

DOI:10.22144/ctu.jvn.2019.131

MÔ HÌNH PSM VÀ CẤU TRÚC, ĐỘ BỀN CỦA CÁC CLUSTER

Phạm Thị Bích Thảo^{1*}, Trần Thị Ngọc Thảo¹ và Nguyễn Thanh Sĩ²

¹Bộ môn Vật lý, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

²Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Phạm Thị Bích Thảo (email: ptbthao@ctu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 11/07/2019

Ngày nhận bài sửa: 12/07/2019

Ngày duyệt đăng: 30/10/2019

Title:

The PSM Model and Structures, Stability of Clusters

Từ khóa:

Au_{20} , $B_{12}H_{12}^{2-}$, borane cluster, lý thuyết DFT, mô hình PSM, vàng clusters

Keywords:

Au_{20} , Borane clusters, $B_{12}H_{12}^{2-}$, DFT calculations, gold clusters, PSM Model

ABSTRACT

In this theoretical study, the structures and energetic properties of several closo-hydroborate dianions $B_nH_n^{2-}$ ($n = 5 - 12$) and gold clusters Au_N ($N = 2 - 20$) are systematically investigated by means of DFT calculations. Global equilibrium geometries are determined or confirmed, and the growth mechanism is then established. Several thermodynamic parameters including atomization energy, heat of formation, ionization potential and electron affinity are also computed to evaluate their stability pattern. Computed results show among investigated species that some specific systems are exceptionally stable with closed-shell electronic structures. Their valence electrons generate magic numbers that can be understood using the phenomenological shell model.

TÓM TẮT

Cấu trúc, cơ chế phát triển và các tính chất về năng lượng của một số closo-hydroborate dianions $B_nH_n^{2-}$ ($n = 5 - 12$) và vàng cluster Au_N ($N = 2 - 20$) được nghiên cứu một cách hệ thống bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT. Cấu trúc cân bằng được xác định hoặc xác nhận, và cơ chế phát triển sau đó được thiết lập. Một số thông số nhiệt động bao gồm năng lượng nguyên tử hóa, nhiệt tạo thành, thế ion hóa và ái electron cũng được tính toán để đánh giá xu hướng ổn định của chúng. Kết quả tính toán cho thấy trong số các cluster được khảo sát một số cluster đặc biệt ổn định với cấu trúc electron vỏ kín. Các electron hóa trị của chúng tạo ra các số kỳ diệu có thể được giải thích dựa vào mô hình PSM.

Trích dẫn: Phạm Thị Bích Thảo, Trần Thị Ngọc Thảo và Nguyễn Thanh Sĩ, 2019. Mô hình PSM và cấu trúc, độ bền của các cluster. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 55(5A): 74-81.

1 GIỚI THIỆU

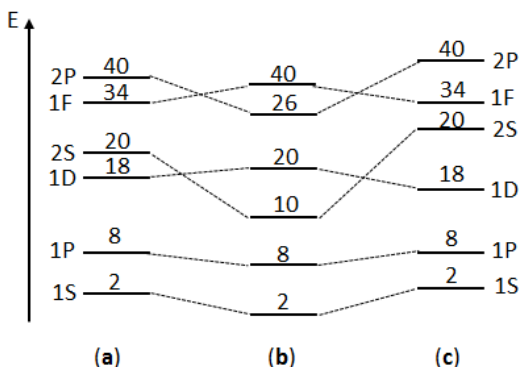
Trong hóa học, cluster được định nghĩa là một tập hợp từ vài đến vài trăm nguyên tử, có kích thước nanometer (nm) hoặc nhỏ hơn. Khái niệm cluster đã được đưa ra vào những năm đầu thập niên 60 của thế kỉ trước khi đề cập đến các hợp chất hai nhân gồm hai nguyên tử kim loại, trong đó mỗi nguyên tử kim loại được bao quanh bởi các phối tử (Cotton, 1964). Một loại cluster khác là các hợp chất đa nhân được cấu tạo từ hai hay nhiều nguyên tử kim loại

liên kết trực tiếp và hình thành những liên kết bền vững mà không có các phối tử.

Cluster là một chủ đề khá nóng trong thời gian gần đây vì những thông tin về cấu trúc nguyên tử và cấu trúc electron của chúng mang tính định hướng cơ bản cho việc tạo ra các vật liệu nano mới được ứng dụng trong công nghệ hiện đại và tương lai. Các cấu trúc với kích thước nano cũng là những vật liệu tiềm năng cho nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực hóa keo, y học, và đặc biệt là trong xúc tác

(Xanthopoulou *et al.*, 2015). Nghiên cứu về cluster là công việc rất thú vị nhưng cũng đầy thử thách. Hiện nay, vẫn chưa có hệ thống các quy tắc có thể giúp ta dự đoán các cấu trúc, độ bền của các cluster cũng như chưa có nhiều thông tin về mối quan hệ phức tạp và tinh vi giữa cấu trúc electron với độ bền và khả năng phản ứng. Nhiều nghiên cứu trước đây cho thấy các tính chất của cluster nhỏ và vừa phụ thuộc mạnh vào kích thước, hình dạng của chúng và hoàn toàn khác biệt so với các nguyên tử và tinh thể kim loại. So với vật liệu khối, cluster có số lượng nguyên tử trên bề mặt nhiều hơn do đó có nhiều đặc tính khác biệt hơn do có hiện tượng cộng hưởng bề mặt.

Nhìn chung, hầu hết những nghiên cứu trước đây về cluster chủ yếu tập trung vào khía cạnh cấu trúc phân tử và liên kết hóa học. Trong khi đó, sự ảnh hưởng của cấu trúc điện tử lên độ bền và các tính chất khác của chúng vẫn chưa được giải thích một cách rõ ràng. Trong nghiên cứu này, trước hết các phép tính DFT sẽ được sử dụng để khảo sát độ bền của một số *closo*-hydroborate dianion $B_nH_n^{2-}$ ($n = 5 - 12$) và vàng cluster Au_N ($N = 2 - 20$). Sau đó, xu hướng ổn định của chúng sẽ được làm sáng tỏ bằng cách áp dụng mô hình PSM (phenomenological shell model).



Hình 1: Năng lượng của các lớp vỏ hóa trị trong cluster dạng cầu theo mô hình PSM: (a) Hệ đồng nhất; (b) Nguyên tử giữa có độ âm điện lớn hơn nguyên tử bên ngoài; (c) Nguyên tử bên ngoài có độ âm điện lớn hơn nguyên tử giữa

Mô hình PSM (Phenomenological Shell Model) được phát triển bởi các nhà vật lý hạt nhân để giải thích hiện tượng ổn định đặc biệt của những hạt nhân có tổng số proton và neutron tương ứng với một số *kì diệu* (magic) nhất định (Mayer and Janssen, 1995). Mô hình này sau đó được áp dụng cho các cluster kim loại kiềm có kích thước nhỏ (Heer *et al.*, 1987) và đã được chứng minh là khá hiệu quả để mô tả xu hướng bền vững và cấu trúc electron của các cluster kim loại (Bouwen *et al.*, 1999). Để xây dựng mô hình PSM, đầu tiên cluster

được xem là có dạng hình cầu. Các electron hóa trị tự do chuyển động trong một trường thế năng được tạo nên bởi các electron bên trong và các hạt nhân; thế năng tương tác giữa các electron được bỏ qua. Thứ tự các mức năng lượng của electron trong cluster theo mô hình PSM được thể hiện trên Hình 1.

2 PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

Tất cả các tính toán được thực hiện bằng chương trình Gaussian 09 (Frisch *et al.*, 2009) trong khuôn khổ lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT (Pierre and Kohn, 1964). Phiếm hàm lai hóa B3LYP cùng với các bộ hàm cơ sở aug-cc-pVTZ được sử dụng để tối ưu hóa hình học cũng như tính toán năng lượng của $B_nH_n^{2-}$. Đối với vàng cluster, những tính toán được thực hiện tại mức lý thuyết BB95/cc-pVTZ-PP. Tần số dao động điều hòa (harmonic vibrational frequencies) cũng được khảo sát nhằm xác định dạng hình học tối ưu tương ứng với cực tiểu địa phương (local minima) hay trạng thái chuyển tiếp trên bề mặt thế năng (potential energy surface) và để hiệu chỉnh các giá trị nhiệt động.

Các tham số nhiệt động như năng lượng phân mảnh E_f và chênh lệch năng lượng bậc hai Δ^2E của *closo*-hydroborate $B_nH_n^{2-}$ được tính dựa vào các công thức:

$$E_f = E(B_{n-1}H_{n-1}^{2-}) + E(BH) - E(B_nH_n^{2-})$$

$$\Delta^2E = [E(B_{n+1}H_{n+1}^{2-}) + E(B_{n-1}H_{n-1}^{2-}) + 2E(B_nH_n^{2-})]$$

Các tham số nhiệt động E_f và Δ^2E của các cluster Au_N được định nghĩa như sau:

$$\Delta^2E = [E(Au_{N+1}) + E(Au_{N-1}) - 2E(Au_N)]$$

$$E_f = E(Au_{N-1}) + E(Au) - E(Au_N)$$

Trong đó $E(X)$ là năng lượng tối ưu của cấu tử X. Giá trị Δ^2E còn có thể được xem là biến thiên năng lượng của quá trình hợp phân cho hai cấu tử lân cận.

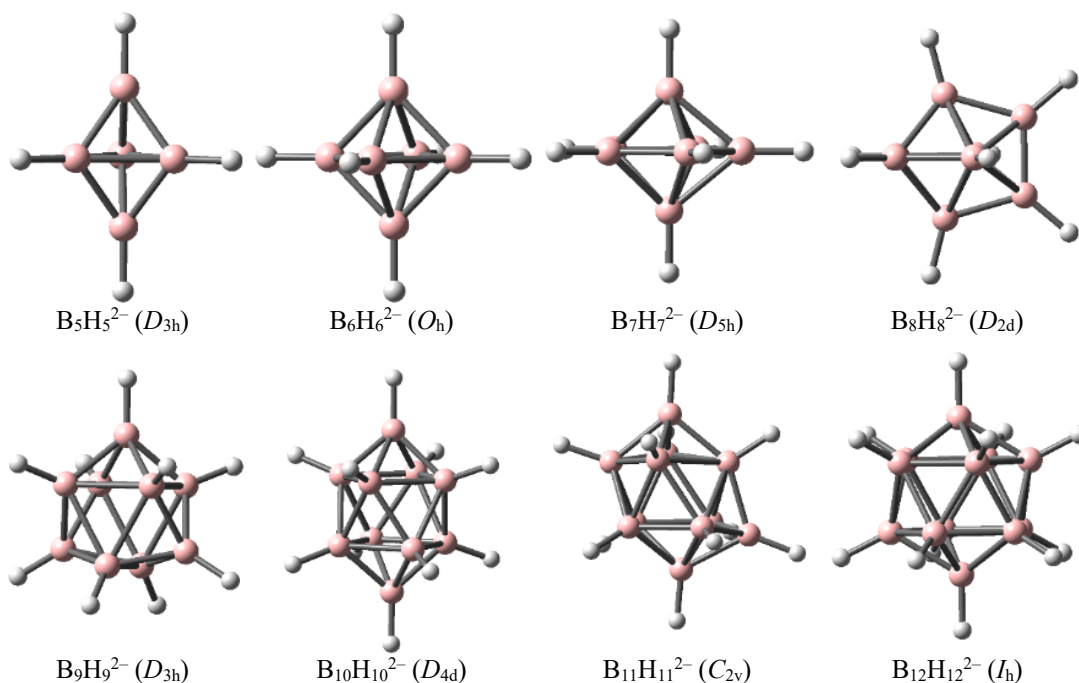
3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Cấu trúc và độ bền của $B_{12}H_{12}^{2-}$

Cấu trúc tối ưu của các borane dianion $B_nH_n^{2-}$ ($n = 5 - 12$) tại mức lý thuyết B3LYP/aug-cc-pVTZ được thể hiện trên Hình 2. Phù hợp với qui tắc Wade-Mingos (Mingos, 1984), các borane cluster $B_nH_n^{2-}$ ($n = 5 - 12$) đều có cấu trúc lồng (*closo*) do sở hữu $(n + 1)$ cặp electron sườn (skeletal electron pairs, SEP). Cấu trúc bền nhất của $B_6H_6^{2-}$ là một bát diện đều (O_h) với độ dài của các liên kết B - B là 1,733 Å, rất gần với giá trị thực nghiệm 1,700 Å (Schaeffer *et al.*, 1965). Một trường hợp đáng lưu ý khác đó là $B_{12}H_{12}^{2-}$. Những quan sát từ thực nghiệm

cho thấy đây là *closo*-borane có tính ổn định cao nhất. Cấu trúc bền nhất của nó là một khối 20 mặt (icosahedron, I_h) với độ dài liên kết B-B là 1,782 Å (B3LYP/aug-cc-pVTZ). Nhìn chung, về mặt cơ chế phát triển cấu trúc có thể thấy cluster $B_nH_n^{2-}$ lớn hơn

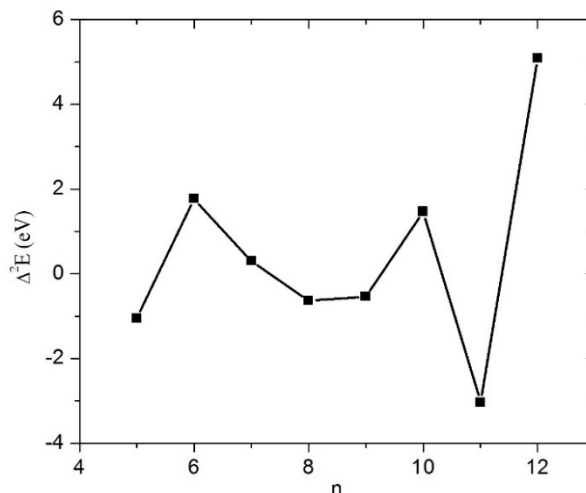
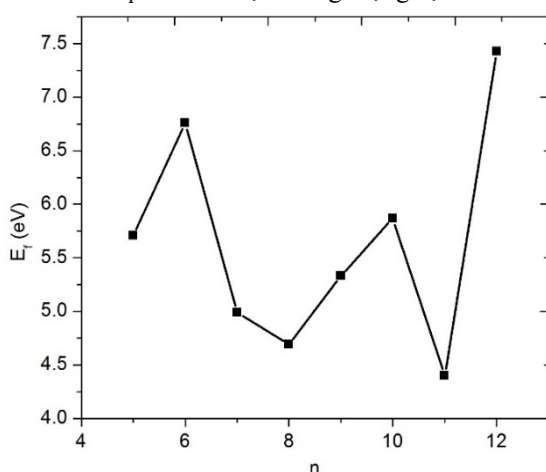
được tạo nên bằng cách gắn thêm một nhóm BH vào dạng bền nhất của cấu tử nhỏ hơn. Ví dụ, gắn thêm một nhóm BH vào vị trí xích đạo của $B_5H_5^{2-}$ dạng lưỡng tháp tam giác sẽ thu được $B_6H_6^{2-}$ cấu trúc bát diện.



Hình 2: Cấu trúc tối ưu của các closo-hydroborate dianion $B_nH_n^{2-}$ ($n = 5 - 12$)

Độ bền của các cluster $B_nH_n^{2-}$ được đánh giá thông qua các tham số nhiệt động như năng lượng phân mảnh E_f và chênh lệch năng lượng bậc hai Δ^2E .

Sự biến thiên của các tham số nhiệt động này theo kích thước cluster được thể hiện trên Hình 3.



Hình 3: Biến thiên năng lượng phân mảnh E_f (trái) và biến thiên chênh lệch năng lượng bậc hai Δ^2E (phải) theo kích thước $B_nH_n^{2-}$ tại mức B3LYP/aug-cc-pVTZ

Như đã đề cập ở trên, cấu trúc tối ưu của cluster $B_nH_n^{2-}$ tại một kích thước xác định là kết quả của quá trình gắn thêm nhóm BH vào hệ nhỏ hơn. Do đó, năng lượng sinh ra trong này có thể được xem là năng lượng kết hợp (embedding energy – EE).

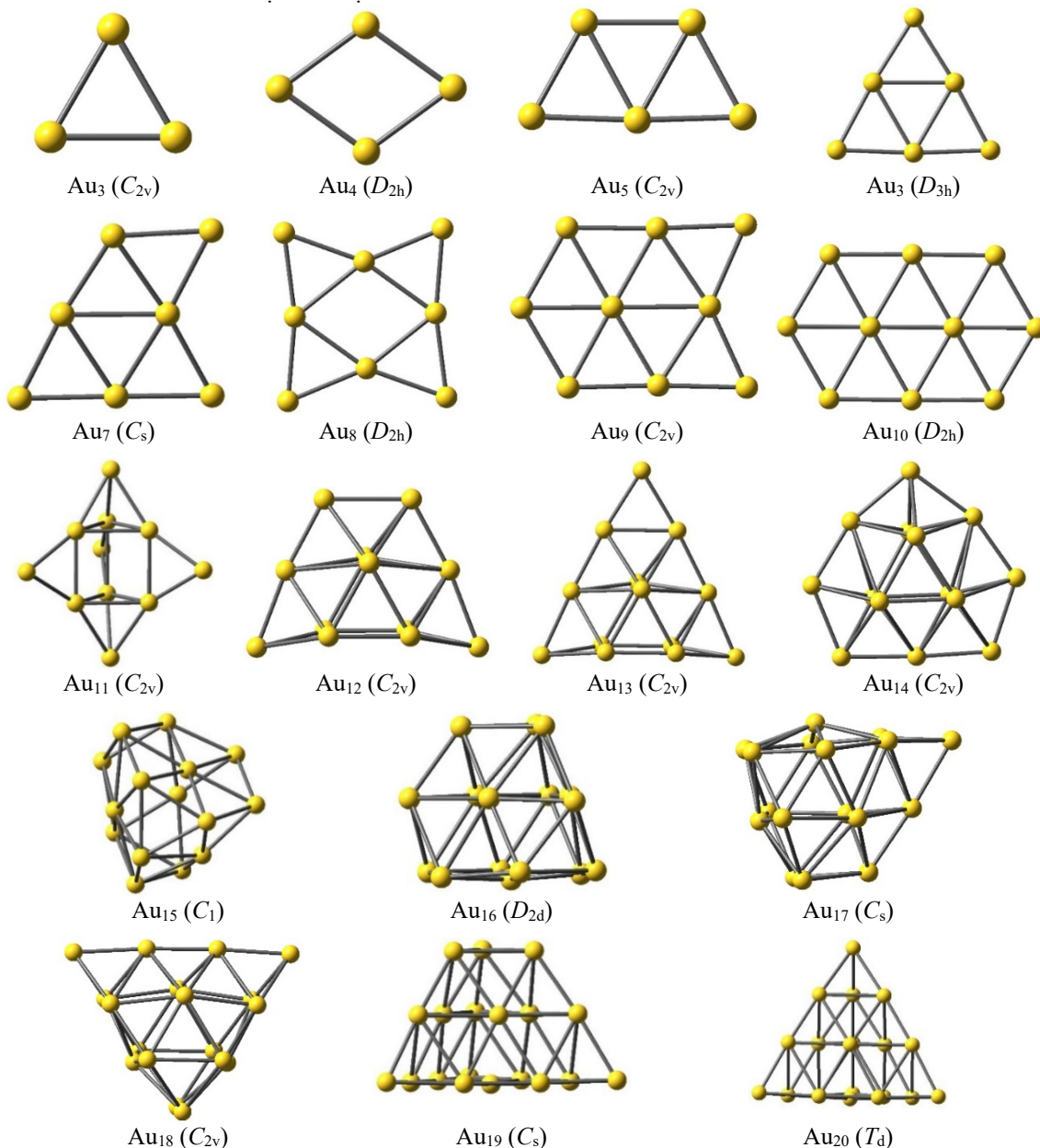
Thông số này còn có thể được xem là năng lượng tách hay năng lượng phân mảnh thứ nhất (one-step fragmentation energy – E_f), là năng lượng cần cung cấp để tách nhóm BH ra khỏi $B_nH_n^{2-}$ thành $B_{n-1}H_{n-1}^{2-}$. Hình 3 cho thấy trong các *closo*-borane được

khảo sát, $B_6H_6^{2-}$ và $B_{12}H_{12}^{2-}$ được đặc trưng bởi các giá trị E_f lớn nhất. Giá trị E_f của $B_6H_6^{2-}$ là $B_{12}H_{12}^{2-}$ lần lượt là 6,76 và 7,43 eV so với các giá trị tương ứng 5,71 và 4,40 eV của $B_5H_5^{2-}$ và $B_{11}H_{11}^{2-}$. Điều này cho thấy khả năng phân ly nhóm BH của $B_6H_6^{2-}$ và $B_{12}H_{12}^{2-}$ là kém nhất. Ngược lại, $B_{11}H_{11}^{2-}$ là hệ kém ổn định nhất, với giá trị E_f nhỏ nhất.

Chênh lệch năng lượng bậc hai là một chỉ số quan trọng, thường được sử dụng để đánh giá độ bền tương đối của các boron cluster (Jia *et al.*, 2013, Mai *et al.*, 2016). Đặc biệt, các đỉnh trên đồ thị của Δ^2E theo kích thước cluster được xác định là có mối

tương quan với phổ khối thực nghiệm (Baletto and Ferrando, 2005). Như minh họa trên Hình 3, các borane cluster ứng với $n = 6, 10$ và 12 có giá trị Δ^2E đặc biệt cao so với các cluster lân cận, chứng tỏ những hệ này ổn định hơn những cluster xung quanh. Kết quả hoàn toàn phù hợp với những phân tích dựa trên năng lượng phân ly nhóm BH E_f . Ngược lại các cluster với $n = 5, 8$ và 11 có chênh lệch năng lượng bậc hai (Δ^2E) rất thấp so với các cluster lân cận và $B_{11}H_{11}^{2-}$ là anion kém ổn định nhất.

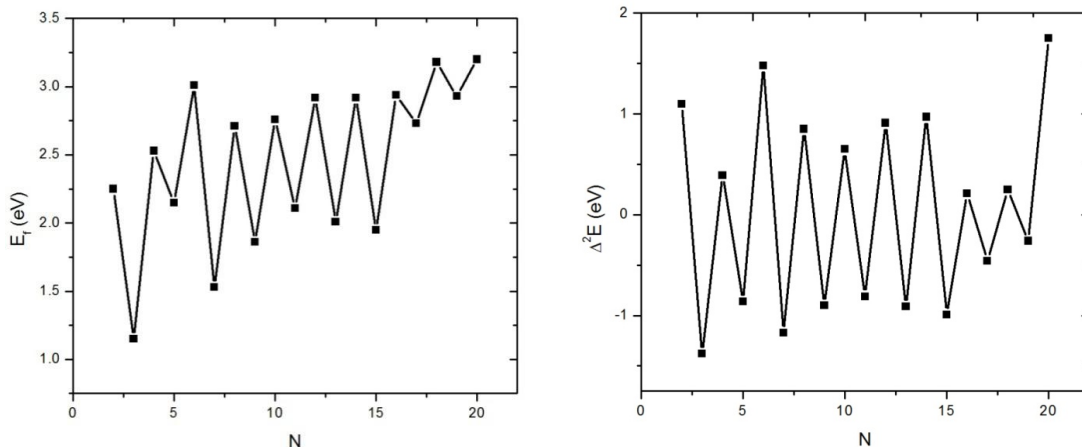
3.2 Cấu trúc và độ bền của Au_n



Hình 4: Cấu trúc tối ưu của các cluster Au_N ($N = 3 - 20$)

Cấu trúc tối ưu của các cluster Au_N ($N = 3 - 20$) tính tại mức lý thuyết BB95/cc-pVDZ-PP được thể hiện trên Hình 4. Nhìn chung, tất cả các cluster trung hòa Au_N đều xu hướng thể hiện trạng thái spin thấp ở trạng thái cơ bản. Trạng thái electron cơ bản là singlet đối với cluster có số electron chẵn (N chẵn) và doublet đối với cluster có số electron lẻ (N lẻ). Về mặt cơ chế phát triển cấu trúc, các cluster với $N = 2 - 10$ có xu hướng tồn tại dưới dạng phẳng 2D; sự chuyển đổi từ cấu trúc 2D sang 3D bắt đầu xảy ra

tại Au_{11} . Cluster Au_{16} được dự đoán là một khối Frank-Kasper bị biến dạng nhẹ (từ T_d xuống D_{2d}) do ảnh hưởng của hiệu ứng Jahn-Teller. Cấu trúc tối ưu của các cluster Au_N với $N = 17 - 20$ được xây dựng từ khối Frank-Kasper Au_{16} 16 đỉnh bằng cách gắn thêm 1 - 4 nguyên tử vàng. Dạng tứ diện và kim tự tháp bị cắt ngọn cũng đã được xác định một cách chắc chắn là những cấu trúc tối ưu của Au_{20} và Au_{19} , dựa trên các tính toán DFT và phổ hồng ngoại xa (Gruene *et al.*, 2008).



Hình 5: Biến thiên năng lượng phân mảnh E_f (trái) và biến thiên chênh lệch năng lượng bậc hai $\Delta^2 E$ (phải) theo kích thước Au_N tại mức BB95/cc-pVDZ-PP

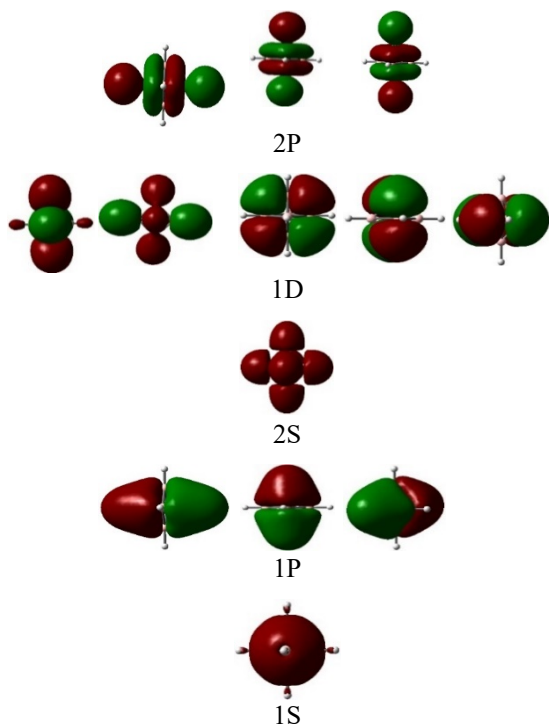
Tương tự như borane cluster, độ bền của các cluster Au_N cũng được đánh giá thông qua các tham số nhiệt động là năng lượng phân mảnh E_f và chênh lệch năng lượng bậc hai $\Delta^2 E$. Năng lượng phân mảnh E_f trong trường này chính là năng lượng cần cung cấp để tách một nguyên tử Au ra khỏi Au_N thành Au_{N-1} . Hình 5 cho thấy các cluster với N chẵn có giá trị E_f cao hơn các cluster với N lẻ. Điều này có nghĩa là tương tác giữa các nguyên tử Au trong cluster với N chẵn mạnh hơn N lẻ. Nói cách khác, các cluster với N chẵn bền hơn cluster với N lẻ. Trong nhóm các cluster được khảo sát thì Au_6 và Au_{20} có giá trị E_f cao bất thường nên được dự đoán là đặc biệt bền. Giống như năng lượng tách một nguyên tử, chênh lệch năng lượng bậc hai của các cluster Au_N (Hình 5) cũng biến thiên theo qui luật chẵn lẻ. Theo đó, Au_6 và Au_{20} là những hệ có giá trị $\Delta^2 E$ lớn nhất (1,48 và 1,75 eV). Ngược lại, Au_3 là hệ kém bền nhất với giá trị $\Delta^2 E$ âm nhất (-1,38 eV).

Tóm lại, các giá trị E_f và $\Delta^2 E$ của Au_N biến thiên theo qui luật chẵn lẻ. Cluster với số nguyên tử chẵn thường bền hơn cluster với số nguyên tử lẻ. Năng lượng tách một nguyên tử cũng như chênh lệch năng lượng bậc hai của Au_6 và Au_{20} cao bất thường nên trong số các cluster được khảo sát thì những hệ này được dự đoán là đặc biệt bền. Ngược lại, các cluster

Au_3 và Au_7 được dự đoán là cực kỳ rất kém ổn định.

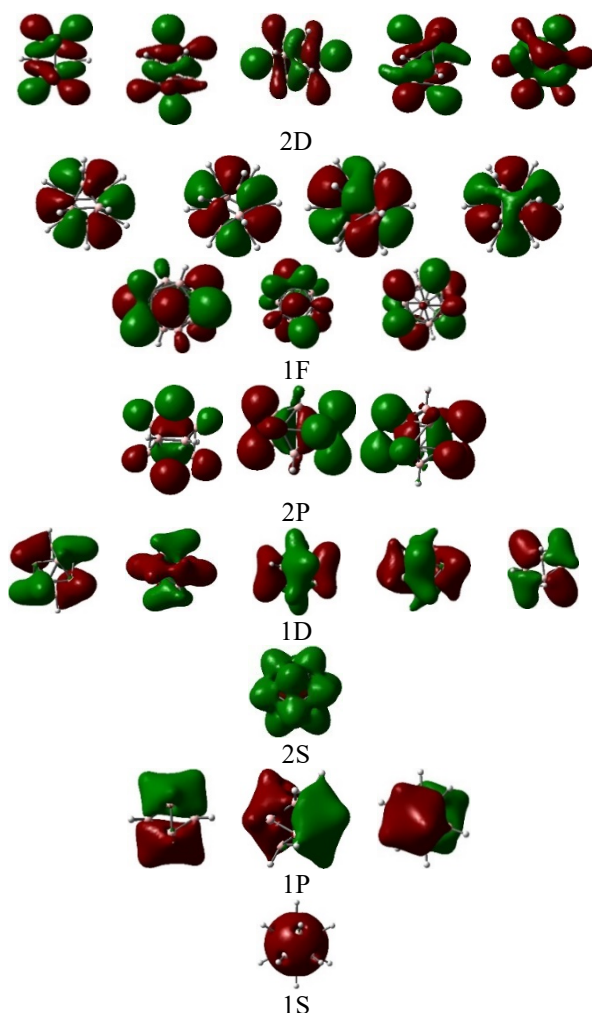
3.3 Mô hình PSM

Những phân tích ở trên cho thấy một số cluster đặc biệt bền vững. Trong các closo-borane được khảo sát, $B_6H_6^{2-}$ và $B_{12}H_{12}^{2-}$ có độ bền nhiệt động so với các cấu tử bên cạnh. Những hệ này không những tạo nên những cấu trúc có tính đối xứng cao mà còn sở hữu những cấu hình electron vô đóng. Sau đây, chúng ta sẽ xem xét cấu trúc electron của chúng theo mô hình PSM. Trong $B_6H_6^{2-}$, tổng số electron linh động là 26 (một electron từ mỗi nguyên tử H, 3 electron từ mỗi nguyên tử B và thêm 2 điện tích âm). Cluster có cấu trúc bát diện đều nên được xem như có dạng cầu. Theo mô hình PSM, 26 electron hóa trị tương ứng với một cấu hình bão hòa. Trật tự năng lượng của orbital hóa trị trên Hình 6 rõ ràng cho thấy $B_6H_6^{2-}$ có 26 electron linh động với cấu hình bão hòa $1S^2/1P^6/2S^2/1D^{10}/2P^6$. Ba orbital năng lượng cao (HOMO) là suy biến, có bản chất của phân lớp P, trong khi orbital thấp hơn thực sự mang bản chất D. Một cách chính xác hơn, trong trường bát diện O_h , 5 orbital D bị tách thành 2 mức năng lượng T_{2g} và E_g . Độ bền nhiệt động cao của $B_6H_6^{2-}$ như vậy xuất phát từ cấu trúc electron vô đóng của nó, với 26 electron hóa trị điền đầy vào 13 MO.



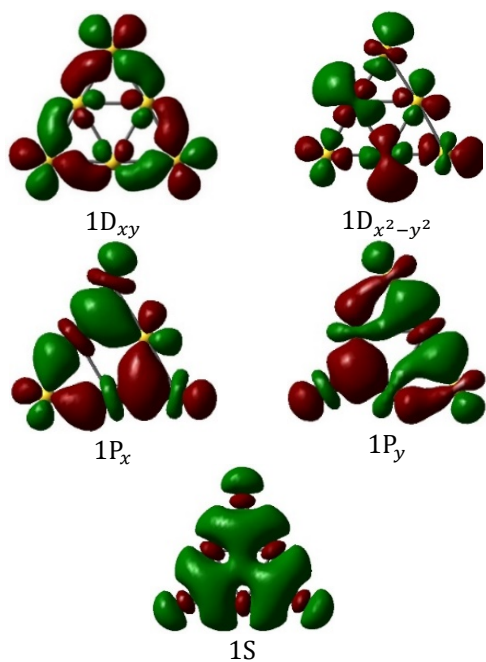
Hình 6: Hình dạng của các orbital hóa trị trong anion $B_6H_6^{2-}$

Đối với $B_{12}H_{12}^{2-}$, tổng số electron linh động là 50. Cấu trúc bền nhất của $B_{12}H_{12}^{2-}$ là một khối 20 mặt (icosahedron) nên cũng được xem như cluster có dạng hình cầu. Trật tự năng lượng của các orbital trên Hình 7 rõ ràng cho thấy 50 electron linh động trong $B_{12}H_{12}^{2-}$ với tương ứng với cấu hình electron bô hòa $1S^2/1P^6/2S^2/1D^{10}/2P^6/1F^{14}/2D^{10}$. Các orbital bị chiếm cao nhất (HOMO) là suy biến bậc năm, có bản chất của phân lớp D. Trong khi đó, các orbital thấp hơn thuộc lớp vỏ F. Tuy nhiên, cần lưu ý trong trường I_h , 7 orbital F bị tách thành 2 mức năng lượng (trạng thái) T_{1u} và G_u . Tương tự như $B_6H_6^{2-}$, độ bền nhiệt động cao của $B_{12}H_{12}^{2-}$ xuất phát từ cấu trúc electron vỏ đóng của nó, với 50 electron hóa trị điền đầy vào 25 MO.



Hình 7: Hình dạng của các orbital hóa trị trong anion $B_{12}H_{12}^{2-}$

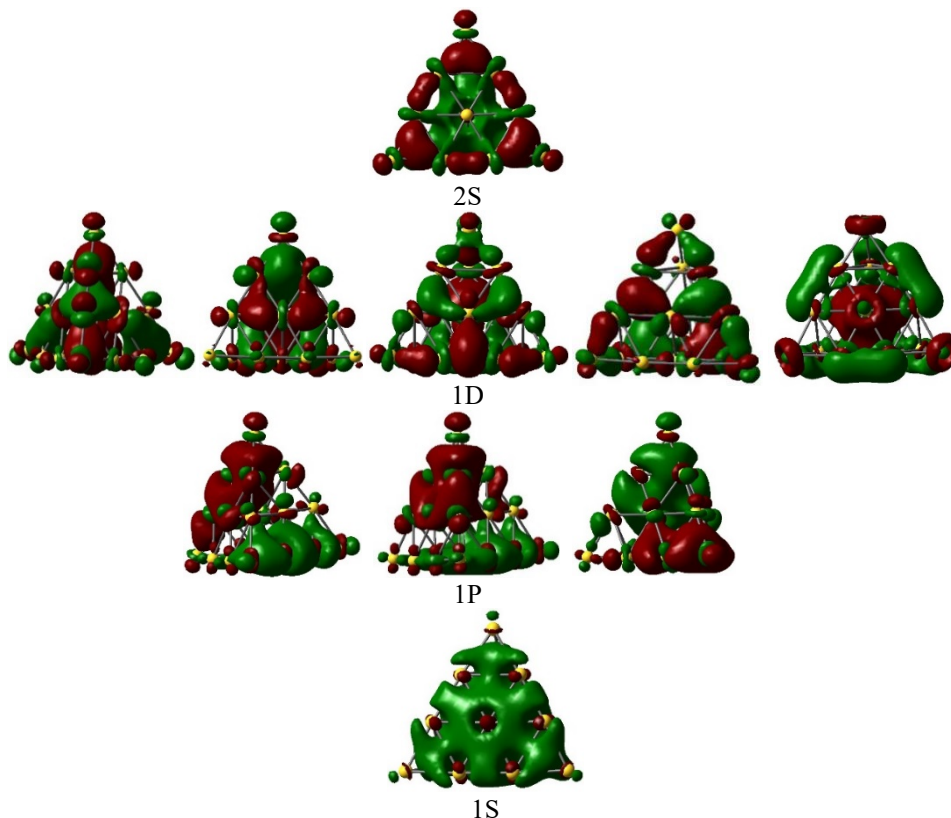
Mô hình PSM cũng có thể áp dụng cho các cluster vàng. Dạng bền nhất của Au_6 là một tam giác đều (đối xứng D_{3h}) như minh họa trên Hình 2. Trong Au_6 , số electron linh động là 6 (mỗi nguyên tử vàng đóng góp một electron từ orbital 6s). Cấu trúc của cluster có dạng phẳng nên theo mô hình PSM nó sẽ có cấu trúc electron là $1S^2 \{1P_x^2 1P_y^2\}$.



Hình 8: Các orbital hóa trị trong Au₆. Sáu electron hóa trị chiếm 3 orbital 1S, 1P_x, 1P_y

Trật tự năng lượng của các orbital hóa trị trên Hình 8 rõ ràng cho thấy cluster Au₆ với 6 electron linh động có cấu trúc electron là $1S^2 \{1P_x^2 1P_y^2\}$. Hai orbital bị chiếm cao nhất (HOMO) là những orbital suy biến và có bản chất P, trong khi đó HOMO-1 chính là một orbital kiểu S (đối xứng hoàn toàn). Orbital không bị chiếm thấp nhất (LUMO) cũng là những orbital suy biến nhưng có bản chất D. Độ bền cao của Au₆ như vậy có thể được giải thích là do nó có cấu trúc electron bão hòa với 6 electron hóa trị phân bố vào 3 orbital.

Tiếp theo, chúng ta xét cấu trúc electron của Au₂₀. Cluster này cũng đặc biệt bền so với các cluster bệnh. Dạng bền nhất của nó là một tetrahedron (kim tự tháp, đối xứng T_d). Với cluster có dạng gần như hình cầu và 20 electron hóa trị, nó cũng tương ứng với một cấu trúc electron bão hòa. Thật vậy, Hình 9 cho thấy Au₂₀ có một cấu trúc electron bền vững $1S^2/1P^6/1D^{10}/2S^2$. Điều này giải thích cho tính đối xứng cao và độ bền đặc biệt của nó.



Hình 9: Cấu trúc electron của Au₂₀ với cấu hình vỏ đóng $1S^2/1P^6/1D^{10}/2S^2$

4 KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, lý thuyết phiếm hàm mật độ được sử dụng để khảo sát cấu trúc và độ bền của

một số *closo*-hydroborate dianion B_nH_n²⁻ (n = 5 – 12) và vàng cluster Au_N (N = 2 – 20). Độ ổn định đặc biệt của một số cluster sau đó được giải thích thông qua mô hình PSM. Nhìn chung, các anion

$B_nH_n^{2-}$ ưa thích cấu trúc dạng lồng khép kín được tạo nên từ các tam giác B_3 . Cấu trúc tối ưu của chúng tại một kích thước xác định là kết quả của quá trình gắn thêm nhóm BH vào dạng bền nhất của hệ nhỏ hơn. Những phân tích dựa trên các tham số nhiệt động như năng lượng phân ly nhóm BH, chênh lệch năng lượng bậc hai và chênh lệch HOMO-LUMO cho thấy trong các cluster được khảo sát $B_6H_6^{2-}$ và $B_{12}H_{12}^{2-}$ là những hệ đặc biệt bền. Những phân tích tương tự cho các cluster Au_N cho thấy Au_6 và Au_{20} là những hệ đặc biệt bền. Hiện tượng này có thể dễ dàng giải thích bằng mô hình PSM. Anion $B_6H_6^{2-}$ với 26 electron linh động có cấu trúc bát diện đều (O_h) và cấu hình electron bão hòa $1S^2/1P^6/2S^2/1D^{10}/2P^6$. Theo mô hình PSM, khối 20 mặt $B_{12}H_{12}^{2-}$ (50 electron hóa trị) cũng có cấu trúc vỏ đóng $1S^2/1P^6/2S^2/1D^{10}/2P^6/1F^{14}/2D^{10}$. Tương tự, Au_6 và Au_{20} cũng có cấu trúc electron bền vững ứng với các số kỳ diệu là 6 và 20. Vì vậy, những hệ này có cấu trúc đối xứng cao và đặc biệt ổn định so với các cluster được khảo sát.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn trung tâm tính toán Đại học Jackson States, Hoa Kỳ đã cho phép sử dụng sức máy để thực hiện những tính toán trong nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Baletto, F., and Ferrando, R., 2005. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Reviews of Modern Physics*. 77: 371-423.

Bouwen, W., Vanhoutte, F., Despa, F., Bouckaert, S., Neukermans, S., Kuhn, L. T., Weidele, H., P. Lievens, P., and Silverans, R. E. W., 1999. Stability Effects of $Au_nX_m^+$ ($X=Cu, Al, Y, In$) clusters. *Chemical Physics Letters*. 314: 227-233.

Cotton, F. A., 1964. Metal atom clusters in oxide systems. *Inorganic Chemistry*. 3(9): 1217-1220.

Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H. B., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., and Petersson, G. E., 2009. *Gaussian 09*: Gaussian, Inc. Wallingford, CT.

Gruene, P., Rayner, D. M., Redlich, B., van der Meer, A. F. G., Lyon, J. T., Meijer, G., and Fielicke, A., 2008. Structures of neutral Au_7 , Au_{19} , and Au_{20} clusters in the gas phase. *Science*. 321: 674-676.

Heer, W. A. D., Knight, W. D., Chou, M. Y., and Cohen, M. L., 1987. Electronic shell structure and metal clusters. *Solid State Physics*. 40: 93-181.

Jia, J. F., Ma, L. J., Wang, J. F., and Wu, H. S., 2013. Structures and stabilities of ScB_n ($n = 1-12$) clusters: an *ab initio* investigation. *Journal of Molecular Modeling*. 19: 3255-3261.

Mai, D. T. T., Long, D. V., Tai, T. B., and Tho, N. M., 2016. Electronic structure and thermochemical parameters of the silicon-doped boron clusters B_nSi , with $n = 8-14$, and their anions. *The Journal of Physical Chemistry A*. 120: 3623-3633.

Mayer, M. G., and Janssen, H., 1995. Elementary theory of nuclear structure, John Wiley and Sons. New York, 291 pages.

Mingos, D. M. P., 1984. Polyhedral skeletal electron pair approach. *Accounts of Chemical Research*. 17: 311-319.

Pierre, H., and Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*. 136: 864-871.

Schaeffer, R., Johnson, Q., and Smith, G. S., 1965. The crystal and molecular structure of tetramethylammonium hexahydrohexaborate. *Inorganic Chemistry*. 4: 917-918.

Xanthopoulou, G. G., Novikov, V. A., Knysh, Y. A., and Amosov, A. P., 2015. Nanocatalysts for low-temperature oxidation of CO: Review. *The European Physical Journal D*. 17(1): 17-32.