



DOI:10.22144/jvn.2017.062

# KHẢO SÁT SỰ DỊCH CHUYỂN CẤU TRÚC TỪ 2D SANG 3D, SO SÁNH ĐỘ BỀN CỦA CÁC CLUSTER VÀNG Au<sub>N</sub> (N = 2 - 14) BẰNG LÝ THUYẾT PHIỀM HÀM MẬT ĐỘ

Phạm Vũ Nhật

Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

**Thông tin chung:**

Ngày nhận bài: 16/12/2016

Ngày nhận bài sửa: 24/03/2017

Ngày duyệt đăng: 27/06/2017

**Title:**

A DFT investigation on structural transition from planarity to non-planarity and the thermodynamic stability of small gold clusters Au<sub>n</sub> (n = 2 - 14)

**Từ khóa:**

Chênh lệch năng lượng bậc hai, lý thuyết phiếm hàm mật độ, năng lượng nguyên tử hóa, năng lượng phân mảnh, sự dịch chuyển 2D-3D, vàng cluster

**Keywords:**

2D-3D transition, atomization energies, second-order energy difference, density functional theory, fragmentation energies, gold clusters

**ABSTRACT**

The structures, growth pattern and energetic properties of clusters Au<sub>n</sub> in the range of n = 2 - 14 are systematically investigated using the meta-GGA BB95 functional in conjunction with the consistent-correlation pseudopotential cc-pVDZ-PP basis set. In general, even-electron systems prefer a singlet ground state, while odd-electron species prefer a doublet state. Concerning the growth pattern, small clusters (n = 2 - 10) are found to favor the 2D planar structures, and a 2D-3D structural transition may occur at Au<sub>11</sub>. The computed results also show that there exist extreme odd - even oscillations in binding energies (BE), fragmentation energies (E<sub>f</sub>), and second-order energy difference (Δ<sup>2</sup>E); clusters with an even number of atoms are predicted to be more stable than the odd-numbered counterparts.

**TÓM TẮT**

Cấu trúc, cơ chế phát triển và các tính chất về năng lượng của các cluster Au<sub>n</sub> (n = 2 - 14) được nghiên cứu một cách hệ thống bằng phiếm hàm meta-GGA BB95 kết hợp với bộ hàm cơ sở phù hợp-tương quan thế năng giả cc-pVDZ-PP. Nhìn chung, trạng thái electron cơ bản là singlet đối với cluster có số electron chẵn và doublet đối với cluster có số electron 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 (phẳng) sang 3D (ba chiều) bắt đầu xảy ra tại Au<sub>11</sub>. Kết quả tính toán còn cho thấy năng lượng nguyên tử hóa, năng lượng tách một nguyên tử và chênh lệch năng lượng bậc hai biến thiên theo qui luật chẵn lẻ; các hệ với n chẵn bền hơn các hệ với n lẻ.

Trích dẫn: Phạm Vũ Nhật, 2017. Khảo sát sự dịch chuyển cấu trúc từ 2D sang 3D, so sánh độ bền của các cluster vàng Au<sub>N</sub> (n = 2 - 14) bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 50a: 21-28.

**1 GIỚI THIỆU**

Trái ngược với tính trơ đặc biệt ở dạng khối, ở cấu trúc nano hoặc khi được phân tán mịn trên bề mặt các oxide, vàng thể hiện hoạt tính xúc tác rất mạnh đối với nhiều phản ứng trong pha khí như oxy hóa CO, epoxy hóa propylene, khử NO, chuyển hóa khí hơi nước và tổng hợp methanol (Valden *et al.*, 1998). Ngoài ra, cluster vàng là vật

liệu rất tiềm năng cho các thiết bị với kích thước nanometer (Schwerdtfeger, 2003). Nhờ khả năng tương thích sinh học tốt, dễ tổng hợp, và có ái lực lớn với nhiều hệ sinh học khác nhau, các hạt vàng nano rất được ưa thích trong việc phát triển các thiết bị dò tiềm và cảm ứng sinh hóa (Riboh *et al.*, 2003). Có thể nói rằng vàng cluster là một trong những cluster kim loại chuyển tiếp đặc trưng nhất,

cả về mặt lý thuyết lẫn thực nghiệm (Pyykkö, 2004).

Các nghiên cứu gần đây đã đưa ra một trong những phát hiện thú vị nhất đó là cluster vàng tinh khiết có khuynh hướng thể hiện cấu trúc phẳng khi kích thước nhỏ. Sự ưa thích cấu trúc phẳng 2D của cluster vàng được giải thích là do ảnh hưởng của hiệu ứng tương đối tính mạnh của vàng (Assadollahzadeh et al., 2009). Ví dụ, trong khi các anion Cu<sup>7-</sup> và Ag<sup>7-</sup> ở trạng thái cơ bản có cấu trúc 3D, dạng phẳng 2D của anion Au<sup>7-</sup> bền hơn đồng phân 3D đến 0,5 eV (Häkkinen et al., 2002). Tuy nhiên, sự thay đổi cấu trúc từ phẳng sang ba chiều vẫn còn là vấn đề gây tranh cãi.

Nghiên cứu trên các cluster vàng chứa 2 – 10 nguyên tử (Häkkinen et al., 2002) bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) cho thấy sự chuyển đổi từ dạng phẳng 2D sang dạng 3D đối với các cluster trung hòa xảy ra tại n = 7. Tuy nhiên, Furche et al. (2002) cho rằng sự chuyển đổi 2D–3D có thể diễn ra tại n = 12. Li et al. (2007) cũng xác nhận sự dịch chuyển 2D–3D trong cluster vàng trung hòa bắt đầu tại Au<sub>12</sub>. Trong khi đó, những nghiên cứu của Zhao et al. (2003) cho thấy các cấu trúc lồng 3D bắt đầu xuất hiện trong khoảng n = 10 – 14. Xiao và Wang (2004) thì cho rằng quá trình chuyển đổi cơ cấu 2D–3D xảy ra tại Au<sub>15</sub>. Ngược lại, một nghiên cứu khác (Walker, 2005) dự đoán rằng sự dịch chuyển từ 2D sang 3D bắt đầu diễn ra tại Au<sub>11</sub>. Gần đây, nghiên cứu của Zanti và Peeters (2013) với phiếm hàm lai hóa B3LYP ghi nhận sự thay đổi từ cấu trúc 2D sang 3D bắt đầu tại n = 10. Trước đó, những khảo sát của Assadollahzadeh và Schwerdtfeger (2009) cũng cho kết quả tương tự.

Như vậy, mặc dù có rất nhiều nghiên cứu về cấu trúc của cluster vàng đã được công bố nhưng nhìn chung vẫn chưa có sự đồng thuận về điểm dịch chuyển (*turnover point*) từ cấu trúc phẳng sang cấu trúc ba chiều. Các số liệu thực nghiệm

được công bố một cách hạn chế cũng góp phần làm cho những tranh cãi về cấu trúc của các cluster vàng chưa kết thúc. Trong bối cảnh đó, một nghiên cứu lý thuyết mang tính hệ thống được thực hiện nhằm đưa ra thêm một mốc quan trọng của sự chuyển đổi từ 2D sang 3D cho các cluster trung hòa. Ngoài ra, độ bền tương đối của các cluster cũng được phân tích chi tiết dựa vào các giá trị nhiệt động như năng lượng nguyên tử hóa, sự chênh lệch năng lượng bậc hai và năng lượng phân mảnh một bước.

## 2 PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

Trong nghiên cứu này, các tính toán mô phỏng chủ yếu được thực hiện bằng cách sử dụng phần mềm Gaussian 09 trong khuôn khổ lý thuyết phiếm hàm mật độ (density functional theory – DFT). Phiếm hàm meta-GGA BB95 cùng với bộ hàm cơ sở phù hợp-tương quan cc-pVDZ-PP được sử dụng để tối ưu hóa hình học cũng như tính toán năng lượng. Bộ cơ sở cc-pVDZ-PP đã được kết hợp hiệu ứng tương đối tính (relativistic effects), một tính chất đặc biệt quan trọng đối với kim loại vàng. Bộ cơ sở cc-pVDZ-PP được sử dụng vì có thời gian tính toán nhanh và cho kết quả khá chính xác đối với các nguyên tố nhóm 11 (Peterson et al., 2005).

Các phiếm hàm GGA như BP86, BPW91 nhìn chung là đáng tin cậy hơn các phiếm hàm lai hóa như B3LYP trong việc mô tả liên kết của các kim loại chuyển tiếp (Cramer et al., 2009). Tuy nhiên, việc sử dụng các phiếm hàm GGA cổ điển để khảo sát tương tác Au – Au trong các cluster vàng vẫn là một vấn đề gây tranh cãi vì các phiếm hàm này có xu hướng thiên vị các cấu trúc phẳng (2D) hơn ba chiều (3D) (Johansson et al., 2008). Vì vậy, để đánh giá sự chính xác của các phương pháp tính toán, trước hết, một loạt phiếm hàm như BPW91, BB95, BP86, PW91, B3P86 và B3LYP được sử dụng để thực hiện các phép tính chuẩn cho dimer Au<sub>2</sub>.

**Bảng 1: Kết quả lý thuyết và thực nghiệm cho độ dài liên kết R<sub>e</sub> (Å), năng lượng phân ly D<sub>e</sub> (eV), năng lượng ion hóa IE (eV), ái lực electron EA (eV) và tần số dao động ω<sub>e</sub> (cm<sup>-1</sup>) của Au<sub>2</sub>**

Phương pháp	R <sub>e</sub>	D <sub>e</sub>	IE	EA	ω <sub>e</sub>
BPW91	2,52	2,18	9,34	1,91	172
BB95	2,51	2,29	9,33	1,80	172
BP86	2,52	2,27	9,53	2,08	173
PW91	2,52	2,31	9,44	1,97	173
B3P86	2,51	2,11	9,83	2,39	177
B3LYP	2,50	1,96	9,28	1,89	166
Thực nghiệm	2,47 <sup>a</sup>	2,29 <sup>a</sup> (± 0,02)	9,20 <sup>a</sup> (± 0,21)	1,92 <sup>b</sup>	191 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Theo Morse (1986); <sup>b</sup>Theo Häkkinen et al. (2003)

Kết quả thu được (Bảng 1) cho thấy khoảng cách Au–Au được dự đoán bởi các phiếm hàm đều

lớn hơn giá trị thực nghiệm (2,47 Å). Sai lệch so với kết quả thực nghiệm là từ 0,03 (B3LYP) đến

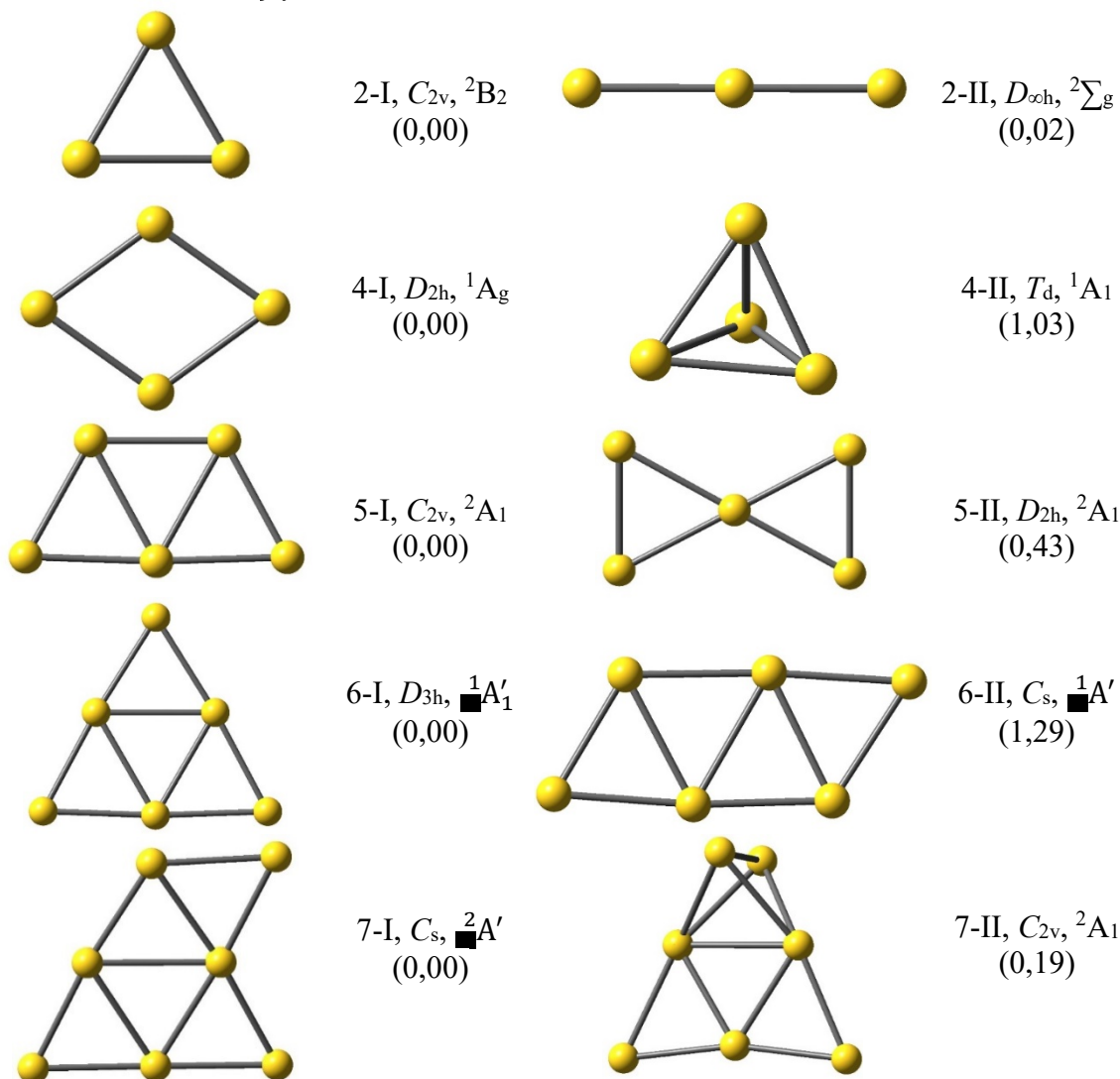
0,05 Å (BP86, PW91). Giá trị  $D_e$  tính bằng các phiếm hàm B3LYP, B3P86 và BPW91 nhỏ hơn giá trị thực nghiệm khá nhiều (từ 0,11 – 0,33 eV), nhưng phiếm hàm BP86, PW91 và BB95 cho kết quả phù hợp rất tốt với thực nghiệm. Phiếm hàm BB95 cũng cho kết quả đáng tin cậy hơn đối với các giá trị thực nghiệm IE và EA. Trên cơ sở phù hợp giữa số liệu thực nghiệm và kết quả tính toán cho  $Au_2$  phiếm hàm meta-GGA BB95 được lựa chọn để thực hiện các phép tính trong nghiên cứu này.

### 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1 Cấu trúc tối ưu của $Au_n$ (n = 3 – 14)

Ở trạng thái cơ bản, nguyên tử Au có cấu hình

electron hóa trị  $5d^{10}6s^1$  với một electron độc thân nên liên kết hóa học Au – Au được hình thành chủ yếu bởi sự tương tác của hai electron 6s. Các dimer  $Au_2$  được coi là đơn vị cơ bản dẫn đến sự hình thành các cluster có kích thước lớn hơn. Cấu trúc và sự ổn định tương đối của các cluster với n chẵn, cấu hình electron vô đóng, có thể được giải thích bằng cách tổ hợp các tiểu đơn vị  $Au_2$ . Còn cấu trúc và sự ổn định của các cluster với n lẻ, cấu hình electron vô mở, có thể được mô tả bởi sự neo đầu của một nguyên tử vàng trên cụm vô đóng trước đó, mặc dù sự hiện diện của một electron lẻ thêm vào sẽ gây nên một số thay đổi nhỏ. Cấu trúc, đối xứng và trạng thái electron của các cluster  $Au_n$  (n = 2 – 14) được minh họa trên các Hình 1 – 3.



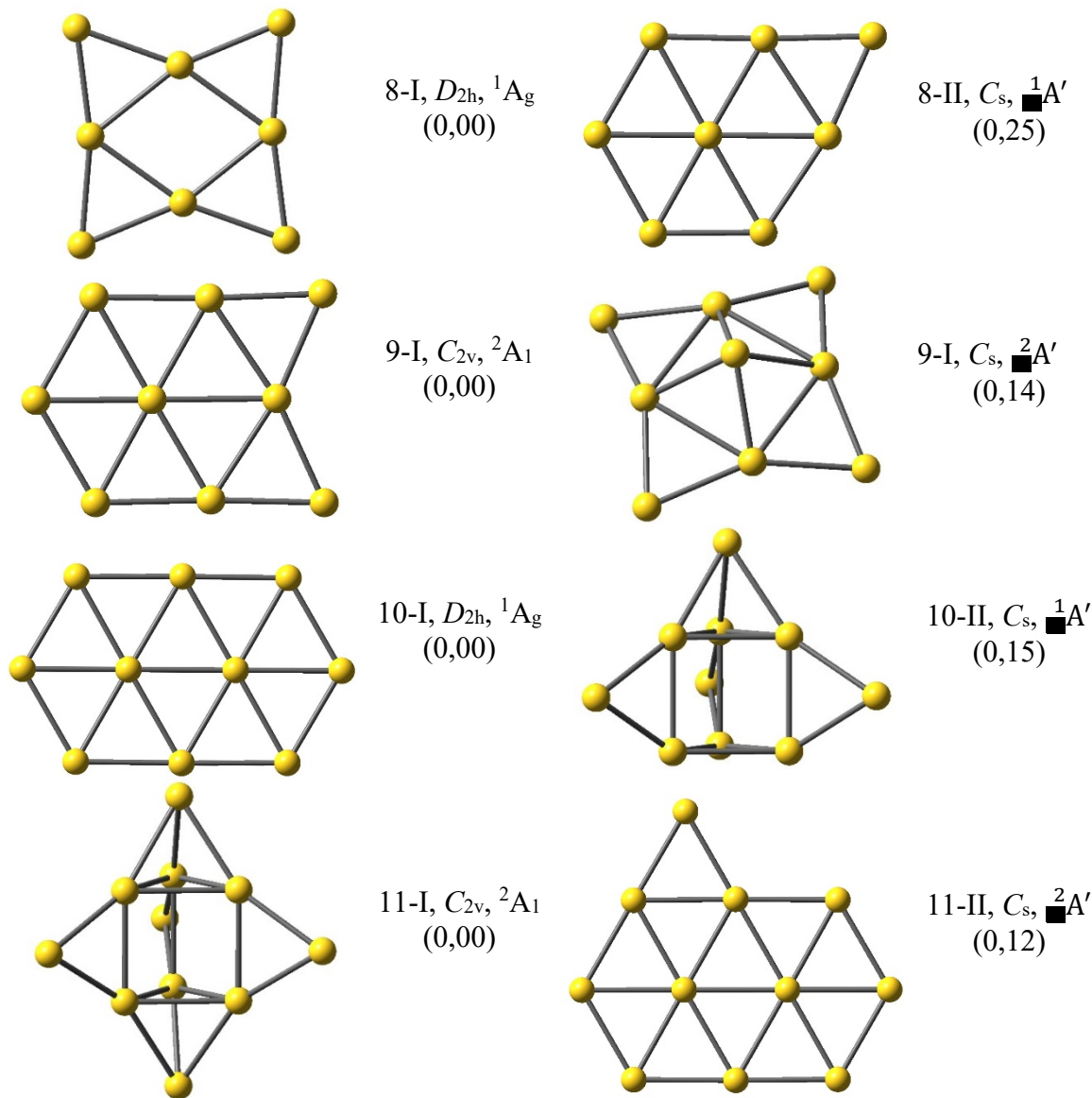
**Hình 1: Cấu trúc, đối xứng và trạng thái điện tử của các cluster  $Au_n$ , n = 2 – 7. Giá trị trong dấu ngoặc đơn là năng lượng tương đối (eV) của chúng tính tại mức lý thuyết BB95/cc-pVDZ-PP+ZPE**

Đối với cluster  $Au_3$ , hai cấu trúc được khảo sát là chữ V ( $C_{2v}$ ) và đường thẳng ( $D_{\infty h}$ ). Dạng chữ

V có trạng thái electron cơ bản là  $^2B_2$ , còn dạng đường thẳng có trạng thái điện tử cơ bản là  $^2\Sigma_g$ . Tại

mức lý thuyết BB95/cc-pVDZ-PP, dạng chữ V là dạng bền nhất của Au<sub>3</sub> nhưng chỉ nằm thấp hơn dạng đường thẳng khoảng 0,02 eV. Trong khi đó, cấu trúc bền nhất của Au<sub>4</sub> được xác định là dạng hình thoi (*rhombus*) với nhóm điểm đối xứng D<sub>2h</sub> (dạng 4-I) và trạng thái điện tử cơ bản là <sup>1</sup>A<sub>g</sub>. Ngoài ra, Au<sub>4</sub> còn có thể tồn tại dưới dạng 4-II có cấu trúc tứ diện T<sub>d</sub>. Dạng này có năng lượng cao hơn trạng thái cơ bản D<sub>2h</sub> khoảng 1,03 eV.

Cấu trúc bền nhất của Au<sub>5</sub> được dự đoán là dạng 5-I (chữ W) thuộc nhóm điểm C<sub>2v</sub> với trạng thái điện tử cơ bản là <sup>2</sup>A<sub>1</sub>. Dạng này được tạo ra bằng cách gắn thêm một nguyên tử Au vào dạng bền nhất của Au<sub>4</sub> (4-I). Kết quả này cũng phù hợp với các nghiên cứu trước đây. Ngoài ra, Au<sub>5</sub> còn một đồng phân nữa có cấu trúc phẳng đó là dạng chữ X 5-II (D<sub>2h</sub>) với trạng thái điện tử cơ bản là <sup>2</sup>B<sub>2u</sub>. Dạng này có năng lượng cao hơn dạng 5-I là 0,43 eV.



**Hình 2:** Cấu trúc, đối xứng và trạng thái electron của các cluster Au<sub>n</sub>, n = 8 – 11. Giá trị trong dấu ngoặc đơn là năng lượng tương đối (eV) của chúng tính tại mức lý thuyết BB95/cc-pVDZ-PP+ZPE

Hai cực tiểu địa phương được tìm thấy cho cluster Au<sub>6</sub> là 6-I (D<sub>3h</sub>) và 6-II (C<sub>s</sub>). Dạng bền nhất 6-I thu được bằng cách gắn thêm một nguyên tử Au vào dạng bền nhất của Au<sub>5</sub> (5-I). Đồng phân này có trạng thái electron cơ bản là <sup>1</sup>A<sub>1</sub>. Đồng phân

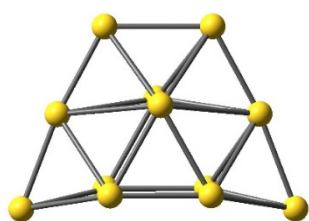
6-II (C<sub>s</sub>) có năng lượng cao hơn 6-I đến 1,29 eV. Gắn thêm một nguyên tử vàng vào đồng phân 6-I của Au<sub>6</sub> tạo ra dạng bền nhất của Au<sub>7</sub> (7-I, C<sub>s</sub>). Đặc biệt, từ Au<sub>7</sub>, cấu trúc 3D bắt đầu xuất hiện, cụ thể là cấu trúc 7-II. Cấu trúc 3D này hơi kém bền hơn

7-I, nằm cao hơn 7-II chỉ 0,19 eV và có trạng thái electron là  $^2A_1$ .

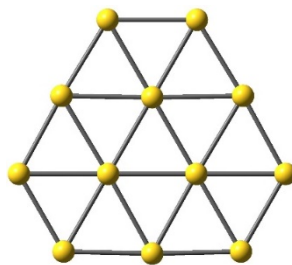
Giống như Au<sub>7</sub>, tồn tại một số cấu hình, cụ thể là 8-I và 8-II, có thể là dạng bền nhất của Au<sub>8</sub>. Trong đó, dạng 8-I ( $D_{2h}$ ) nằm thấp hơn 8-II ( $C_s$ ) khoảng 0,25 eV và được dự đoán là cấu trúc tối ưu của Au<sub>8</sub>. Cả hai đều có cấu hình phẳng 2D. Đồng phân bền nhất tìm thấy được cho Au<sub>9</sub> (9-I) cũng có cấu trúc phẳng. Dạng này được tạo ra từ dạng bền thứ hai của Au<sub>8</sub> 8-II bằng cách gắn thêm một nguyên tử Au vào một cạnh của vòng Au<sub>8</sub>. Ngoài ra, còn một dạng đồng phân nữa của Au<sub>9</sub> cũng khá

bền đó là dạng 9-II, có cấu hình 3D. Trạng thái spin thấp  $^2A_1$  của 9-I được dự đoán là trạng thái cơ bản, trong khi trạng thái spin thấp  $^2A'$  của 9-II nằm cao hơn trạng thái  $^2A_1$  0,14 eV.

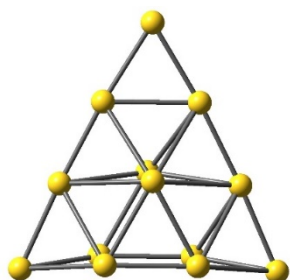
Gắn thêm một nguyên tử Au vào 9-I ta thu được dạng bền nhất của Au<sub>10</sub> (10-I). Dạng này có đối xứng cao  $D_{2h}$ , trong khi dạng đồng phân khác của Au<sub>10</sub> là 10-II có đối xứng thấp  $C_s$ . Đồng phân 10-I ( $^1A_g$ ) có cấu trúc phẳng 2D; đồng phân còn lại có cấu hình không phẳng. Dạng 2D 10-I có năng lượng thấp hơn dạng 3D 10-II khoảng 0,15 eV.



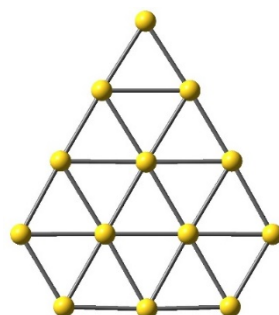
12-I,  $C_{2v}$ ,  $^1A_1$   
(0,00)



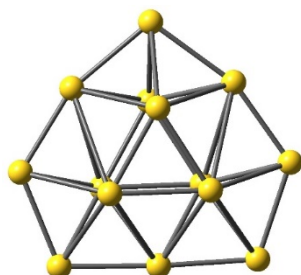
12-II,  $D_{3h}$ ,  $^1A'_1$   
(0,22)



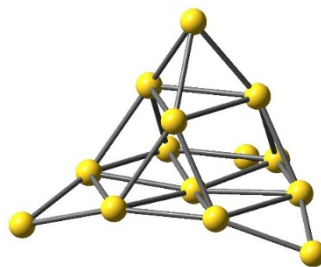
13-I,  $C_{2v}$ ,  $^2A_1$   
(0,00)



13-II,  $C_{2v}$ ,  $^2A_1$   
(0,33)



14-I,  $C_{2v}$ ,  $^1A_1$   
(0,00)



14-II,  $C_{3v}$ ,  $^1A_1$   
(0,21)

**Hình 3: Cấu trúc, đối xứng và trạng thái điện tử của các cluster Au<sub>n</sub>, n = 12 – 14. Giá trị trong dấu ngoặc đơn là năng lượng tương đối (eV) của chúng tính tại mức lý thuyết BB95/cc-pVDZ-PP+ZPE**

Đồng phân 11-II của Au<sub>11</sub> sinh ra từ sự gắn thêm một nguyên tử Au lên 10-I nhưng có năng lượng cao hơn 11-I. Dạng bền nhất 11-I có cấu trúc 3D và đối xứng khá cao ( $C_{2v}$ ). Dạng 11-II có cấu trúc phẳng nhưng đối xứng thấp hơn ( $C_s$ ). Đồng phân này khá bền với chênh lệch năng lượng so với đồng phân 11-I chỉ là 0,12 eV. Như vậy, đây là lần đầu tiên một cấu trúc 3D được dự đoán là một cực tiểu toàn phần của Au<sub>11</sub>. Nhiều nghiên cứu trước đây không phát hiện ra cấu trúc này và cho rằng dạng phẳng 11-II có năng lượng thấp nhất.

Gắn thêm một nguyên tử Au lên 11-II tạo ra đồng phân 12-II (Hình 3) có dạng phẳng. Dạng này có đối xứng khá cao ( $D_{3h}$ ) và từng được dự đoán là bền nhất của Au<sub>12</sub> (Assadollahzadeh *et al.*, 2009). Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, nó được xác định là kém bền hơn dạng không phẳng 12-I ( $C_{2v}$ ) khoảng 0,22 eV. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Zanti và Peeters (2013), cũng như của Li *et al.* (2007).

Đối với cluster Au<sub>13</sub>, có hai đồng phân được tìm thấy (Hình 3) trong đó cấu trúc phẳng 3D 13-I ( $C_{2v}$ ) được xác định là bền hơn. Hai đồng

phân 13-II ( $C_{2v}$ ) nằm cao hơn 13-I khoảng 0,33 eV. Trước đây, cấu trúc 2D 13-III từng được công bố là dạng bền nhất của  $Au_{13}$ . Trong số hai đồng phân có năng lượng thấp được tìm thấy cho  $Au_{14}$ , dạng  $C_{2v}$  (14-I) có năng lượng thấp hơn dạng  $C_{3v}$  (14-II) khoảng 0,21 eV. Cả hai đều có cấu trúc 3D. Như vậy, đây là lần đầu tiên trong số các đồng phân năng lượng thấp không xuất hiện cấu trúc phẳng 2D.

### 3.2 Độ bền của các cluster $Au_n$

Để thu được những kết quả định lượng về độ bền của các cluster  $Au_n$ , các tham số như năng lượng nguyên tử hóa (BE), sự chênh lệch năng lượng bậc hai ( $\Delta^2E$ ), và năng lượng phân mảnh một bước ( $E_f$ ) thường được sử dụng. Đối với một cluster  $Au_n$  cụ thể, những đại lượng trên được tính dựa vào các phương trình sau:

$$BE = [nE(Au) - E(Au_n)]/n$$

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

$$E_f = E(Au_{n-1}) + E(Au) - E(Au_n)$$

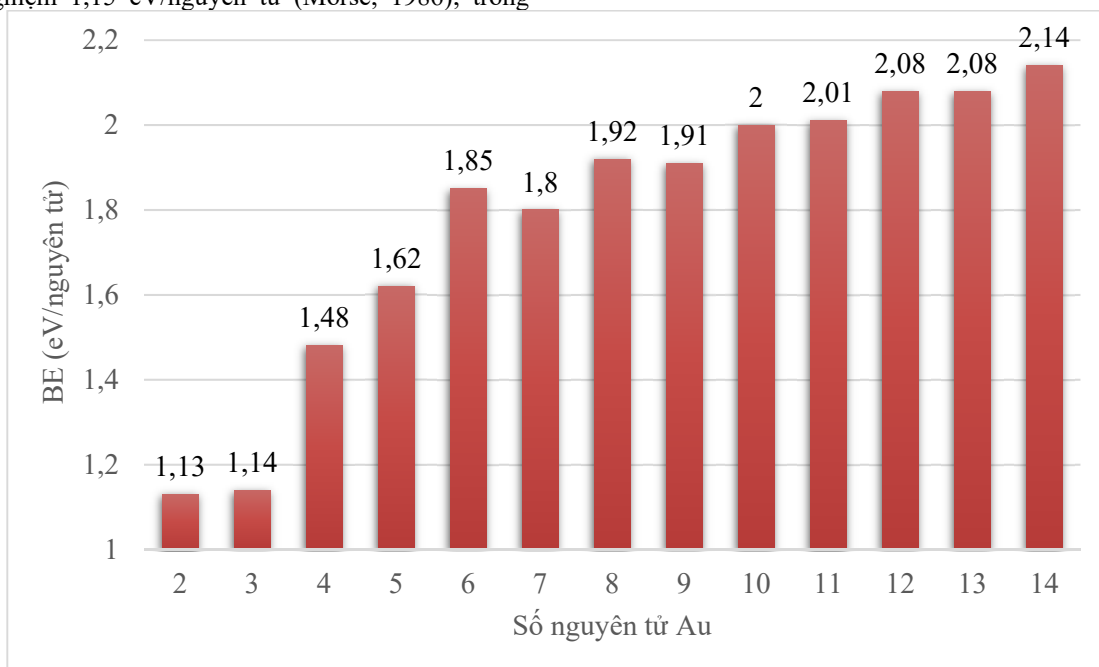
trong đó  $E(Au_n)$  là năng lượng của cluster  $Au_n$  ở trạng thái cơ bản.

Sự thay đổi năng lượng nguyên tử hóa theo kích thước của cluster  $Au_n$ ,  $n = 2 - 14$  được biểu diễn trên Hình 4. Giá trị BE thu được cho  $Au_2$  (1,13 eV/nguyên tử) khá phù hợp với giá trị (1,10 eV) được dự đoán trước đây và rất gần với giá trị thực nghiệm 1,15 eV/nguyên tử (Morse, 1986); trong

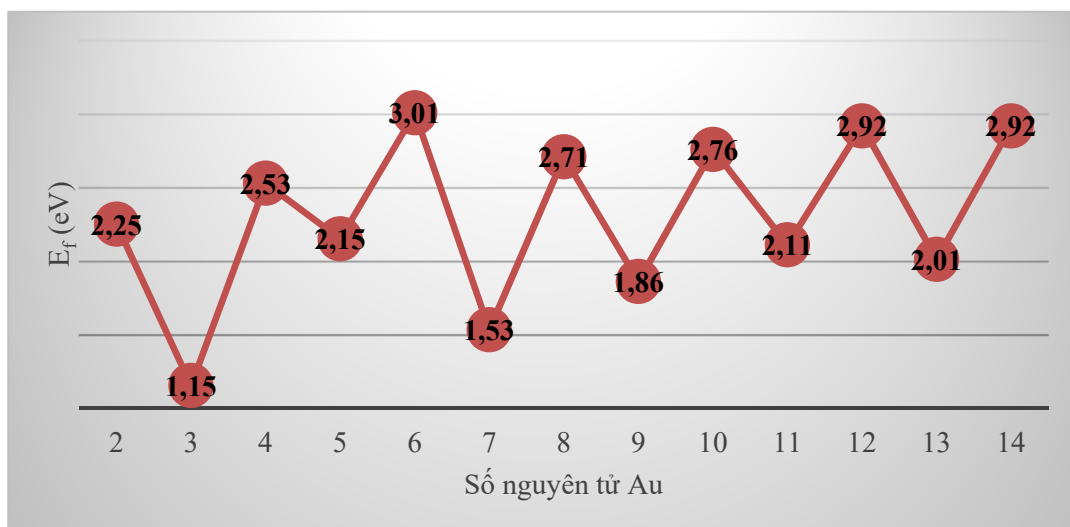
khí đó, phương pháp LDA dự đoán giá trị BE cho  $Au_2$  lên đến 1,22 eV/nguyên tử (Wang *et al.*, 2002). Nhìn chung, năng lượng nguyên tử hóa BE thay đổi mạnh theo kích thước cluster. Kết quả trên Hình 4 cho thấy giá trị năng lượng nguyên tử hóa BE có xu hướng tăng dần và đạt cực đại tại  $Au_{14}$  (2,14 eV).

Như đã đề cập ở trên, cấu trúc tối ưu của cluster  $Au_n$  tại một kích thước xác định thường là kết quả của quá trình gắn thêm một nguyên tử Au vào cluster nhỏ hơn. Do đó, năng lượng sinh ra trong quá trình gắn một nguyên tử Au vào cluster kích thước nhỏ hơn có thể được xem là năng lượng kết hợp (embedding energy – EE). Thông số này có thể được xem là năng lượng tách một nguyên tử hay năng lượng phân mảnh thứ nhất (one-step fragmentation energy –  $E_f$ ), là năng lượng cần cung cấp để tách một nguyên tử Au ra khỏi  $Au_n$  thành  $Au_{n-1}$ . Sự biến thiên của năng lượng tách  $E_f$  theo kích thước cluster  $Au_n$  tính tại mức lý thuyết BB95/cc-pVDZ-PP+ZPE được thể hiện trên Hình 5.

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  $n$  lẻ. Trong nhóm các cluster được khảo sát thì  $Au_6$  có giá trị  $E_f$  cao bất thường nên được dự đoán là đặc biệt bền.



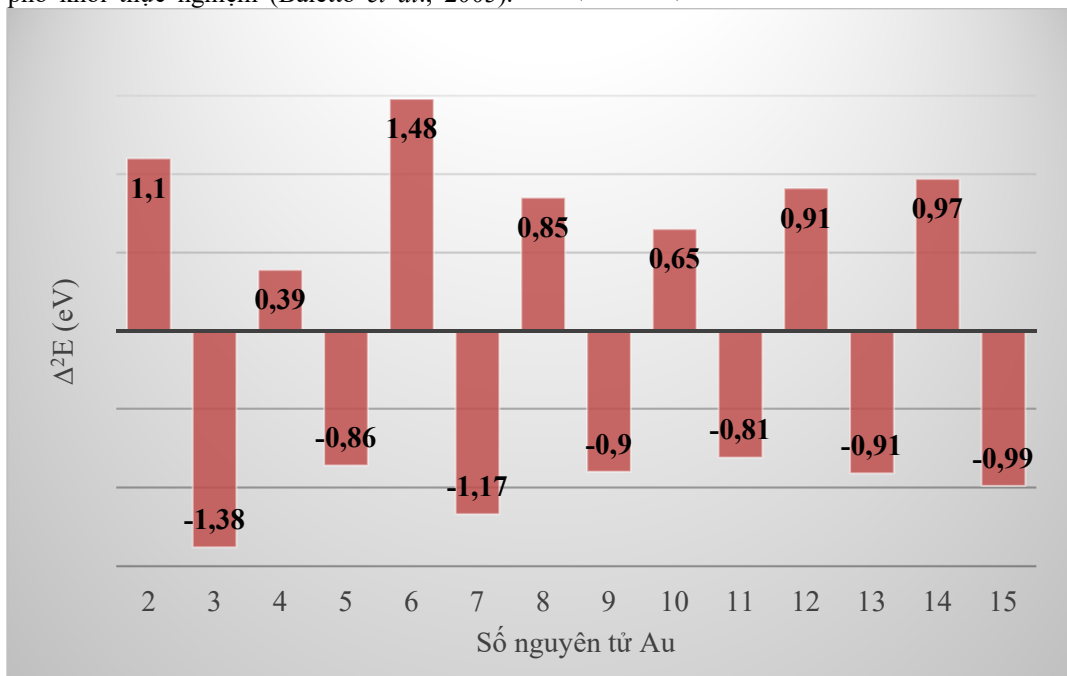
Hình 4: Sự phụ thuộc của năng lượng nguyên tử hóa (BE) theo kích thước cluster  $Au_n$ . Kết quả thu được tại mức lý thuyết BB95/cc-pVDZ- PP+ZPE



**Hình 5: Biến thiên năng lượng tách một nguyên tử ( $E_f$ ) theo kích thước cluster  $Au_n$ . Kết quả thu được tại mức lý thuyết BB95/cc-pVDZ- PP+ZPE**

Bên cạnh các giá trị BE và  $E_f$ , sự chênh lệch năng lượng bậc hai ( $\Delta^2E$ ) cũng là một chỉ số quan trọng để đánh giá độ bền tương đối của các cluster. Đặc biệt, các đỉnh trên đồ thị của  $\Delta^2E$  theo kích thước cluster được xác định là có mối tương quan với phổ khối thực nghiệm (Baletto *et al.*, 2005).

Tương tự như năng lượng tách một nguyên tử, chênh lệch năng lượng bậc hai của các cluster  $Au_n$  (Hình 6) cũng biến thiên theo qui luật chẵn lẻ và  $Au_6$  là hệ có giá trị  $\Delta^2E$  lớn nhất (1,48 eV). Ngược lại,  $Au_3$  là hệ kém bền nhất với giá trị  $\Delta^2E$  âm nhất (-1,38 eV).



**Hình 6: Biến thiên chênh lệch năng lượng bậc hai theo kích thước cluster  $Au_n$ . Kết quả thu được tại mức lý thuyết BB95/cc-pVDZ- PP+ZPE**

Từ những kết quả trên cho thấy các giá trị BE,  $E_f$ ,  $\Delta^2E$  của  $Au_n$  biến thiên theo qui luật chẵn lẻ. Cluster với số nguyên tử chẵn nhìn chung bền hơn cluster với số nguyên tử lẻ. Năng lượng nguyên tử

hóa, năng lượng tách một nguyên tử cũng như chênh lệch năng lượng bậc hai của  $Au_6$  cao bất thường nên trong số các cluster được khảo sát thì hệ này được dự đoán là đặc biệt bền.

#### 4 KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, cấu trúc và độ bền của các cluster  $Au_n$  ( $n = 2 - 14$ ) được khảo sát một cách chi tiết bằng kỹ thuật tính toán DFT. Phiếm hàm được sử dụng là meta-GGA BB95 kết hợp với bộ hàm cơ sở phù hợp-trong quan thể năng giả cc-pVDZ-PP. 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 (vô đóng) đối với cluster có số electron chẵn ( $n$  chẵn) và doublet (vô mở) 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  $Au_{11}$  và kết thúc tại  $Au_{14}$ .

Bên cạnh đó, các tính chất năng lượng điển hình của cluster như năng lượng nguyên tử hóa  $BE$ , năng lượng tách một nguyên tử  $E_f$  và chênh lệch năng lượng bậc hai  $\Delta_2E$  cũng được khảo sát tại cùng mức lý thuyết. Kết quả tính toán cho thấy độ bền của các cluster  $Au_n$  biến thiên theo qui luật chẵn lẻ; các hệ với  $n$  chẵn bền hơn các hệ với  $n$  lẻ và  $Au_6$  là cluster đặc biệt bền. Như vậy, cấu trúc electron ảnh hưởng quyết định đến độ bền của các cluster vàng.

#### LỜI CẢM ƠN

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

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

Assadollahzadeh, B., Schwerdtfeger, P., 2009. A systematic search for minimum structures of small gold clusters  $Au_n$  ( $n = 2 - 20$ ) and their electronic properties, *J. Chem. Phys.* 131: 0643061–06430612.

Baletto, F., Ferrando, R., 2005. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Rev. Mod. Phys.* 77: 371 – 423.

Cramer, C.J., Truhlar, D.G., 2009. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys Chem Chem Phys* 11: 10757–10816.

Furche F., Ahlrichs, R., Weis, P., Jacob, C., Gilb, S., Bierweiler, T., Kappes, M. M., 2002. The structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations. *J. Chem. Phys.* 117: 6982–90.

Häkkinen, H., Moseler M., Landman U., 2002.

Bonding in Cu, Ag, and Au clusters: Relativistic Effects, Trends, and Surprises. *Phys. Rev. Lett.* 89: 033401–4.

Häkkinen, H., Yoon, B., Landman, U., Li, X., Zhai, H.J., Wang, L.S., 2003. On the electronic and atomic structures of small  $Au_n^-$  ( $n = 4 - 14$ ) clusters: A photoelectron spectroscopy and density-functional study. *J. Phys. Chem. A* 107: 6168–6175.

Johansson, M.P., Lechtken, A., Schooss, D., Kappes, M.M., Furche, F., 2008. 2D-3D transition of gold cluster anions resolved. *Phys Rev A* 77: 0532021–7.

Li, X.B., Wang, H.Y., Yang, X.D., Zhu, Z.H., Tang, Y.J., 2007. Size dependence of the structures and energetic and electronic properties of gold clusters. *J. Chem. Phys.* 126: 845051–9.

Morse, M.D., 1986. Clusters of transition-metal atoms. *Chem Rev* 86: 1049–1109.

Riboh, J.C., Haes A.J., McFarland A.D., Ranjit C., Van Duyne R.P., 2003. A nanoscale optical biosensor: Real-time immunoassay in physiological buffer enabled by improved nanoparticle adhesion. *J Phys Chem B* 107: 1772–80.

Peterson, K. A., Puzzarini, C., 2005. Systematically convergent basis sets for transition metals. II. Pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements. *Theor. Chem. Acc.* 114: 283–296.

Pyykkö P., 2004. Theoretical chemistry of gold. *Angew Chem Int Ed* 43: 4412–56.

Schwerdtfeger, P., 2003. Gold goes nano - from small clusters to low-dimensional assemblies. *Angew Chem Int Ed* 42: 1892–95.

Valden, M., Lai, X., Goodman, D.W., 1998. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. *Science* 281: 1647–50.

Walker, A. V. , 2005. Structure and energetics of small gold nanoclusters and their positive ions. *J. Chem. Phys.* 122: 0943101–12.

Wang, J., Wang, G., Zhao, J., 2002. Density-functional study of  $Au_n$  ( $n = 2 - 20$ ) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties. *Phys. Rev. B* 66: 035418 – 24.

Xiao, L., Wang, L., 2004. From planar to three-dimensional structural transition in gold clusters and the spin-orbit coupling effect. *Chem. Phys. Lett.* 392: 452–455.

Zanti, G., Peeters, D., 2013. Electronic structure analysis of small gold clusters  $Au_m$  ( $m \leq 16$ ) by density functional theory. *Theor. Chem. Acc.* 132: 13001–15.

Zhao, J., Yang, J., Hou, J. G., 2003. Theoretical study of small two-dimensional gold clusters. *Phys. Rev. B* 67: 0854041–6.