

NGHIÊN CỨU LIÊN KẾT HÓA HỌC CỦA CÁC CLUSTER Si_3M ($\text{M}=\text{Sc-Zn}$) BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC LƯỢNG TỬ

ĐOÀN THỊ SANG, PHẠM NGỌC THẠCH, LÊ THỊ CẨM NHUNG,
HỒ QUỐC ĐẠI, VŨ THỊ NGÂN*

Phòng Thí nghiệm Hóa học tính toán và Mô phỏng, Khoa Hóa - Trường Đại học Quy Nhơn

TÓM TẮT

Nghiên cứu hóa học lượng tử theo phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) và phân tích obitan tự nhiên NBO ở mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) đối với dãy cluster pha tạp Si_3M ($\text{M}=\text{Sc-Zn}$) cho phép xác định cấu trúc, độ bền và hiểu rõ bản chất liên kết hóa học của chúng. Cluster Si_3M tồn tại ở 3 dạng cấu trúc hình học với một số trạng thái spin. Hầu hết cluster Si_3M bền nhất ở dạng 3M-1, riêng Si_3Co và Si_3Ni có đồng phân bền nhất ở dạng 3M-3. Đáng chú ý, Si_3Ti bền nhất dạng 3M-2 và cũng là cluster bền nhất trong dãy do có cấu hình electron bền và bậc liên kết Si-Ti cao nhất. Trong các cluster này có sự chuyển điện tích mạnh từ AO-4s của M sang khung silic. Phân tích NBO cho thấy liên kết Si-M là liên kết cộng hóa trị phân cực và chủ yếu được hình thành bởi sự tổ hợp của AO-3s, 3p của nguyên tử Si và AO-3d của M. Phân tích định tính MO cho cluster Si_3Ti biết được liên kết Si-Ti có bản chất σ và π .

Từ khóa: B3P86, cluster silic pha tạp kim loại, Si_3M , liên kết hóa học, obitan liên kết tự nhiên.

ABSTRACT

A Quantum Chemical Study on Chemical Bonding of the Doped Clusters Si_3M ($\text{M}=\text{Sc-Zn}$)

A quantum chemical calculations and natural bond orbital (NBO) analysis at the B3P86/6-311+G(d) level of theory are carried out for the Si_3M ($\text{M}=\text{Sc-Zn}$) cluster series, allowing to identify geometrical structures, stability and revealing the nature of their chemical bondings. All of the clusters exist in three structural forms at different spin states. The global minima of most clusters are 3M-1. Three exceptions happening for $\text{M}=\text{Ti}$, Co , Ni . The Si_3Co and Si_3Ni clusters have the global minima of 3M-3. Remarkably, the Si_3Ti cluster has the lowest-energy isomer of 3M-2 and it is also the most stable cluster in the series due to its stable electronic structure and highest Si-Ti bond order. There is an electron transferring from AO-4s of M to silicon frame. The NBO analysis results in a polar covalent nature of the Si-M bonds which are mainly formed by the overlap between AO-3d(M) and AO-3s, 3p of Si atoms. The qualitative analysis of the MOs find that the Si-Ti in Si_3Ti is of sigma and pi bond.

Keywords: B3P86, metal-doped silicon cluster, Si_3M , chemical bonding, natural bonding orbital.

1. Giới thiệu

Silic là nguyên tố phổ biến trong vỏ trái đất, có năng lượng vùng cấm nhỏ, nên được sử dụng phổ biến để chế tạo tế bào quang điện, pin mặt trời và các thiết bị điện tử. Vì thế các nhà khoa học cluster đặc biệt quan tâm nghiên cứu tính chất của cluster silic với kỳ vọng tìm ra những vật liệu có tính chất mới hoặc ưu việt hơn những vật liệu đang có [1].

*Email: vuthingan@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 14/8/2018; Ngày nhận đăng: 20/12/2018

Cấu trúc hình học của cluster silic tinh khiết đã được tìm thấy với độ tin cậy cao dựa vào tính toán theo thuyết phiếm hàm mật độ DFT và thực nghiệm đo phổ hồng ngoại xa [2, 3]. Nhiều công trình nghiên cứu công bố về cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của cluster silic pha tạp các nguyên tố khác như kim loại chuyển tiếp V [4], Cr [5], Mn [6], Fe [7], hay kim loại quý Cu [8], Au [9]. Các nghiên cứu đó cho thấy rằng, cấu trúc và tính chất của cluster silic biến đổi mạnh theo loại nguyên tử pha tạp, do vậy với sự pha tạp phù hợp, chúng ta có thể thiết kế cluster với những tính chất mong muốn.

Mặt khác, liên kết hóa học là vấn đề cốt lõi quyết định tính chất lý hóa của cluster. Các nghiên cứu về vấn đề này chủ yếu đi tìm nguyên nhân của một số “cluster kỳ diệu” như Si_{16}V^+ [4, 10] và để giải thích độ bền đặc biệt của chúng người ta thường dùng quy tắc đếm như quy tắc 20 electron cho Si_{16}V^+ [11] hay dùng mô hình lớp vỏ electron như đối với Si_{12}Cr [12]. Gần đây trong một báo cáo của Li và cộng sự, tác giả đã quan tâm sâu hơn đến bản chất liên kết giữa các nguyên tử trong cluster, cụ thể là họ đã cho rằng liên kết giữa kim loại Nb và Ta với Si_xGe_y trong cluster cation $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{M}^+$ ($x + y = 4$) vừa có bản chất σ định vị và không định vị [13]. Tuy nhiên, vẫn chưa có những nghiên cứu thực sự chi tiết về bản chất liên kết hóa học trong các cluster silic pha tạp. Với mong muốn giúp các nhà hóa học dễ dàng dự đoán mối liên hệ cấu trúc và tính chất của cluster, chúng tôi chọn một dãy cluster silic nhỏ Si_3M với M thuộc dãy 3d để tiến hành nghiên cứu kỹ về bản chất liên kết hóa học giữa các nguyên tử trong cluster.

2. Phương pháp tính

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp hóa học lượng tử dựa vào thuyết phiếm hàm mật độ dùng phiếm hàm hỗn hợp B3P86 kết hợp với bộ hàm cơ sở tách ba 6-311+G(d) có bao gồm hàm khuếch tán và hàm phân cực để thực hiện các tính toán tối ưu hóa hình học phân tử và tính tần số dao động của phân tử. Mức lý thuyết này đã cho kết quả phù hợp tốt với thực nghiệm đối với các cluster silic pha tạp kim loại chuyển tiếp kích thước lớn [6].

Đối với mỗi cluster Si_3M , nhiều dạng hình học kết hợp với các trạng thái spin đa dạng (từ singlet tới nonet) được tối ưu hóa với cấu hình spin không hạn chế. Phép tính tần số dao động được thực hiện với sự gần đúng dao động điều hòa nhằm xác định đặc trưng của cấu trúc được tối ưu trên bề mặt thế năng và tính năng lượng dao động điểm không (Zero Point Vibrational Energy, ZPE). Để tìm các đồng phân bền của cluster, chúng tôi giữ lại các cấu trúc là cực tiểu trên bề mặt thế năng. Những điểm không phải là cực tiểu trên bề mặt thế năng sẽ được giảm tính đối xứng để tìm tới điểm cực tiểu gần đó.

Để khảo sát sự phân bố điện tử trong cluster nhằm tìm hiểu liên kết giữa các nguyên tử, chúng tôi thực hiện phân tích obitan liên kết tự nhiên (Natural Bond Orbital, NBO) tại mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) với phần mềm NBO.5G [14]. Phân tích NBO cho phép xác định điện tích, cấu hình electron của nguyên tử và bậc liên kết Wiberg. Hình ảnh obitan Kohn-Sham cũng được xác định tại cùng mức lý thuyết. Tất cả các tính toán hóa học lượng tử được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 09 (C.01) [15].

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đồng phân bền của cluster Si_3M

Thực hiện quá trình tìm kiếm với nhiều dạng cấu trúc và nhiều trạng thái spin cho thấy các cluster Si_3M ($\text{M}=\text{Sc-Zn}$) bền nhất ở 3 dạng cấu trúc gồm: cấu trúc dạng thoi phẳng (ký hiệu là 3M-1, 3M-3) và dạng tháp tam giác (ký hiệu là 3M-2). Cấu trúc 3M-1 được tạo ra bằng cách thay thế một nguyên tử Si ở góc nhọn hình thoi của cluster Si_4 bằng nguyên tử M, vì thế M có số phối trí 2 và đồng phân này có đối xứng cao nhất là C_{2v} ; 3M-2 được hình thành bằng cách gắn thêm một nguyên tử M trên bề mặt tam giác Si_3 , nên M có số phối trí 3 và đồng phân có đối xứng cao nhất là C_{3v} ; 3M-3 được tạo thành bằng cách thay thế một nguyên tử Si ở góc tù của cấu trúc hình thoi Si_4 , do vậy M có số phối trí 3 và đồng phân có đối xứng cao nhất là C_{2v} .

Mỗi cấu trúc ứng với một trạng thái spin xác định được gọi là một đồng phân của cluster. Vì thế đối với mỗi cluster Si_3M , chúng tôi xác định được khoảng 10 - 15 đồng phân khác nhau ở 3 dạng hình học trên. Độ bền tương đối được xác định theo năng lượng tương đối của chúng đối với đồng phân có năng lượng âm nhất (gọi là đồng phân bền nhất). Do vậy, năng lượng tương đối của một đồng phân được tính bằng độ chênh lệch của năng lượng tổng đã hiệu chỉnh ZPE của đồng phân đó so với đồng phân bền nhất. Đồng phân có năng lượng thấp nhất ứng với mỗi dạng cấu trúc được liệt kê trong Bảng 1.

Bảng 1. Trạng thái electron và năng lượng tương đối (eV) của đồng phân bền nhất ứng với ba dạng cấu trúc của cluster Si_3M ($\text{M}=\text{Sc-Zn}$)

M	3M-1 (C_{2v} , C_s)	3M-2 (C_{3v} , C_s , C_1)	3M-3 (C_{2v})
			
Sc	$^2\text{A}_2$; 0,00	$^4\text{A}''$; 0,41	$^4\text{B}_1$; 0,45
Ti	$^3\text{A}_2$; 0,20	$^3\text{A}_1$; 0,00	$^5\text{B}_1$; 0,70
V	$^4\text{B}_2$; 0,00	$^2\text{A}'$; 0,12	$^4\text{A}_2$; 0,39
Cr	$^5\text{A}'$; 0,00	$^5\text{A}''$; 0,50	$^7\text{A}_1$; 0,38
Mn	$^6\text{A}_1$; 0,00	$^4\text{A}''$; 0,65	$^4\text{B}_1$; 0,82
Fe	$^5\text{A}_2$; 0,00	$^3\text{A}''$; 0,02	$^3\text{B}_1$; 0,04
Co	$^4\text{B}_2$; 0,05	^4A ; 0,05	$^2\text{B}_1$; 0,00
Ni	$^3\text{B}_2$; 0,29	$^3\text{A}''$; 0,17	$^1\text{A}_1$; 0,00
Cu	$^2\text{A}_1$; 0,00	$^2\text{A}'$; 0,22	$^2\text{B}_2$; 0,39
Zn	$^1\text{A}_1$; 0,00	$^5\text{A}'$; 2,16	$^3\text{B}_2$; 1,12

Đối với cluster Si_3Sc , ba dạng hình học 3Sc-1, 3Sc-2, 3Sc-3 tồn tại ở một số trạng thái spin khác nhau. Trong đó 3Sc-1 bền nhất ở trạng thái spin doublet $^2\text{A}_2$, 3Sc-2 bền nhất ở trạng thái spin quartet $^4\text{A}''$ và 3M-3 bền nhất ở trạng thái spin quartet $^4\text{B}_1$. Bảng 1 cho thấy 3Sc-1-doublet

là đồng phân bền nhất của cluster Si_3M , còn các đồng phân 3Sc-2-quartet và 3Sc-3-quartet kém bền hơn một lượng năng lượng lần lượt là 0,41 và 0,45 eV so với đồng phân bền nhất. Nghiên cứu của Xu và cộng sự cũng cho kết quả tương tự về đồng phân bền nhất của cluster Si_3Sc [16].

Đối với các nguyên tố pha tạp 3d khác, chúng tôi cũng tìm thấy được các đồng phân ở ba dạng cấu trúc trên. Bảng 1 cho thấy có 7 trong 10 cluster có đồng phân bền nhất ở dạng thoi phẳng 3M-1, chỉ có đồng phân bền nhất của cluster Si_3Ti bền nhất ở cấu trúc tháp tam giác 3M-2 và của Si_3Co , Si_3Ni ở dạng thoi phẳng mà nguyên tử kim loại có ba phối trí 3M-3. Kết quả của chúng tôi phù hợp với kết quả đã công bố về đồng phân bền nhất của một số cluster trong các công bố trước đây [17, 18, 19] tuy nhiên các nghiên cứu trước đã không khảo sát một cách đầy đủ các đồng phân ở các trạng thái spin đa dạng.

Như vậy, tất cả các cluster Si_3M đều có thể tồn tại ở cả 3 dạng hình học 3M-1, 3M-2 và 3M-3. Phần lớn các cluster có đồng phân bền nhất dạng phẳng (3M-1 hoặc 3M-3), chỉ riêng Si_3Ti bền nhất ở đồng phân dạng tháp tam giác (3M-2).

3.2. Sự phụ thuộc của độ bền cluster vào nguyên tử pha tạp

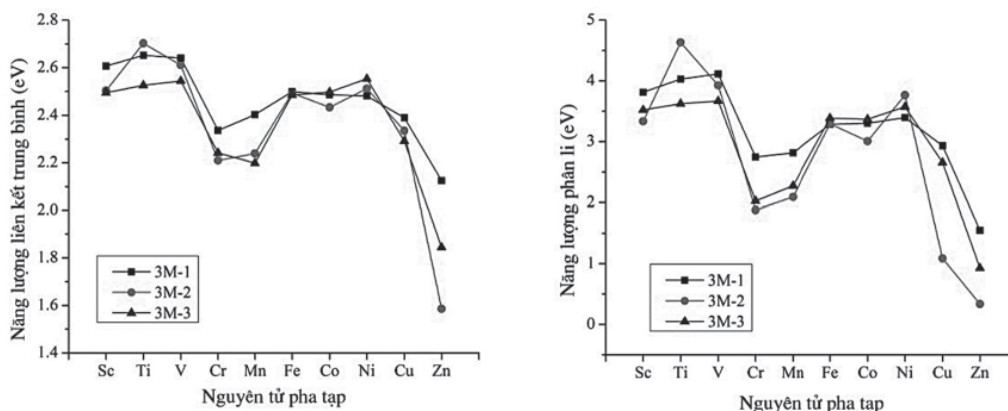
Để nghiên cứu sự phụ thuộc của độ bền cluster dãy Si_3M vào nguyên tử pha tạp, chúng tôi khảo sát độ bền của tất cả các đồng phân liệt kê trong Bảng 1. Chúng tôi tính các đại lượng gồm năng lượng liên kết trung bình BE, năng lượng phân ly $D(\text{M})$ và năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO để đánh giá độ bền của dãy cluster này. Năng lượng liên kết trung bình cho phép đánh giá độ bền trung bình của cluster, đại lượng này cũng được xem như năng lượng nguyên tử hóa của cluster và tính theo công thức (1). Trong đó, $E(\text{Si}_3\text{M})$ là năng lượng tổng của cluster Si_3M đã được hiệu chỉnh bởi năng lượng điểm không ZPE. $E(\text{M})$ và $E(\text{Si})$ là năng lượng của nguyên tử M (M=Sc-Zn) và nguyên tử Si ở trạng thái cơ bản.

$$\text{BE}(\text{Si}_3\text{M}) = [E(\text{M}) + 3E(\text{Si}) - E(\text{Si}_3\text{M})]/4 \quad (1)$$

Bên cạnh đó, năng lượng phân ly $D(\text{M})$ là năng lượng cần thiết để tách nguyên tử M ra khỏi cluster Si_3M , đại lượng này cho biết độ bền trung bình của các liên kết Si-M trong cluster và được tính theo công thức (2). Trong đó, $E(\text{Si}_3\text{M})$ là năng lượng của cluster Si_3M không có hiệu chỉnh ZPE. $E(\text{M})$ là năng lượng của nguyên tử kim loại M ở trạng thái cơ bản và $E(\text{Si}_3)$ là năng lượng điểm đơn không hiệu chỉnh ZPE của hợp phần Si_3 được tạo ra từ cluster tương ứng.

$$D(\text{M}) = E(\text{M}) + E(\text{Si}_3) - E(\text{Si}_3\text{M}) \quad (2)$$

Hình 1 mô tả sự phụ thuộc của BE và $D(\text{M})$ của 3 dạng đồng phân vào loại nguyên tử pha tạp (chú ý sự khác nhau về tỷ lệ trong thang đo năng lượng ở hai đồ thị trong hình). Các đồ thị cho thấy giá trị BE và $D(\text{M})$ ở 3 dạng đồng phân có xu hướng biến thiên khá tương đồng khi M chạy từ Sc đến Zn. Có thể thấy có 4 nhóm nguyên tử pha tạp với năng lượng liên kết trung bình của dãy Si_3M giảm dần như sau: (Sc-V) > (Fe-Ni) > (Cr, Mn, Cu) > Zn. Nhóm I gồm các kim loại M=Sc-V có cấu hình electron phân lớp 3d chưa tới bán bão hòa, nhóm II gồm các kim loại M=Fe-Ni có phân lớp 3d quá bán bão hòa nhưng chưa tới bão hòa, nhóm III gồm các kim loại M=Cr, Mn và Cu có phân lớp 3d hoặc là bán bão hòa hoặc là bão hòa nhưng vẫn có khả năng tương tác, còn nhóm cuối cùng (nhóm IV) chỉ có nguyên tử Zn-là nguyên tử có phân lớp 3d và 4s đều bão hòa nên phân lớp 3d của Zn rất bền. Như vậy, cấu hình electron của nguyên tử pha tạp là yếu tố quyết định trực tiếp đến độ bền của cluster Si_3M .



Hình 1. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc năng lượng liên kết trung bình và năng lượng phân li của cluster Si_3M theo M ở 3 dạng đồng phân

Đáng chú ý, BE và D(M) của các đồng phân phẳng (3M-1 và 3M-3) của cluster Si_3M với M thuộc nhóm I (M=Sc-V) có giá trị xấp xỉ nhau, nhưng các giá trị năng lượng đó đối với đồng phân 3M-2 của Si_3Ti lớn hơn hẳn hai cluster còn lại. Do vậy, có thể nói nguyên tử pha tạp Ti ưu tiên tạo cấu trúc 3D với cluster Si_3 , khác biệt với các nguyên tố lân cận (Sc và V) cũng như các nguyên tố khác trong dãy 3d.

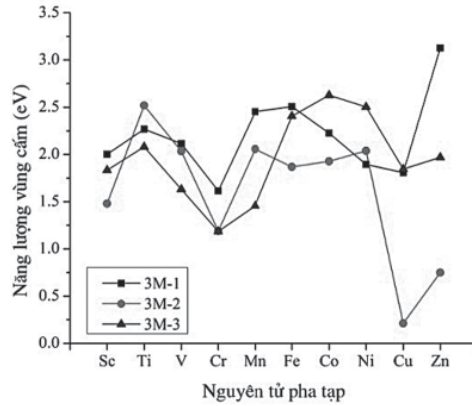
Cluster Si_3M nhóm II (M=Fe-Ni) có BE và D(M) của 3 dạng đồng phân rất gần nhau, đặc biệt đối với Si_3Fe . Như vậy, khả năng tạo thành các dạng đồng phân khác nhau của các cluster này là tương đương nhau. Nói cách khác, khả năng tồn tại đồng thời các dạng đồng phân khác nhau của những cluster nhóm II là cao, cao nhất đối với Si_3Fe . Điều này cũng có thể nhận ra từ số liệu ở Bảng 1 với năng lượng tương đối của 3 đồng phân của cluster nhóm này rất nhỏ.

Đối với các cluster Si_3M nhóm III với M=Cr, Mn, Cu, BE và D(M) đều thấp hơn hẳn cluster nhóm I và II, cho thấy những cluster này kém bền hơn đồng thời liên kết Si-M cũng kém bền hơn các kim loại nhóm I, II ở trên. Điều này có thể là do phân lớp 3d bán bão hòa (của Cr và Mn) và bão hòa (của Cu) tương đối bền và ít tham gia xen phủ với các AO của các nguyên tử Si. Thử ví hơn, đồng phân phẳng 3M-1 với M có số phối trí 2 của những cluster này bền hơn hẳn những đồng phân khác có số phối trí 3. Điều này có thể là do AO-3d của các nguyên tố này ít tham gia nên chỉ ưu tiên số phối trí 2.

Cuối cùng, cả 3 đồng phân của cluster Si_3Zn đều kém bền hơn nhiều so với các cluster khác, trong đó kém bền nhất là đồng phân dạng tháp tam giác, điều đó có thể do phân lớp 3d của Zn không tham gia vào sự hình thành liên kết Si-Zn. Lý do này khá hợp lý do nguyên tử Zn có cấu hình electron bão hòa ở cả 2 phân lớp 3d và 4s, tương tự cấu hình electron của các nguyên tố nhóm chính. Đối với cluster này, đồng phân phẳng với M có 2 số phối trí 3M-1 được ưu tiên hơn, chứng tỏ chủ yếu AO-4s của Zn hình thành liên kết hóa học với khung silic.

3.3. Năng lượng vùng cấm HOMO – LUMO

Giá trị năng lượng vùng cấm $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ là một đại lượng thường được dùng để đánh giá độ bền của cấu trúc điện tử của phân tử. Giá trị này càng cao thì cấu trúc điện tử càng bền và khả năng phản ứng càng thấp và ngược lại. Sự phụ thuộc của giá trị $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ của các cluster Si_3M vào nguyên tố pha tạp M=Sc-Zn ở 3 dạng cấu trúc được minh họa trong đồ thị ở Hình 2.



Hình 2. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc năng lượng vùng cấm của cluster Si_3M vào M

Hình 2 cho thấy sự phụ thuộc của năng lượng vùng cấm vào nguyên tử pha tạp ở hai dạng đồng phân phẳng (3M-1 và 3M-3) của Si_3M ($M=Sc-Zn$) khá tương tự nhau. Cụ thể là khi $M=Cr$, Cu thì các đồng phân có năng lượng vùng cấm thấp hơn các cluster còn lại, đồng phân 3Zn-1 có năng lượng vùng cấm cao nhất. Đối với các đồng phân tháp tam giác (3M-2) thì cluster Si_3Ti có năng lượng vùng cấm cao hơn hẳn, chứng tỏ cấu trúc điện tử của nó rất bền. Điều này giúp giải thích cho độ bền đặc biệt của nó như đã thấy khi phân tích các thông số năng lượng ở phần 3.2. Như vậy, Si_3Ti vừa có độ bền hình học cao vừa có độ bền cấu trúc điện tử cao, còn Si_3Zn có độ bền hình học thấp nhưng có độ bền cấu trúc điện tử cao.

3.4. Phân tích NBO

3.4.1. Bậc liên kết

Để tìm hiểu sâu hơn về nguyên nhân biến đổi độ bền cluster theo nguyên tử pha tạp, chúng tôi khảo sát bậc liên kết trung bình của liên kết Si-M bằng phương pháp NBO và tìm hiểu mối liên hệ giữa bậc liên kết và độ dài liên kết trung bình d_{Si-M} đối với 3 đồng phân ở trên của các cluster Si_3M . Giá trị bậc liên kết trung bình và độ dài liên kết trung bình của các cluster Si_3M ($M=Sc-Zn$) được tổng hợp trong Bảng 2.

Bảng 2. Bậc liên kết trung bình N_{Si-M} và độ dài liên kết trung bình d_{Si-M} (Å) trong cluster Si_3M

Cluster	N_{Si-M}			d_{Si-M}		
	3M-1	3M-2	3M-3	3M-1	3M-2	3M-3
Si_3Sc	1,05	0,85	0,78	2,54	2,56	2,60
Si_3Ti	1,04	1,26	0,71	2,48	2,44	2,52
Si_3V	1,04	1,37	0,76	2,41	2,30	2,49
Si_3Cr	0,67	0,67	0,23	2,47	2,46	2,30
Si_3Mn	0,64	0,60	0,58	2,44	2,48	2,45
Si_3Fe	0,75	0,70	0,70	2,31	2,30	2,31
Si_3Co	0,72	0,60	0,67	2,27	2,30	2,26
Si_3Ni	0,68	0,55	0,59	2,19	2,26	2,25
Si_3Cu	0,52	0,35	0,36	2,31	2,36	2,38
Si_3Zn	0,58	0,20	0,34	2,43	2,74	2,50

Từ Bảng 2 cho thấy sự biến đổi của bậc liên kết Si-M trung bình trong ba cấu trúc 3M-1, 3M-2, 3M-3 của cluster Si_3M gần tương đồng khi nguyên tố pha tạp thay đổi khi đi từ trái sang phải trong dãy 3d. Bậc liên kết biến đổi ngược chiều với độ dài liên kết, nghĩa là bậc liên kết tăng ứng với độ dài liên kết giảm. Bậc liên kết trung bình $N_{\text{Si-M}}$ liên hệ trực tiếp với giá trị BE, cụ thể giá trị $N_{\text{Si-M}}$ với M từ Cr đến Zn khá thấp và giảm dần giải thích cho độ bền của những cluster giảm dần.

Số liệu ở Bảng 2 cho thấy độ dài liên kết Si-M trung bình trong các đồng phân 3M-1, 3M-2, 3M-3 biến thiên phụ thuộc vào 2 yếu tố: bán kính của nguyên tử M và độ bền liên kết Si-M. Độ dài liên kết trung bình Si-M (với M là kim loại nhóm I) giảm dần từ Sc đến V, do bán kính nguyên tử kim loại giảm dần, còn độ bền cluster và độ bền liên kết Si-M của những nguyên tử pha tạp này xấp xỉ nhau như đã phân tích BE và $D(M)$ và bậc liên kết tương tự nhau. Độ dài liên kết Si-M của các cluster pha tạp kim loại nhóm II cũng biến đổi tương tự nhóm I do bán kính nguyên tử giảm từ Fe đến Ni. Độ dài liên kết Si-M trong các cluster pha tạp kim loại nhóm III và IV (M=Cr, Mn, Cu, Zn) khá dài bởi vì liên kết Si-M trong những kim loại này kém bền hơn.

Độ dài liên kết trung bình ở cluster Si_3Ni thấp nhất trong dãy, đặc biệt đối với đồng phân 3Ni-1. Điều này do 2 yếu tố: bán kính nguyên tử Ni nhỏ nhất trong dãy và độ bền tương đối cao của Si_3Ni so với các nguyên tố cùng nhóm với nó (Fe và Co).

3.4.2. Sự phân bố điện tử trong cluster

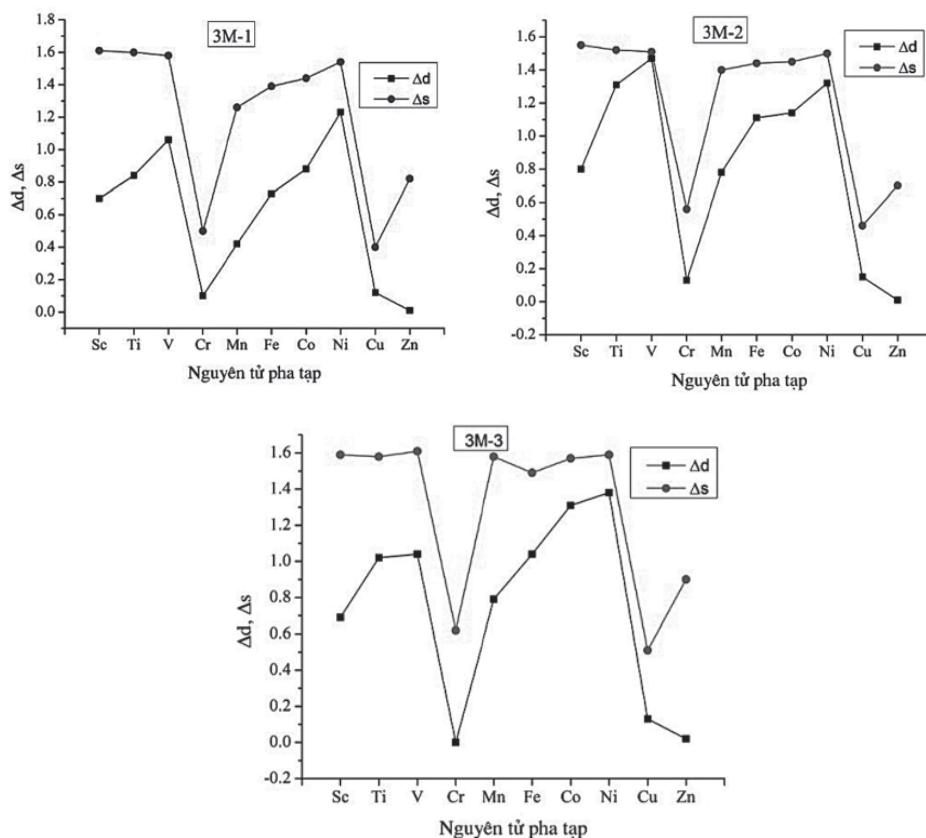
Áp dụng phương pháp NBO, chúng tôi xác định được điện tích, cấu hình electron trên nguyên tử M của các cluster Si_3M . Điện tích của nguyên tử pha tạp M trong ba dạng đồng phân của cluster Si_3M được trình bày trong Bảng 3. Trong tất cả các đồng phân khảo sát của cluster Si_nM (M=Sc-Zn), các nguyên tử M đều mang điện tích dương, điều đó cho thấy quá trình chuyển electron trong tất cả các cluster Si_nM đều theo một hướng từ M sang nguyên tử Si. Điều đó chứng tỏ các liên kết Si-M là các liên kết phân cực. Một trong những lí do gây ra sự phân cực đó là sự khác nhau về độ âm điện của Si (1,90) và nguyên tử M (nhỏ nhất đối với Sc=1,36 và lớn nhất đối với Ni=1,91). Tuy nhiên, trên thực tế Ni có độ âm điện xấp xỉ Si nhưng nguyên tử Ni trong các cluster khảo sát vẫn mang điện tích dương và trị số điện tích dương nhỏ hơn trong các cluster khác. Do vậy, độ âm điện không phải là yếu tố duy nhất quyết định hướng chuyển điện tích trong những cluster này.

Bảng 3. Điện tích (e) của nguyên tử pha tạp M trong 3 dạng đồng phân của Si_3M

M	3M-1	3M-2	3M-3	M	3M-1	3M-2	3M-3
Sc	0,90	0,69	0,83	Fe	0,61	0,24	0,33
Ti	0,75	0,16	0,48	Co	0,52	0,25	0,18
V	0,51	0,04	0,49	Ni	0,28	0,12	0,14
Cr	0,57	0,36	0,60	Cu	0,48	0,51	0,55
Mn	0,78	0,55	0,68	Zn	0,74	0,56	0,73

Phân tích cấu hình electron của M trong trong 3 đồng phân bền của cluster Si_3M cho thấy electron chủ yếu phân bố trên AO-3d và 4s của M. Hơn nữa, mật độ electron trên AO-3d(M) trong cluster lớn hơn trong nguyên tử cô lập, ngược lại mật độ electron AO-4s(M) trong cluster nhỏ

hơn trong nguyên tử cô lập. Hay nói cách khác, khi hình thành cluster pha tạp, mật độ electron trên AO-3d tăng và trên AO-4s giảm. Để đánh giá mức độ tăng và giảm mật độ electron của các nguyên tử pha tạp khi hình thành liên kết trong cluster, chúng tôi khảo sát sự biến thiên mật độ electron trên các AO-3d và 4s của nguyên tử M trong cluster so với trạng thái cô lập cơ bản (ký hiệu là Δd và Δs). Sự phụ thuộc của Δd , Δs vào nguyên tử pha tạp được biểu diễn ở Hình 3.



Hình 3. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của Δd , Δs vào M ứng với 3 dạng đồng phân

Đồ thị Hình 3 cho thấy khi pha tạp M=Sc-Zn sự thay đổi mật độ electron trên AO-4s lớn hơn AO-3d. Mặt khác sự phân tích cấu hình electron của M trong cluster ở trên cho thấy số electron chuyển từ AO-4s của M sang các nguyên tử Si cao hơn so với số electron chuyển từ Si sang AO-3d của M. Do vậy tất cả các nguyên tử M trong cluster đều mang điện tích dương.

Mặt khác, các giá trị Δd và Δs cũng thể hiện mức độ tham gia tạo liên kết của các AO hóa trị của các nguyên tử tham gia liên kết và thay đổi theo nguyên tử pha tạp. Giá trị Δd thay đổi giảm dần theo thứ tự: (Co, Ni) > (Sc-V, Mn, Fe) > (Cr, Cu, Zn), còn giá trị Δs thay đổi giảm dần theo thứ tự: (Sc-V) > (Mn, Fe, Co, Ni) > (Cr, Cu, Zn).

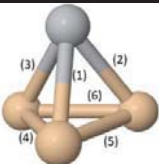
3.5. Phân tích định tính hình dạng MO

Để làm rõ bản chất liên kết hóa học trong các cluster chúng tôi tiến hành phân tích sự hình thành các MO từ các AO hóa trị. Các hàm sóng toàn phần có spin α , β lần lượt được ký hiệu là αMO và βMO . Khi αMO và βMO có hình dạng tương tự nhau thì được hiểu một cách định tính

là các electron trong các obitan đó chiếm cùng một MO không gian nếu xét cấu hình vỏ mở hạn chế (ROHF). Nếu hai obitan này đều bị chiếm thì spin tổng bằng 0.

Bảng 4. Phân tích đóng góp của MO hóa trị vào liên kết của 3Ti-2-triplet.

Liên kết được viết tắt là “lk”

Cặp α MO và β MO		AO của Si	AO của Ti	Si-Si		Si-Ti	
				Kiểu lk (σ, π)	Bậc lk	Kiểu lk (σ, π)	Bậc lk
α HOMO β HOMO		$3sSi_1, 3p_xSi_2, 3p_xSi_3$	$3d_{x^2-y^2}$	σ	+1/4(lk6)	π	+1/4(lk1,2,3)
α HOMO-1 β HOMO-1		$3p_xSi_1, 3p_ySi_2, 3p_ySi_3$	$3d_{xy}$	σ	+1/5(lk4,5)	π	+1/5(lk1,2,3)
α HOMO-4 β HOMO-3		$3p_ySi_1, 3p_ySi_2, 3p_ySi_3$	$3d_{z^2}$	σ	+1/6(lk4,5,6)	π	+1/6(lk1,2,3)
α HOMO-5 β HOMO-2		$3p_zSi_1, 3p_zSi_2, 3p_zSi_3$	$3d_{z^2}$	π	+1/6(lk 4,5,6)	σ	+1/6(lk1,2,3)
α HOMO-6 β HOMO-4		$3p_xSi_1, 3sSi_2, -3sSi_3$	$3d_{xz}$	σ σ^*	+1/6(lk 4,5) -1/6(lk 6)	σ π	+1/6(lk 2,3) +1/6(lk1)
α HOMO-7 β HOMO-5		$3sSi_1, -3sSi_2, -3sSi_3$	$3d_{yz}$	σ σ^*	+1/6(lk6) -1/6(lk4,5)	σ	+1/6(lk1,2,3)
α HOMO-8 β HOMO-6		$3sSi_1, 3sSi_2, 3sSi_3$	$3d_{z^2}$	σ	+1/6(lk 4,5,6)	σ	+1/6(lk1,2,3)
Tổng					0,70 (lk4,5) 0,75 (lk6)		1,28

Phân tích sự hình thành của 9 α MO bị chiếm cao nhất (α HOMO-8 đến α HOMO), 7 β MO bị chiếm cao nhất (β HOMO-6 đến β HOMO) của đồng phân 3Ti-2-triplet từ AO được tổng hợp trong Bảng 4. Hai electron độc thân phân bố trên các obitan α HOMO-2 và α HOMO-3 không tham gia tạo liên kết. Do đó bậc liên kết của Si-Si bằng 0,70 đối với liên kết số 4 và 5; bằng 0,75 đối với liên kết số 6 và bằng 1,28 đối với liên kết Si-Ti.

Thực hiện tương tự với đồng phân phẳng 3Ti-1-triplet, chúng tôi dự đoán được bậc liên kết bằng 0,65 hoặc 0,80 đối với liên kết Si-Si và 1,05 đối với liên kết Si-Ti. Sự phân tích định tính MO cho kết quả khá hợp lý khi so sánh bậc liên kết định tính với bậc liên kết Wiberg theo phân tích NBO ở trên. Cụ thể là bậc liên kết Si-Ti định tính của đồng phân 3Ti-1-triplet và 3Ti-2-triplet lần lượt là 1,04 và 1,26, xấp xỉ các giá trị bậc liên kết Wiberg tính theo NBO bằng 1,05 và 1,28 tương ứng. Chứng tỏ sự phân tích định tính ở trên là hợp lý.

Kết quả phân tích kiểu liên kết cho thấy AO-4s của nguyên tử Ti không tham gia xen phủ với AO của Si để hình thành liên kết. Nhưng phân tích ở trên cho thấy có sự giảm đáng kể mật độ electron trên AO-4s của nguyên tử pha tạp, chứng tỏ electron trên AO-4s đã chuyển sang khung silic, làm cho các nguyên tử pha tạp mang điện tích dương. Hơn nữa, phân tích MO còn cho thấy liên kết Si-Ti trong 3Ti-1-triplet chủ yếu là σ còn trong đồng phân 3Ti-2-triplet chủ yếu là π .

4. Kết luận

Tóm lại, tính toán hóa học lượng tử và phân tích phân bố electron NBO cho phép chúng tôi hiểu rõ hơn về cấu trúc, độ bền và liên kết hóa học của dãy cluster Si_3M ($\text{M}=\text{Sc-Zn}$) với các kết luận:

- Tất cả các cluster Si_3M đều có thể tồn tại 3 dạng đồng phân 3M-1, 3M-2 và 3M-3, phần lớn cluster có đồng phân bền nhất dạng thoi phẳng với M có 2 phối trí (3M-1), riêng Si_3Co và Si_3Ni bền nhất ở đồng phân phẳng với M có 3 phối trí (3M-3) và chỉ có Si_3Ti bền nhất ở đồng phân dạng tứ diện (3M-2).

- Độ bền cluster Si_3M biến đổi theo bản chất và cấu hình electron của nguyên tử pha tạp như sau: $(\text{Sc-V}) > (\text{Fe-Ni}) > (\text{Cr, Mn, Cu}) > \text{Zn}$, cluster pha tạp nguyên tử cùng nhóm có độ bền xấp xỉ nhau. Cluster Si_3Ti có độ bền cao nhất do tạo thành cấu trúc đặc khít, cấu hình electron bền và bậc liên kết Si-Ti cao nhất.

- Liên kết Si-M là liên kết cộng hóa trị phân cực, được tạo thành nhờ sự xen phủ giữa các AO-3d (M) và các AO-3s, AO-3p của các nguyên tử Si. Có sự chuyển mật độ electron từ AO-4s (M) sang khung silic, mức độ chuyển electron phụ thuộc vào độ âm điện của M. Mật độ electron trên AO-4s của M giảm mạnh, mạnh hơn sự tăng của mật độ AO-3d trên nguyên tử M nhờ sự xen phủ, nên mật độ electron tổng trên nguyên tử M giảm và M mang điện tích dương.

- Phân tích bản chất liên kết Si-Ti trong một số đồng phân của Si_3Ti cho thấy liên kết này vừa có bản chất của liên kết σ vừa có bản chất của liên kết π . Cụ thể hơn, liên kết Si-Ti trong đồng phân phẳng 3Ti-1-triplet chủ yếu mang bản chất σ , còn trong đồng phân tháp tam giác 3Ti-2-triplet chủ yếu mang bản chất π .

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu xin chân thành cảm ơn sự ủng hộ liên tục của Trường Đại học Quy Nhơn và Dự án TEAM do Quỹ VLIR (Vương quốc Bỉ) tài trợ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. Ashuri, Q. He, L. L. Shaw, *Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter*, Nanoscale, 8, 74-103, (2016).
2. C. Xu, T. R. Taylor, G. R. Burton, D. M. Neumark, *Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of silicon cluster anions Si_n^- ($n=3-7$)*, J. Chem. Phys., 108, 2134, (1998).
3. J. T. Lyon, P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijer, E. Janssens, P. Claes, P. Lievens, *Structures of silicon cluster Cations in the gas phase*, J. Am. Chem. Soc., 131, 1115, (2009).
4. P. Claes, et al., *Structural identification of caged vanadium doped silicon clusters*, Phys. Rev. Lett., 107, 173401, (2011).

5. K. Hiroaki, K. Vijay and K. Yoshiyuki, *Growth, magic behavior and electronic and vibrational properties of Cr-doped Si clusters*, Phys. Rev. B, 70, 245433, (2004).
6. V. T. Ngan, et al., *High magnetic Moments in Manganese – Doped Silicon Clusters*, Chem. Eur. J, 18, 15788-15793, (2012).
7. L. Ma, et al., *Growth behavior and magnetic properties of Si_nFe clusters*, Phys. Rev. B, 73, 125439, (2006).
8. I. Katakuse, et. al., *Mass distributions of copper, silver and gold clusters and electronic shell structure*, Int. J. Mass Spectron. Ion Processes, 67, 229, (1985).
9. S. -J. Lu et al., *Structural and Electronic Properties of AuSi_n^- ($n=4-12$) Clusters: Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Calculations*, J. Phys. Chem. C, 120, 25628-25637, (2016).
10. K. Koyasu, M. Akutsu, M. Mitsui and A. Nakajima, *Selective Formation of MSi_{16} ($M=\text{Sc, Ti, and V}$)*, J. Am. Chem. Soc. 127, 4998-4999, (2005).
11. R. Ulises, J. and S. N. Khanna, *Electronic counting rules for the stability of metal-silicon clusters*, Phys. Rev. B, 74, 035435, (2006).
12. N. D. Phi, N. T. Trung, E. Janssens and V. T. Ngan, *Electron counting rules for transition metal-doped Si_{12} clusters*, Chem. Phys. Lett., 643, 103-108, (2016).
13. X. Li, Z. Yan, S. Li, *Nature of structure and bonding between transition metal and mixed Si-Ge tetramers: a 20-electron superatom system*, J. Comput. Chem., 37, 2316, (2016).
14. F. Weinhold, G. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, *NBO 5*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, (2004).
15. M, J. Frisch et al, *Gaussian 09 (Revision C.01)*, Gaussian, Inc. Wallingford, CT, (2016).
16. H. -G. Xu, et al., *Structural and bonding properties of ScSi_n^- ($n=2-6$) clusters: photoelectron spectroscopy and density functional calculations*, Chin. Phys., 20, 4 043102, (2011).
17. L. Jun, Y. Jucai, X. Zhifei and N. Hongmei, *Study on structures and electronic properties of neutral and anionic $\text{TiSi}_n^{(0,-1)}$ ($n=1-8$) clusters using G4 theory*, J. Theor. Comput. Chem., 13, 5 1450038, (2014).
18. T. V. Tan, T. Q. Tri, *Quantum chemical study of low-lying electronic states of $\text{VSi}_3^{-/0}$ clusters and interpretation of anion photoelectron spectrum*, J. Phys. Chem. A, 1-23, (2016).
19. Y. Liu, et al., *The structures and properties of $\text{FeSi}_n/\text{FeSi}_n^+/\text{FeSi}_n^-$ ($n=1-8$) clusters*, Eur. Phys. J., 64, 27-35, (2011).