

NGHIÊN CỨU SỰ HẤP PHỤ CARBON MONOXIDE TRÊN CLUSTER GERMANI PHA TẬP NIKEN BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC TÍNH TOÁN

LÊ THỊ ĐẦU¹, NGUYỄN ĐỨC MINH², HỒ QUỐC ĐẠI³,
NGUYỄN NGỌC TRÍ⁴, VŨ THỊ NGÂN^{5*}

^{1,3,4,5}Phòng thí nghiệm hóa học tính toán và mô phỏng, Trường Đại học Quy Nhơn

²Khoa Khoa học, Trường Đại học Quảng Bình

TÓM TẮT

Nghiên cứu sự hấp phụ CO trên cluster Ge_nNi ($n = 1-9$) sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) tại mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d). Tất cả các đồng phân bền nhất của phức đều ở trạng thái spin thấp (singlet và triplet) được tạo thành từ tương tác giữa đồng phân bền nhất của cluster với CO. Các phức tạo thành đều có năng lượng hấp phụ và năng lượng tương tác âm. Khả năng hấp phụ của cluster pha tạp phụ thuộc vào kích thước cluster, mạnh nhất với $n=1$ và 3, yếu nhất với $n=2$, 8 và 9. Bản chất của sự hấp phụ này là hấp phụ hóa học do có liên kết cho nhận $\sigma(Ni-C)$ và tương tác cho nhận ngược từ AO-3d của Ni tới MO phản liên kết π^ của CO. Ảnh hưởng của nguyên tử Ge tới khả năng hấp phụ của cluster mạnh nhất đối với $n=9$. Tóm lại, khả năng hấp phụ của cluster Ge_nNi phụ thuộc chặt chẽ vào kích thước và cấu trúc cluster.*

Từ khóa: Hấp phụ CO, cluster germani pha tạp niken, năng lượng hấp phụ, năng lượng tương tác, tương tác cho nhận.

ABSTRACT

Adsorption of Carbon Monoxide on Ge_nNi ($n = 1-9$) Cluster Using Theoretical Methods

The adsorption of CO on Ge_nNi ($n = 1-9$) clusters using density functional theory (DFT) at the B3P86/6-311+G(d) level of theory was investigated. All of the most stable complexes, which are formed from interaction between CO and the lowest-lying isomers of the corresponding clusters, prefer the low spin states (singlet and triplet). The complexes possess negative adsorption energies and interaction energies; and the most negative one is with $n=1$ and 3; and the least negative with $n=2$, 8 and 9. The obtained results show that the adsorption of CO on the Ge_nNi clusters are of chemical nature with a coordination bond $\sigma(Ni-C)$ and back donation from AO-3d of Ni atom to anti-bonding orbital π^ of CO. The effect of the Ge atoms in the clusters on the adsorption ability is the strongest in the case of $n=9$. In conclusion, the CO adsorption ability of the Ge_nNi clusters strongly depends on size and structure of the cluster.*

Keywords: Carbon monoxide adsorption, Ni-doped germanium cluster, adsorption energy, interaction energy, donor-acceptor interaction.

1. Giới thiệu

Cluster nguyên tử được biết đến với những cấu trúc hình học đặc biệt, có đối xứng cao và tính chất mới. Gần đây, cluster germani nguyên chất được quan tâm nghiên cứu nhiều [1], [2] bởi

*Email: vuthingan@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 17/8/2018; Ngày nhận đăng: 20/12/2018

tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực vật liệu bán dẫn. Các nghiên cứu về cấu trúc và tính chất của cluster germani pha tạp nguyên tố khác cũng được quan tâm hơn như pha tạp halogen [3], [4], kim loại nhóm chính [5], kim loại chuyển tiếp [6], [7]... Những nghiên cứu này cho thấy độ bền của cluster thay đổi theo loại nguyên tử pha tạp, đặc biệt với các nguyên tố pha tạp là kim loại chuyển tiếp, AO-3d đóng vai trò quan trọng trong sự biến đổi từ tính và hoạt tính xúc tác của cluster. Các nghiên cứu gần đây còn chỉ ra rằng các cluster pha tạp kim loại chuyển tiếp ở kích thước bé có tiềm năng làm chất xúc tác tốt vì chúng vừa có khả năng cho vừa có khả năng nhận electron trong các quá trình chuyển hóa hóa học [8], [9].

Carbon monoxide (CO) là một khí không màu, không mùi và cực độc đối với người và động vật khi gặp phải ở nồng độ trên 35 ppm [10]. Nó được biết đến là một trong những khí thường gây tử vong nhất và là thành phần đáng kể trong các chất gây ô nhiễm không khí được tạo ra trong cuộc sống hàng ngày của con người. Một trong những mối quan tâm lớn hiện nay về môi trường là tìm ra cách giảm thiểu khí CO trong không khí và vì thế nhiều nghiên cứu tập trung vào việc tìm kiếm các vật liệu hấp phụ CO tốt để loại bỏ nó trước khi thải khí ra môi trường.

Đã có nhiều nghiên cứu về khả năng hấp phụ và giải hấp CO lên hợp kim như FeCo [11] hoặc cluster như cluster BN pha tạp Mg, Ge, Ga [10], cluster Au₃ pha tạp X=Sc, Y [12], cluster Au_n pha tạp Ag [13]... Soltani và cộng sự [10] đã cho rằng cluster BN pha tạp kim loại nhóm chính chỉ có khả năng hấp phụ yếu CO do chỉ hình thành tương tác van der Waals giữa CO và cluster. Đáng chú ý, các nghiên cứu về cluster pha tạp kim loại chuyển tiếp cho thấy khả năng hấp phụ CO của chúng cao hơn cluster tinh khiết [12]. Trên cơ sở đó, chúng tôi cho rằng nếu pha tạp một kim loại chuyển tiếp có khả năng hấp phụ tốt vào cluster germani thì có thể tạo thành những cluster có khả năng hấp phụ ưu việt. Vì vậy trong công trình này, chúng tôi thực hiện nghiên cứu sự hấp phụ carbon monoxide trên cluster germani pha tạp niken kích thước nhỏ bằng phương pháp hóa học tính toán với hi vọng tìm ra những thông tin lý thú về khả năng hấp phụ phân tử khí của loại cluster này.

2. Phương pháp tính

Chúng tôi sử dụng phần mềm tính toán Gaussian 03 (E.01) [14] với phiên bản hàm mật độ hỗn hợp B3P86 và bộ hàm cơ sở tách ba 6-311+G(d) để tối ưu hóa hình học và tính tần số dao động của cluster và phức hình thành giữa cluster và CO. Để đánh giá độ phù hợp của mức lý thuyết cho hệ phức nghiên cứu, chúng tôi so sánh độ dài liên kết (R), tần số dao động (ν) của các phân tử CO và Ni(CO)₄ tại mức lý thuyết B3P86/6-311+G (d) với kết quả thực nghiệm [15] ở Bảng 1.

Bảng 1. So sánh một số thông số tính toán tại B3P86/6-311+G(d) và thực nghiệm

Phân tử	Thông số	Lý thuyết	Thực nghiệm
CO (tự do)	R_{C-O} (Å)	1,1268	1,1283
	ν_{CO} (cm ⁻¹)	2225	2143
Ni(CO) ₄	R_{Ni-C} (Å)	1,8230	1,8172
	R_{C-O} (Å)	1,1364	1,1273
	ν_{CO} (cm ⁻¹)	2204	2132
		2132	2058

Số liệu trong Bảng 1 cho thấy các giá trị độ dài liên kết và tần số dao động tính toán khá gần với các dữ liệu thực nghiệm, chứng tỏ phương pháp B3P86 với bộ hàm cơ sở 6-311+G(d) là phương pháp tin cậy và phù hợp với hệ phức nghiên cứu. Để đánh giá năng lượng hấp phụ (E_{ad}) của các cluster với phân tử CO, chúng tôi tính toán giá trị năng lượng hấp phụ [16] của các cluster theo công thức (1). Trong đó: $E(CO)$, $E(Ge_nNi)$, $E(Ge_nNi\cdots CO)$ là năng lượng đã được hiệu chỉnh ZPE ở mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) ở hình học tối ưu của từng tiểu phân.

$$\Delta E_{ad} = E(Ge_nNi\cdots CO) - E(CO) - E(Ge_nNi) \quad (1)$$

Ngoài ra, năng lượng tương tác (E_{inter}) [17] của các cluster với phân tử CO được tính theo công thức (2). Trong đó: $E^{SP}(CO)$, $E^{SP}(Ge_nNi)$ ($n=1-9$) là năng lượng điểm đơn của CO và Ge_nNi ứng với hình học của chúng trong phức tương ứng.

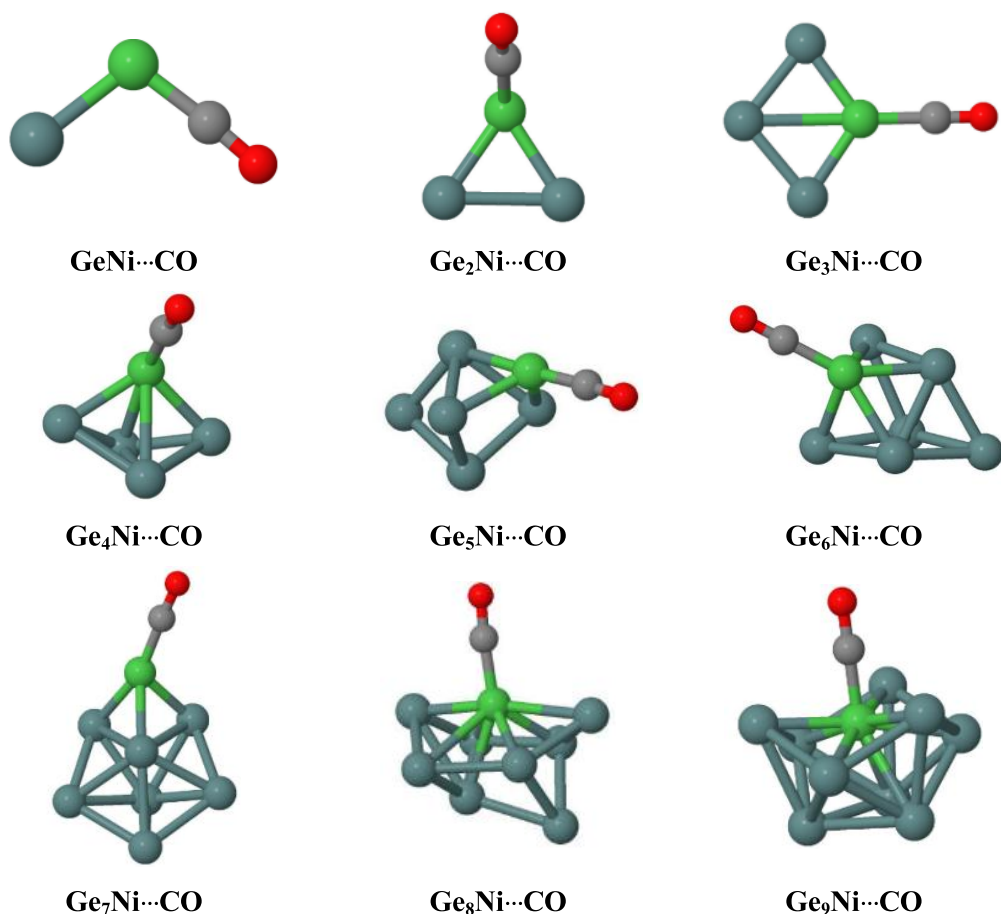
$$\Delta E_{int} = E(Ge_nNi\cdots CO) - E^{SP}(CO) - E^{SP}(Ge_nNi) \quad (2)$$

Để hiểu rõ hơn bản chất tương tác giữa CO và các cluster, chúng tôi thực hiện phân tích obitan liên kết tự nhiên bằng phần mềm NBO 5.G [18] và phân tích các điểm tới hạn liên kết trong các phức theo thuyết AIM sử dụng phần mềm AIM2000 [19] từ hàm sóng ở cùng mức lý thuyết như trên.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc của phức $Ge_nNi\cdots CO$ ($n=1-9$)

Thực hiện quá trình tìm kiếm có hệ thống và chi tiết, chúng tôi đã tìm được hơn 80 phức bền giữa CO với 9 cluster Ge_nNi ($n=1-9$). Kết quả cho thấy các phức có năng lượng hấp phụ âm nhất có sự hình thành tương tác giữa nguyên tử Ni của cluster và nguyên tử C của phân tử CO. Đáng chú ý, các phức bền nhất đều được tạo thành khi hấp phụ CO lên đồng phân bền nhất của cluster. Để khảo sát sự phụ thuộc của khả năng hấp thụ theo kích thước cluster, chúng tôi chọn phức bền nhất đối với mỗi cluster và cấu trúc của các phức được minh họa ở Hình 1. Trong đó hầu hết các phức đều ở trạng thái spin singlet. Riêng hai phức $GeNi\cdots CO$ và $Ge_2Ni\cdots CO$ ở trạng thái spin triplet vì các cluster kích thước nhỏ $GeNi$ và Ge_2Ni ưu tiên trạng thái spin triplet.



Hình 1. Các phức bền nhất khi hấp phụ CO lên cluster Ge_nNi ($n=1-9$)

Hầu hết các phức ở Hình 1 có trục của phân tử CO lệch so với trục chính của cluster, ngoại trừ cluster Ge_3Ni ở dạng thoi phẳng, phân tử CO nằm trên trục chính của nó và do đó phức $\text{Ge}_3\text{Ni}\cdots\text{CO}$ có cấu trúc đối xứng C_{2v} .

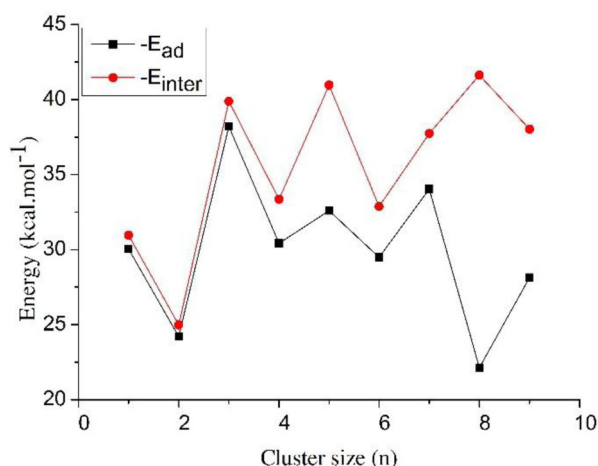
3.2. Năng lượng hấp phụ và năng lượng tương tác

Năng lượng hấp phụ và năng lượng tương tác của các phức bền nhất trong dãy trên được tính theo công thức (1) và (2) ở trên, số liệu thu được tổng hợp ở Bảng 2. Năng lượng tương tác thể hiện độ mạnh của tương tác giữa các monomer nhưng không tính đến năng lượng cần thiết để đưa các monomer từ hình học bền nhất của nó tới hình học bền trong phức. Do vậy, sự chênh lệch giữa 2 đại lượng này phụ thuộc vào 2 yếu tố là sự thay đổi về cấu trúc hình học của các monomer khi hình thành phức và sự chênh lệch về năng lượng dao động điểm không [20].

Bảng 2. Năng lượng hấp phụ và năng lượng tương tác (kcal.mol^{-1}), độ dài liên kết Ni-C và C-O ($\text{\AA}$) và độ tăng liên kết C-O ($\Delta d_{\text{C-O}}$, $\text{\AA}$) trong các hệ phức $\text{Ge}_n\text{Ni}\cdots\text{CO}$ ($n=1-9$)

Phức	E_{ad}	E_{inter}	$d_{\text{Ni-C}}$	$d_{\text{C-O}}$	$\Delta d_{\text{C-O}}$
$\text{GeNi}\cdots\text{CO}$	-30,04	-30,96	1,7256	1,1439	0,0171
$\text{Ge}_2\text{Ni}\cdots\text{CO}$	-24,20	-24,98	1,8085	1,1377	0,0110
$\text{Ge}_3\text{Ni}\cdots\text{CO}$	-38,21	-39,88	1,7818	1,1375	0,0108
$\text{Ge}_4\text{Ni}\cdots\text{CO}$	-30,42	-33,35	1,7892	1,1380	0,0112
$\text{Ge}_5\text{Ni}\cdots\text{CO}$	-32,59	-40,96	1,7670	1,1399	0,0132
$\text{Ge}_6\text{Ni}\cdots\text{CO}$	-29,49	-32,87	1,7790	1,1389	0,0122
$\text{Ge}_7\text{Ni}\cdots\text{CO}$	-34,04	-37,74	1,7810	1,1412	0,0145
$\text{Ge}_8\text{Ni}\cdots\text{CO}$	-22,13	-41,62	1,7605	1,1436	0,0169
$\text{Ge}_9\text{Ni}\cdots\text{CO}$	-28,14	-38,03	1,7641	1,1478	0,0209

Dữ liệu ở Bảng 2 cho thấy năng lượng hấp phụ của các phức đều khá âm và biến thiên trong khoảng -22,13 đến -38,21 kcal.mol^{-1} , chứng tỏ có sự hấp phụ mạnh phân tử CO lên các cluster. Dựa vào giá trị năng lượng hấp phụ có thể dự đoán rằng sự hấp phụ này là hấp phụ hóa học [21]. Để thấy rõ sự phụ thuộc của năng lượng hấp phụ và năng lượng tương tác vào kích thước cluster, chúng tôi xây dựng đồ thị biểu thị sự phụ thuộc độ lớn của 2 đại lượng trên vào số nguyên tử Ge trong cluster như trên Hình 2. Đồ thị ở Hình 2 cho thấy khả năng hấp phụ của các cluster Ge_nNi biến đổi mạnh theo kích thước cluster. Nhìn chung, cluster Ge_nNi với n là số lẻ có khả năng hấp phụ mạnh hơn cluster với n chẵn bên cạnh.



Hình 2. Độ lớn của năng lượng hấp phụ ($-E_{\text{ad}}$) và năng lượng tương tác ($-E_{\text{inter}}$) của dãy phức $\text{Ge}_n\text{Ni}\cdots\text{CO}$ ($n=1-9$)

Trị số của năng lượng tương tác luôn lớn hơn trị số của năng lượng hấp phụ, và sự chênh lệch giữa 2 đại lượng thay đổi theo kích thước của cluster. Khi $n=1-3$, sự chênh lệch đó khá nhỏ, chứng tỏ sự biến dạng của các monomer không đáng kể. Ngược lại, khi n tăng lên, sự biến dạng

của cluster là khá lớn, nhưng không theo quy luật xác định. Sự biến dạng của cluster lớn nhất với $n=8$ và sau đó tới $n=5, 9$.

Ngoài bản chất của nguyên tử pha tạp, cấu trúc hình học của cluster là yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ của cluster. Khi số lượng nguyên tử Ge tăng, nguyên tử Ni có xu hướng tạo thành cấu trúc đặc khít hơn với số phối trí của Ni cao hơn, cao nhất với Ge_9Ni . Do đó khi tâm Ni tương tác với CO sẽ bị ảnh hưởng nhiều hơn bởi các nguyên tử Ge xung quanh, làm cho khả năng hấp phụ phân tử CO giảm mặc dù năng lượng tương tác giữa 2 hợp phần của phức vẫn mạnh. Cụ thể, năng lượng hấp phụ đối với Ge_8Ni ít âm nhất ($-22,13 \text{ kcal.mol}^{-1}$), hay khả năng hấp phụ thấp nhất. Trong khi đó cluster Ge_3Ni có cấu trúc hình thoi phẳng, diện tích tiếp xúc và bề mặt tương đối rộng nên cluster này có khả năng hấp phụ tốt nhất.

Khoảng cách tương tác $\text{Ni}\cdots\text{C}$, độ dài liên kết C-O trong các phức $\text{Ge}_n\text{Ni}\cdots\text{CO}$ và độ tăng độ dài liên kết CO trong phức so với trong phân tử CO tự do được tổng hợp ở Bảng 2. Số liệu trong bảng cho thấy $\Delta d_{\text{C-O}}$ đều dương, chứng tỏ sau khi hấp phụ phân tử CO lên cluster, liên kết C-O bị kéo dài một khoảng từ $0,0108\text{--}0,0209 \text{ \AA}$. Nói cách khác, độ bền liên kết C-O giảm sau khi hình thành phức, điều này hoàn toàn hợp lý đối với nhận định về sự hấp phụ hóa học trong các hệ phức nghiên cứu.

Ngoài ra chúng tôi còn phân tích tần số dao động hóa trị của liên kết Ni-C, C-O trong phức và sự giảm tần số dao động hóa trị C-O của phức so với phân tử CO tự do ($\nu_{\text{CO}} = 2225,16 \text{ cm}^{-1}$) và tập hợp số liệu ở Bảng 3. Kết quả cho thấy sự thay đổi tần số dao động hóa trị khá lớn (từ $85,50$ đến $198,32 \text{ cm}^{-1}$), ứng với sự chuyển dời đỏ mạnh, chứng tỏ cluster đã tương tác mạnh với phân tử CO. Mặt khác tần số dao động của liên kết $\text{Ni}\cdots\text{C}$ cũng khá lớn, chứng tỏ tương tác xảy ra khá mạnh giữa nguyên tử C và Ni.

Bảng 3. Tần số dao động hóa trị của liên kết C-O, Ni-C và sự tăng tần số dao động hóa trị C-O trong phức bền nhất của các hệ cluster $\text{Ge}_n\text{Ni}\cdots\text{CO}$ ($n=1\text{--}9$)

Phức	ν_{CO}	ν_{CO}	$\nu_{\text{C-Ni}}$
$\text{GeNi}\cdots\text{CO}$	2110,69	114,47	533,01
$\text{Ge}_2\text{Ni}\cdots\text{CO}$	2120,53	104,63	429,00
$\text{Ge}_3\text{Ni}\cdots\text{CO}$	2139,66	85,50	481,96
$\text{Ge}_4\text{Ni}\cdots\text{CO}$	2131,30	93,86	463,60
$\text{Ge}_5\text{Ni}\cdots\text{CO}$	2124,82	100,34	494,07
$\text{Ge}_6\text{Ni}\cdots\text{CO}$	2126,21	98,95	477,83
$\text{Ge}_7\text{Ni}\cdots\text{CO}$	2110,97	114,19	473,05
$\text{Ge}_8\text{Ni}\cdots\text{CO}$	2096,13	129,03	509,54
$\text{Ge}_9\text{Ni}\cdots\text{CO}$	2026,84	198,32	503,89

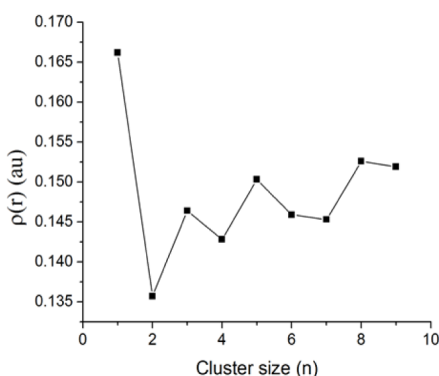
3.3. Bản chất hấp phụ hóa học của CO lên cluster Ge_nNi

Bản chất của sự hấp phụ hóa học CO lên bề mặt kim loại chuyển tiếp thường được giải thích theo mô hình Blyholder [22] với 2 hợp phần chính gồm: (1) liên kết σ theo cơ chế cho nhận

(donation) từ cặp electron ở MO- σ_s của phân tử CO (tập trung trên nguyên tử C) tới AO-d trống có đối xứng phù hợp của nguyên tử kim loại; (2) tương tác cho nhận ngược (back-donation) từ AO-d của nguyên tử kim loại tới orbital phản liên kết của C-O, MO- $\pi^*(\text{C-O})$. Tương tác thứ nhất dẫn tới sự giảm mật độ electron trên liên kết CO, tương tác thứ hai sẽ dẫn tới sự tăng mật độ electron trên C-O và giảm độ bền liên kết C-O.

3.3.1. Phân tích AIM

Để hiểu rõ sự hình thành, cũng như độ bền của các tương tác hình thành trong các phức $\text{Ge}_n\text{Ni}\cdots\text{CO}$ ($n=1-9$), chúng tôi tiến hành phân tích hình học topo của các phức theo thuyết AIM với mật độ electron được tính ở cùng mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d). Kết quả phân tích cho thấy có sự xuất hiện của các điểm tới hạn liên kết (BCP) tại các tiếp xúc $\text{C}\cdots\text{Ni}$. Thêm vào đó, giá trị mật độ electron $\rho(r)$ và Laplacian của mật độ ($\nabla^2\rho(r)$) tại các BCP đều khá lớn, trong khoảng 0,1357–0,1662 au và 0,5287–0,6220 au, tương ứng. Trong đó, mật độ electron $\rho(r)$ tại BCP của phức $\text{GeNi}\cdots\text{CO}$ đạt giá trị lớn nhất (0,1662 au); còn phức $\text{Ge}_2\text{Ni}\cdots\text{CO}$ có giá trị mật độ electron nhỏ nhất 0,1357 au. Mật độ electron khu trú tại các điểm tới hạn liên kết khá lớn, cùng với giá trị $\nabla^2\rho(r)$ dương, cho thấy liên kết Ni-C trong các phức giữa cluster với CO thuộc loại liên kết giữa những hợp phần với cấu hình vỏ đóng và có độ bền được đóng góp bởi một phần cộng hóa trị. Điều này phù hợp với bản chất liên kết cho nhận và khẳng định sự hấp phụ CO vào các cluster khảo sát thuộc loại hấp phụ hóa học.



Hình 3. Sự phụ thuộc mật độ electron $\rho(r)$ tại các điểm BCP vào kích thước cluster

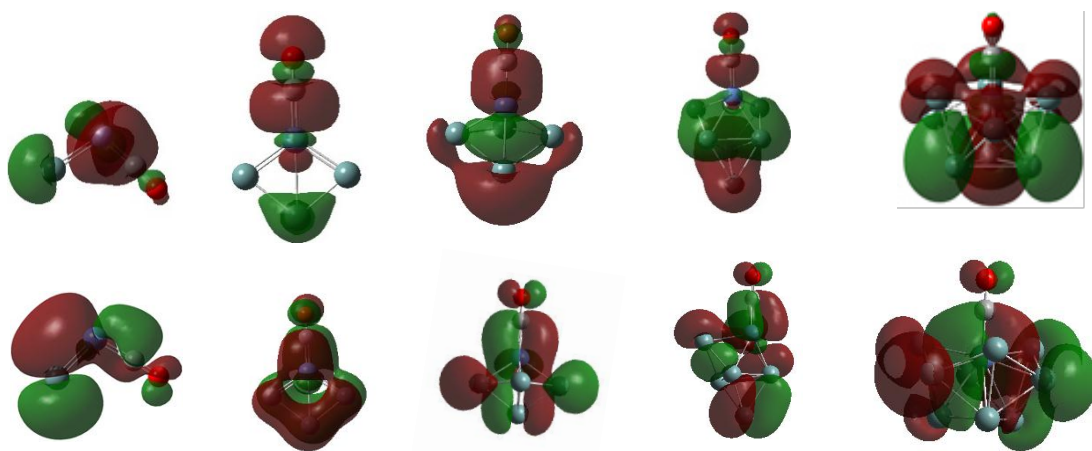
Hình 3 mô tả sự phụ thuộc của mật độ electron tại các BCP của liên kết Ni-C trong các phức theo kích thước cluster. Kết quả từ Hình 3 cùng với Hình 2 ở trên cho thấy độ lớn của năng lượng tương tác có mối liên hệ đồng biến với mật độ electron $\rho(r)$, nghĩa là những phức có mật độ electron tại BCP(Ni-C) lớn thì có năng lượng tương tác lớn. Như vậy, phân tích AIM cho thấy có liên kết hóa học Ni-C hình thành khi CO hấp phụ lên cluster Ge_nNi , liên kết đó thuộc kiểu tương tác giữa các hợp phần vỏ đóng với bản chất cộng hóa trị lớn.

3.3.2. Phân tích orbital phân tử

Để hiểu rõ bản chất tương tác orbital trong các phức hình thành chúng tôi phân tích hình ảnh MO của các phức $\text{Ge}_n\text{Ni}\cdots\text{CO}$. Hình 4 minh họa một số hình ảnh MO trong một số hệ phức $\text{Ge}_n\text{Ni}\cdots\text{CO}$.

Chúng tôi nhận thấy rằng mỗi phức có một MO mô tả liên kết sigma giữa Ni và C, kí hiệu là $\sigma(\text{Ni-C})$, liên kết này đại diện cho hợp phần cho từ MO- σ_s của phân tử CO tới Ni. Hình 4 (hàng trên) cho thấy có sự xen phủ orbital dọc theo liên kết Ni-C giữa nguyên tử pha tạp Ni và nguyên tử C. Do đó, chúng tôi khẳng định có tồn tại liên kết liên kết σ giữa Ni và C và liên kết Ni-C có sự đóng góp của hợp phần cộng hóa trị.

Hình 4 (hàng dưới) minh họa hình ảnh một số MO của phức minh họa tương tác cho nhận ngược từ các AO-3d của Ni tới các MO phản liên kết π^* của phân tử CO. Mặt khác, khi xem xét hình ảnh MO của các phức, chúng tôi nhận thấy có nhiều MO bị chiếm tạo thành từ sự xen phủ của các AO-3d (Ni) với MO- $\pi^*(\text{C-O})$, vì Ni có 5 AO-3d còn CO có 2 MO phản liên kết π^* . Do vậy có thể nói tương tác cho nhận ngược (back-donation) từ AO-3d của nguyên tử kim loại tới MO phản liên kết của C-O, MO- $\pi^*(\text{C-O})$ đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành liên kết Ni-C trong phức.



Hình 4. Hình ảnh một số MO biểu diễn liên kết σ giữa Ni và C (hàng trên); tương tác giữa AO-3d và orbital phản liên kết $\pi^*(\text{C-O})$ (hàng dưới) trong một số hệ phức $\text{Ge}_n\text{Ni}\cdots\text{CO}$

3.3.3. Phân tích NBO

Để hiểu kĩ hơn về sự hấp phụ hóa học của CO lên cluster Ge_nNi ($n=1-9$), chúng tôi dùng phương pháp NBO ở cùng mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) để tính điện tích trên các nguyên tử, mật độ chuyển điện tích (Charge Transfer, CT) từ cluster sang CO, năng lượng làm bền nhiễu loạn bậc hai, $\Delta E_{ij}^{(2)}$, của các tương tác cho nhận. Số liệu được tổng hợp trong Bảng 4.

Bảng 4. Năng lượng làm bền nhiễu loạn bậc hai (kcal.mol^{-1}) của tương tác cho-nhận từ Ni sang CO, điện tích (e) trên các nguyên tử C, O và tổng mật độ điện tích (CT, e) chuyển từ cluster sang CO trong phức $\text{Ge}_n\text{Ni}\cdots\text{CO}$

Phức	$\Delta E_{\text{LP} \rightarrow \pi^* (\text{C-O})}^{(2)}$	Điện tích		
		C	O	CO
$\text{GeNi}\cdots\text{CO}$	16,30	0,34427	-0,45222	-0,1080
$\text{Ge}_2\text{Ni}\cdots\text{CO}$	10,56	0,39305	-0,42795	-0,0349
$\text{Ge}_3\text{Ni}\cdots\text{CO}$	28,80	0,44021	-0,43047	+0,0097
$\text{Ge}_4\text{Ni}\cdots\text{CO}$	24,23	0,41150	-0,42766	-0,0162
$\text{Ge}_5\text{Ni}\cdots\text{CO}$	24,49	0,44768	-0,43820	+0,0095
$\text{Ge}_6\text{Ni}\cdots\text{CO}$	25,80	0,45541	-0,43184	+0,0236
$\text{Ge}_7\text{Ni}\cdots\text{CO}$	33,04	0,41286	-0,44317	-0,0303
$\text{Ge}_8\text{Ni}\cdots\text{CO}$	22,06	0,45486	-0,45191	+0,0030
$\text{Ge}_9\text{Ni}\cdots\text{CO}$	26,55	0,39674	-0,47490	-0,0782

Bảng 4 cho thấy có sự chuyển electron đáng kể từ các AO-3d bị chiếm của Ni sang MO phản liên kết trống $\pi^*(\text{C-O})$, với giá trị năng lượng làm bền nằm trong khoảng 21–33 kcal.mol^{-1} . Tương tác cho nhận ngược này sẽ làm tăng mật độ electron của phân tử CO nhưng làm giảm độ bền của liên kết CO. Vì thế nếu mật độ electron chuyển từ Ni sang CO vượt trội so với sự chuyển electron từ việc tạo liên kết cho nhận $\sigma(\text{Ni-C})$ thì mật độ electron trên CO sẽ âm, như trường hợp $n=1, 2, 4, 7$. Với $n=1$ và 7, phân tích NBO cho thấy có tồn tại liên kết $\sigma(\text{Ni-C})$ nhưng tương tác cho nhận ngược cũng rất mạnh với năng lượng làm bền 33,04 kcal.mol^{-1} . Với $n=2$ và 4, mặc dù tương tác cho nhận ngược không mạnh, nhưng liên kết $\sigma(\text{Ni-C})$ yếu hơn (không tìm thấy trong phân tích NBO, nhưng có tồn tại khi phân tích hình ảnh MO), nên mật độ electron trên CO cũng âm. Với $n=3, 5, 6$ và 8, mặc dù liên kết cho nhận $\sigma(\text{Ni-C})$ mạnh nhưng tương tác cho nhận ngược yếu hơn, nên tổng điện tích trên CO trong phức là dương.

Mặt khác, phân tích NBO sự chuyển điện tích từ khung germani vào MO phản liên kết $\pi^*(\text{C-O})$ là không đáng kể trong hầu hết các trường hợp. Chỉ có một ngoại lệ đó là hệ phức $\text{Ge}_9\text{Ni}\cdots\text{CO}$ có sự chuyển điện tích mạnh từ các nguyên tử Ge tới MO phản liên kết của CO, điều đó giải thích cho điện tích âm trên phân tử CO trong phức này, và gây nên do kiểu hình học có số phối trí cao của Ni trong Ge_9Ni .

4. Kết luận

Bằng phương pháp hóa học tính toán, chúng tôi đã rút ra được một số kết luận về sự hấp phụ của CO lên cluster Ge_nNi ($n=1-9$) như sau:

- Phức bền nhất của mỗi hệ được tạo thành từ đồng phân bền nhất của cluster với CO, có năng lượng hấp phụ trong khoảng -38,21 đến -22,13 kcal.mol^{-1} và năng lượng tương tác trong khoảng -41,62 đến -24,98 kcal.mol^{-1} . Trong dãy cluster Ge_nNi ($n=1-9$), cluster với $n=1, 3$ có khả năng hấp phụ cao nhất, còn $n=2, 8, 9$ có khả năng hấp phụ yếu nhất.

- Sự hấp phụ CO trong các phức khảo sát là hấp phụ hóa học. Bản chất của sự hấp phụ này gồm hai hợp phần: (1) liên kết cho nhận $\sigma(\text{Ni-C})$ được tạo thành nhờ sự cho cặp electron từ orbital sigma của CO tới nguyên tử Ni; (2) tương tác cho nhận ngược từ AO-3d của Ni tới MO phản liên kết π^* của CO. Bản chất của các orbital tham gia liên kết đóng vai trò quyết định đến hình học của phức.

- Các kết quả nghiên cứu cho thấy cluster Ge_nNi ($n=1-9$) có khả năng hấp phụ mạnh CO, và khả năng hấp phụ phụ thuộc vào kích thước của cluster. Điều này mở ra nhiều lựa chọn cho vật liệu hấp phụ CO ứng dụng trong xúc tác và xử lý môi trường.

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được thực hiện bởi sự tài trợ của Quỹ Nafosted mã số 104.06-2015.97.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. B. King, I. Silaghi- Dumitrescu, A. Kun, *A density functional theory study of five-, six- and seven-atom germanium clusters: distortions from ideal bipyramidal deltahedra in hypoelectronic structures*, Dalton Trans., 21, 3999, (2002).
2. R. B. King, I. Silaghi- Dumitrescu, M. Uță, *Density Functional Theory Study of 10-Atom Germanium Clusters: Effect of Electron Count on Cluster Geometry*, Inorg. Chem., 45, 4974, (2006).
3. Y. Negishi et al, *Photoelectron spectroscopy of germanium-fluorine binary cluster anions: the HOMO-LUMO gap estimation of Ge_n clusters*, Chem. Phys. Lett., 269, 199, (1997).
4. S. Yosida, K. Fuke, *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, 3880, (1999).
5. V.T. Ngan et al., *Experimental Detection and Theoretical Characterization of Germanium-Doped Lithium Clusters Li_nGe ($n=1-7$)*, J. Phys. Chem. A, 113, 9080, (2009).
6. J. Wang, L. Ma, J. Zhao, G. Wang, *Structural growth sequences and electronic properties of manganese-doped germanium clusters: MnGe_n ($2-15$)*, J. Phys. Condens. Matter., 20, 335223, (2008).
7. X. Li, K. Su, *Structure, stability and electronic property of the gold- doped germanium cluster: AuGe_n ($n=2-13$)*, Theor. Chem. Acc., 124, 345-354, (2009).
8. M.A. Hayat, *Colloidal Gold: Principles, Methods, and Applications*, Academic Press, San Diego, (1991).
9. G. Schmid, *Nanoclusters—Building Blocks for Future Nanoelectronic Devices*, Adv. Eng. Mater., 3, 737-820, (2001).
10. A. Soltani, M. Bezi Javan, *Carbon monoxide interactions with pure and doped $\text{B}_{11}\text{XN}_{12}$ ($X=\text{Mg, Ge, Ga}$) nano-cluster: A theoretical study*, RSC Advances., 10, 1039, (2015).
11. P. Rochana, J. Wilcox, *A theoretical study of CO adsorption on $\text{FeCo}(100)$ and the effect of alloying*, Surf. Sci., 605, 681, (2011).
12. N. T. Trung et al., *Nghiên cứu cấu trúc, độ bền và khả năng hấp phụ khí CO của cluster $\text{Au}_3\text{X}^{(-1/0/1)}$ ($X= \text{Sc, Y}$)*, Tạp chí hóa học, 54(3), 338-342, (2016).

13. P. Lievens et al, *Carbon Monoxide Adsorption on Silver Doped Gold Clusters*, J. Phys. Chem, 115, 2103 - 2109, (2011).
14. M.J. Frisch et al., *Gaussian 03 (Revision E.01)*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT (2008).
15. E. R. Davidson, K. L. Kunze, F. B. C. Machado, S. J. Chakravorty, *The Transition Metal-Carbonyl Bond*, Ace. Chem. Res, 26, 628-635, (1993).
16. A. J. P. Carvalho, A. V. Dordio, J. P. P. Ramalho, *A DFT study on the adsorption of benzodiazepine to vermiculite surfaces*, J. Mol. Model., 20, 2336-2344, (2014).
17. J. Řezáč, P. Hobza, *Benchmark Calculations of Interaction Energies in Noncovalent Complexes and Their Applications*, Chem. Rev., 116, 5038-5071, (2016).
18. J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold, *NBO 5.G. E. D. Glendening*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, (2004).
19. F. Biegler-König, J. Schönbohm, *An Update to the AIM2000 - Program for Atoms in Molecules*, J. Comp. Chem., (2002).
20. Đ.T. T. Diem, N. Đ. Minh, N. N. Tri, N. T. Trung, V. T. Ngan, *Adsorption of molecular hydrogen on Ge₃M, Ge₄M cluster using theoretical methods*, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, 7, 130-136, (2018).
21. R.R. Ford, D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz, P. Academic, *Carbon Monoxide Adsorption on the Transition Metals*, Book chapter in Advances in Catalysis., 21, 51-150, (1970).
22. G. Blyholder, *Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide*, J. Phys. Chem., 68(10), 2772-2777, (1964).