



Original Article

The Geometries and Stabilities of Neutral and Anionic Vanadium-Doped Germanium Clusters $VGe_n^{0/-}$ ($n = 9 - 13$): A Density Functional Theory Investigation

Nguyen Huu Tho*, Trang Thanh Tu, Trac Minh Nhan,
Pham Hong Cam, Pham Thi Thi

Saigon University, 273 An Duong Vuong, Ward 3, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 16 November 2018

Revised 05 December 2018; Accepted 15 March 2019

Abstract: The geometries and stabilities of $VGe_n^{0/-}$ ($n = 9 - 13$) clusters were systematically studied with the density functional theory (DFT) using the BP86 functional and LANL2DZ basis set. Several possible multiplicities of each cluster were tested to determine the most stable structure among the isomers. The average binding energy per atom, fragmentation energy, second order energy difference and HOMO-LUMO gaps were evaluated. The results indicate that the neutral and anionic clusters possessed higher stability when $n = 10$ and 12 . The vertical detachment energy (VDE) and adiabatic detachment energy (ADE) were also calculated for anionic clusters to investigate their stabilities. Among the neutral clusters, VGe_{10} had both the highest vertical ionization potential (VIP) and chemical hardness.

Keywords: BP86/LANL2DZ, binding energy, $VGe_n^{0/-}$ clusters, structure of clusters.

* Corresponding author.

Email address: nguyenhuutho04@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4827>



Nghiên cứu so sánh cấu trúc, độ bền của Cluster Germanium pha tạp Vanadium dạng trung hòa và dạng anion $VGe_n^{0/-}$ ($n = 9 - 13$) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ

Nguyễn Hữu Thọ*, Trang Thanh Tú, Trác Minh Nhân,
Phạm Hồng Cẩm, Phạm Thị Thi

Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, Phường 3, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Nhận ngày 16 tháng 11 năm 2018

Chỉnh sửa ngày 05 tháng 12 năm 2018; Chấp nhận đăng ngày 15 tháng 03 năm 2019

Tóm tắt: Cấu trúc hình học, độ bền của các cluster $VGe_n^{0/-}$ ($n = 9 - 13$) được nghiên cứu một cách hệ thống bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) sử dụng phiếm hàm BP86 kết hợp với bộ hàm cơ sở LANL2DZ. Mỗi cấu trúc cluster đều được khảo sát ở nhiều độ bội khác nhau để xác định cấu trúc bền nhất trong tất cả các đồng phân. Năng lượng liên kết trung bình, năng lượng phân mảnh, biến thiên năng lượng bậc hai và khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO đã được tính toán. Kết quả chỉ ra rằng các cluster trung hòa và anion có độ ổn định cao hơn khi $n = 10$ và 12 . Năng lượng tách VDE và ADE cũng được xác định để nghiên cứu sự ổn định của cluster anion. VGe_{10} có thể ion hóa (VIP) và độ cứng hóa học cao nhất trong tất cả các cluster trung hòa.

Từ khóa: BP86/LANL2DZ, năng lượng liên kết, cluster $VGe_n^{0/-}$, cấu trúc cluster.

1. Giới thiệu

Cluster bán dẫn của các kim loại chuyển tiếp đang trở thành chủ đề hấp dẫn đối với các nhà khoa học trong việc phát triển tìm kiếm vật liệu mới [1, 2]. Oxid của các nguyên tố p trong bảng hệ thống tuần hoàn bao gồm Ga^{3+} , Ge^{4+} , In^{3+} , Sn^{4+} và Sb^{5+} với cấu hình electron vỏ d^{10} tạo thành một nhóm chất có hoạt tính xúc tác quang cho sự phân hủy tạo thành H_2 và O_2 [3, 4].

Nghiên cứu về cluster vật liệu của các nguyên tố với cấu hình lớp vỏ d^{10} là một hướng nghiên cứu đầy tiềm năng trong sự phát triển của các ngành mới ứng dụng nano. Tính chất của vật liệu này có thể được thăm dò bằng cách khảo sát sự biến đổi kích thước, hình dạng và thành phần của cluster. Cluster của germanium pha tạp kim loại chuyển tiếp đã được nghiên cứu nhiều cả về lý thuyết và thực nghiệm. Vật liệu bán dẫn của germanium với cấu hình d^{10} , được nghiên cứu sử dụng trong nhiều lĩnh vực như quang xúc tác, quang detector, vật liệu điện cực âm cho pin lithium-ion năng lượng cao, nano dây, vật liệu siêu dẫn,... [4-9].

*Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyenuuho04@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4827>

Độ bền và cấu trúc của cluster germanium pha tạp kim loại vanadium đã được một số nghiên cứu thực hiện. Năm 2016, Xiao-Jiao Deng và cộng sự bằng cách dùng thực nghiệm phổ quang electron và phương pháp phiếm hàm mật độ B3PW91/6-311+G(d) xác định được tính chất electron và cấu trúc bền của các cluster VGe_n^{0-} ($n = 3 - 12$) [10]. Năm 2017, cũng bằng phương pháp DFT sử dụng sự gần đúng gradient suy rộng (generalized gradient approximation - GGA) với hàm PBE để tính năng lượng trao đổi GGA [11] qua phần mềm SIESTA, Chaouki Siouani và cộng sự đã nghiên cứu cấu trúc, tính ổn định và tính chất electron, từ tính của cluster VGe_n ($n = 1 - 19$) [12]. Tuy nhiên, có sự sai khác về dạng hình học của cấu trúc đồng phân bền cluster trung hòa trong kết quả của nhóm Chaouki Siouani so với nhóm Xiao-Jiao Deng.

Để đánh giá độ bền vững tương đối của các cluster trung hòa và anion, các thông số tính toán thường được đưa ra như năng lượng tách electron, năng lượng ion hóa, độ cứng. Vấn đề sử dụng năng lượng liên kết trung bình khi khảo sát về độ bền của cluster anion VGe_n^- hay năng lượng phân mảnh của các cluster trung hòa VGe_n vẫn chưa được chú trọng trong các nghiên cứu trước đây. Khi cluster germanium đạt giá trị $n = 9$ trở lên thì cấu trúc lồng kín thường sẽ xuất hiện và bao bọc nguyên tử kim loại được pha tạp vào cluster làm cho chúng trở nên bền vững hơn [13, 14]. Ngoài ra, qua tìm hiểu về các nghiên cứu trước, chúng tôi thấy rằng chưa có một công trình nào khảo sát độ bền và cấu trúc của VGe_{13} ở dạng anion. Vì vậy trong bài báo này, chúng tôi đã tiến hành so sánh cấu trúc và độ bền của cluster germanium pha tạp vanadium có kích thước lớn ở dạng trung hòa và dạng anion VGe_n^{0-} ($n = 9 - 13$) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) để làm rõ ràng hơn các vấn đề trên.

2. Phương pháp tính

Phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) được nhiều nhà khoa học sử dụng nhằm dự

đoán cấu trúc, độ bền và tính chất electron của các clusters kim loại [3, 10, 15, 16]. Trong nhiều phiếm hàm được sử dụng đối với phương pháp DFT thì phiếm hàm BP86 [17] kết hợp với bộ hàm cơ sở LANL2DZ [18-20] tỏ ra đạt được kết quả tốt có độ tin cậy cao, phù hợp với các giá trị thực nghiệm khi áp dụng cho việc tính toán cấu trúc các cluster kim loại chuyên tiếp được chọn trong các bài báo này [21, 22]. Tất cả các tính toán thực hiện tối ưu hình học, tần số dao động và năng lượng của các cấu trúc trong nghiên cứu này sử dụng phương pháp BP86/LANL2DZ thông qua phần mềm Gaussian 09 [23].

3. Kết quả và thảo luận

Trong nghiên cứu này đã dự đoán rất nhiều các cấu trúc bền của các cluster VGe_n^{0-} ($n = 9 - 13$) trong quá trình tìm kiếm cụ thể như đồng phân VGe_{10}^- đã tìm được 10 đồng phân bền và 6 đồng phân bền của VGe_{13}^- với năng lượng khác nhau. Nhưng trong hình 1 dưới đây chỉ đưa ra nhiều nhất 4 đồng phân bền có năng lượng tương đối thấp nhất đối với mỗi dạng cluster. Các đồng phân của cluster VGe_n^{0-} được kí hiệu là $\mathbf{nx-k}$, trong đó n là số nguyên tử Ge, $n = 9, 10, 11, 12, 13$; $x = n$ nếu cluster là trung hòa, $x = a$ nếu cluster là anion (-), k là số tự nhiên bắt đầu từ 1 đến 4 được sắp xếp tăng dần theo chiều của năng lượng tương đối. Các thông tin khác của đồng phân được chỉ ra trong ngoặc vuông [] gồm: trạng thái electron, nhóm điểm đối xứng và năng lượng tương đối tính theo eV (hình 1). Năng lượng tương đối của các đồng phân được tính từ sự khác nhau của năng lượng tổng (đã được hiệu chỉnh năng lượng điểm không ZPE) so với đồng phân có năng lượng thấp nhất.

3.1. Đồng phân bền của cluster trung hòa VGe_n ($n = 9-13$)

Đồng phân bền của cluster VGe_9 đều có cấu trúc dạng thuyền với thêm một nguyên tử germanium phân bố tại các vị trí khác nhau phía trên thuyền. Trong đó, đồng phân bền nhất đối với cluster VGe_9 là **9n-1** có cấu trúc dạng

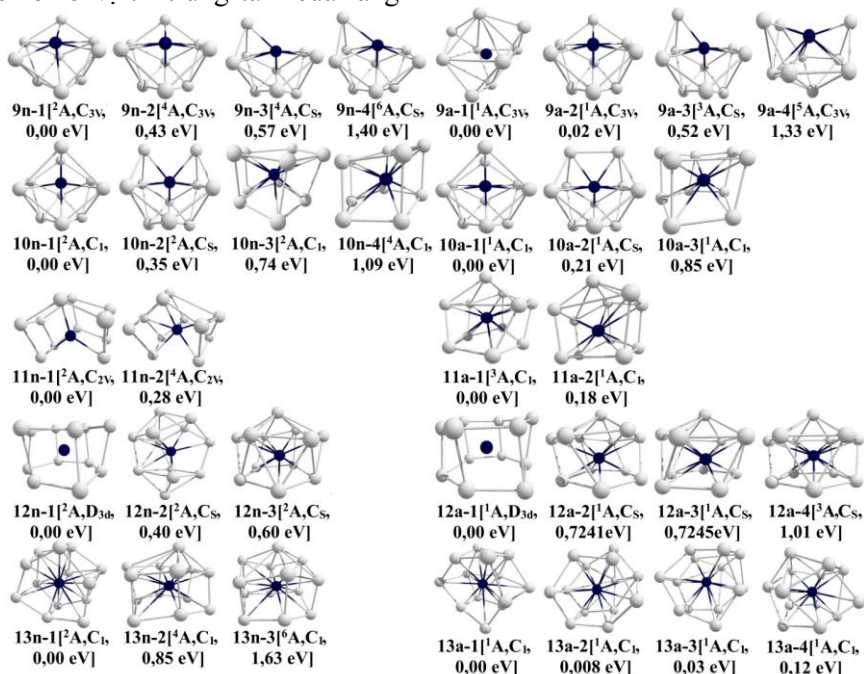
thuyền biến dạng với nguyên tử germanium phía trên thuyền nằm lệch so với nguyên tử trung tâm vanadium một ít và đồng phân này tồn tại ở trạng thái doublet. Đồng phân **9n-2**, **9n-3**, **9n-4** đều có cấu trúc thuyền hoàn chỉnh nhưng **9n-2** có nguyên tử germanium phía trên thuyền phân bố cùng vị trí trung tâm so với nguyên tử vanadium còn **9n-3** và **9n-4** lại có nguyên tử germanium phía trên thuyền nằm lệch sang trái. Các đồng phân **9n-2**, **9n-3**, **9n-4** có mức năng lượng chênh lệch lần lượt là 0,43 eV; 0,57 eV và 1,40 eV.

Đồng phân bền **10n-1** có cấu trúc dạng thuyền hoàn chỉnh với 2 nguyên tử germanium phía trên thuyền phân bố trước và sau so với nguyên tử trung tâm vanadium, đồng phân này tồn tại ở trạng thái doublet. Đối với đồng phân **10n-2** cũng có cấu trúc dạng hình thuyền hoàn chỉnh nhưng có hai nguyên tử germanium phía trên thuyền nằm đối xứng hai bên trái và phải so với nguyên tử trung tâm vanadium và có mức chênh lệch năng lượng đối với **10n-1** là 0,35 eV. Đồng phân **9n-3** và **9n-4** đều có dạng hình lăng trụ nằm cạnh bất đối xứng với nguyên tử vanadium chiếm vị trí trung tâm của lăng

trụ, dạng hình học này có thể chấp nhận là một dạng cấu trúc lồng, hai đồng phân này có trạng thái tồn tại lần lượt là doublet và quartet và mức năng lượng chênh lệch là 0,74 eV và 1,09 eV.

Đồng phân bền nhất của cluster VGe_{11} là **11n-1** có cấu trúc dạng hai khối hộp có sáu mặt hình thoi xếp chồng lên nhau ở một mặt bên với nguyên tử vanadium nằm ở cạnh chung và ở trạng thái doublet. Đồng phân **11n-2** cũng có cấu trúc tương tự **11n-1**, nhưng trạng thái tồn tại là quartet và chênh lệch năng lượng tương đối là 0,28 eV.

Đồng phân bền của cluster VGe_{12} là **12n-1** có cấu trúc dạng lăng trụ sáu cạnh biến dạng với nguyên tử vanadium chiếm vị trí trung tâm của lăng trụ. Đồng phân này tồn tại ở trạng thái doublet. Hai đồng phân **12n-2** và **12n-3** đều có dạng lăng trụ biến dạng với 2 mặt đáy khác nhau, nhưng trạng thái tồn tại và nhóm điểm đối xứng giống hoàn toàn với đồng phân bền và chênh lệch năng lượng tương đối lần lượt là 0,40 eV và 0,60 eV.



Hình 1. Cấu trúc bền của các cluster $VGe_n^{0/-}$ (n = 9 - 13).

Tất cả các đồng phân bền của cluster VGe_{13} đều có dạng lăng trụ sáu cạnh biến dạng với một nguyên tử germanium phân bố mặt đáy, còn nguyên tử vanadium chiếm ở trung tâm lăng trụ. Nhưng trạng thái tồn tại lại khác nhau điển hình là đồng phân bền nhất **13n-1** có trạng thái là doublet, đồng phân **13n-2** có trạng thái là quartet và đồng phân **13n-3** có trạng thái là sextet. Các đồng phân **13n-2** và **13n-3** có mức chênh lệch năng lượng tương đối so với đồng phân bền lần lượt là 0,85 eV và 1,63 eV.

Nhìn chung kết quả xác định các đồng phân bền của cluster VGe_n ($n = 9 - 13$) được tìm thấy trong nghiên cứu này có sự tương đồng với nghiên cứu của nhóm tác giả Xiao-Jiao Deng [10] nhưng lại sự sai khác so với nghiên cứu của nhóm tác giả Siouani [12]. Chỉ duy nhất đồng phân VGe_{11} có sự tương đồng về cấu trúc so với nghiên cứu của nhóm tác giả Siouani.

3.2. Đồng phân bền của cluster anion VGe_n^- ($n = 9 - 13$)

Đồng phân của cluster VGe_9 tồn tại ở các dạng hình học khác nhau. Đồng phân bền nhất là đồng phân **9a-1** có cấu trúc bát diện hay còn gọi là kim tự tháp đôi tám mặt với ba nguyên tử germanium phân bố tại các vị trí khác nhau, trong đó hai nguyên tử germanium nằm ở hai mặt trên của của kim tự tháp trên còn một nguyên tử germanium còn lại thì nằm ở một mặt dưới của kim tự tháp dưới. Điều đặc biệt là nguyên tử vanadium lại chiếm ở trung tâm của bát diện làm cho cấu trúc bền nhất trở thành cấu trúc lồng bền vững và tồn tại ở trạng thái singlet. Và dự đoán rằng cấu trúc lồng sẽ xuất hiện ở các giá trị n tiếp theo. Các đồng phân còn lại đều có cấu trúc là nguyên tử vanadium lộ ra ngoài và năng lượng tương đối là 0,02 eV; 0,52 eV; 1,33 eV. Đồng phân **9a-2** có mức năng lượng chênh lệch nhỏ so với **9a-1** nên được cho rằng cả hai đồng phân này đều cùng tồn tại.

Cấu trúc bền nhất của cluster VGe_{10}^- là **10a-1** tương tự như **10n-1** tồn tại ở trạng thái singlet. Các đồng phân tiếp theo thì có mức năng lượng chênh lệch tương đối so với đồng phân bền **10a-1** lần lượt là 0,21 eV; 0,85 eV và

0,86 eV và đều tồn tại ở trạng thái singlet nhưng **10-4** có trạng thái là triplet. Đúng như dự đoán, cấu trúc lồng đã xuất hiện ở $n=10$, đã tạo nên cho đồng phân này một cấu trúc bền hoàn hảo.

11a-1 là đồng phân bền nhất của cluster VGe_{11}^- , có cấu trúc dạng hình lăng trụ năm cạnh bất đối xứng với nguyên tử germanium phân bố mặt đáy của lăng trụ và nguyên tử vanadium chiếm ở vị trí trung tâm của lăng trụ, trạng thái tồn tại là triplet. Đồng phân **11a-2** cũng có cấu trúc dạng hình lăng trụ năm cạnh bất đối xứng với nguyên tử germanium nằm ở mặt đáy của lăng trụ và nguyên tử vanadium chiếm ở vị trí trung tâm của lăng trụ nhưng biến dạng hơn so với đồng phân bền. Điều đó dẫn đến trạng thái tồn tại thay đổi là singlet. Mức chênh lệch năng lượng cho đồng phân này so với đồng phân bền là 0,18 eV.

Đối với VGe_{12} - thì **12a-1** có cấu trúc tương tự với đồng phân bền **12n-1**, đồng phân này có và trạng thái là singlet. Các đồng phân **12a-2**, **12a-3** và **12a-4** đều có chung một dạng cấu trúc là dạng lăng trụ biến dạng với một hai mặt đáy khác nhau, một đáy là năm cạnh và một đáy là sáu cạnh, nguyên tử germanium phân bố tại mặt đáy sáu cạnh và nguyên tử vanadium chiếm ở vị trí trung tâm của lăng trụ. Mức năng lượng chênh lệch năng lượng của các đồng phân **12a-2**, **12a-3** và **12a-4** lần lượt là 0,7241 eV; 0,7245 eV và 1,01 eV.

Các đồng phân của cluster VGe_{13}^- cũng có cấu trúc tương tự với các đồng phân của cluster VGe_{13} là dạng lăng trụ sáu cạnh biến dạng với một nguyên tử germanium phân bố ở mặt đáy, còn nguyên tử vanadium chiếm ở trung tâm lăng trụ. Các đồng phân này chẳng những giống nhau ở cấu trúc mà còn giống nhau về trạng thái tồn tại là singlet. Mức năng lượng chênh lệch của các đồng phân **13a-2**, **13a-3** và **13a-4** so với đồng phân bền **13a-1** lần lượt là 0,008 eV; 0,03 eV và 0,12 eV. Vì năng lượng chênh lệch tương đối của **13a-2** và **13a-3** so với đồng phân bền tương đối nhỏ nên khả năng tồn tại của hai đồng phân này với đồng phân bền là rất cao.

Như vậy, đã có sự tương đồng về cấu trúc bền của cluster anion VGe_n^- ($n = 9 - 13$) mà

nghiên cứu này tìm ra so với kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả Xiao-Jiao Deng [10].

3.3 So sánh độ bền của cluster $VGe_n^{0/-}$ ($n = 9 - 13$)

Để khảo sát độ bền của các cluster pha tạp, một số thông số năng lượng sau được tính toán

Bảng 1. Thế ion hóa VIP, ái lực electron VEA, độ cứng hóa học η , năng lượng liên kết trung bình E_b , biến thiên năng lượng bậc hai Δ^2E , năng lượng phân mảnh thứ nhất E_f , khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO E_{gap} của cluster VGe_n ($n = 9 - 13$) (eV)

VGe_n	VIP	VEA	η	E_b	Δ^2E	E_f	E_{gap}
VGe_9	7,34	3,10	4,24	4,10	-0,26	4,63	1,03
VGe_{10}	7,51	2,70	4,80	4,17	1,06	4,89	1,57
VGe_{11}	6,80	3,15	3,65	4,14	-1,40	3,83	0,76
VGe_{12}	6,87	3,09	3,78	4,22	0,71	5,23	1,12
VGe_{13}	6,45	2,65	3,79	4,24	0,43	4,52	1,17

Bảng 2. Năng lượng tách VDE, năng lượng tách ADE, năng lượng liên kết trung bình E_b , biến thiên năng lượng bậc hai Δ^2E , năng lượng phân mảnh thứ nhất E_f , khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO E_{gap} của cluster VGe_n^- ($n = 9 - 13$) (eV)

VGe_n^-	VDE	ADE	E_b	Δ^2E	E_f	E_{gap}
VGe_9^-	3,53	3,41	4,34	-0,28	4,80	1,27
VGe_{10}^-	3,45	3,60	4,41	1,36	5,09	1,36
VGe_{11}^-	3,15	3,50	4,35	-1,65	3,72	0,66
VGe_{12}^-	3,44	3,64	4,43	1,61	5,37	1,30
VGe_{13}^-	2,66	2,88	4,38	-0,96	3,76	1,78

3.3.1. Năng lượng tách

Năng lượng tách VDE (vertical detachment energy) và năng lượng tách ADE (adiabatic detachment energy) là các thông số đặc trưng để khảo sát tính ổn định tương đối của cluster anion được tính theo công thức:

$$VDE = E_{\text{trung hòa}} - E_{\text{anion}};$$

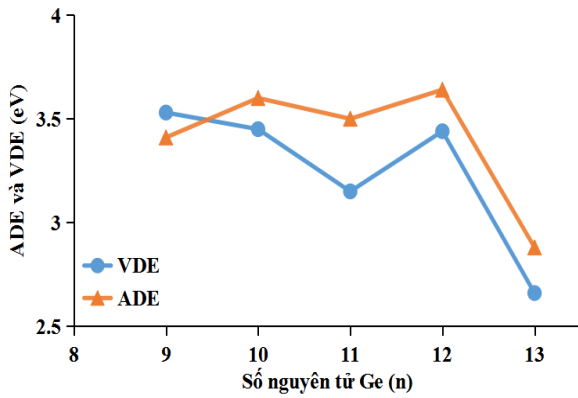
$$ADE = E_{\text{trung hòa}} - E_{\text{anion}}$$

Trong đó, $E_{\text{trung hòa}}$ (VDE) là năng lượng tổng của cluster trung hòa được tối ưu hóa cùng dạng hình học cơ bản với cluster của anion, $E_{\text{trung hòa}}$ (ADE) và E_{anion} lần lượt là năng lượng tổng của cluster trung hòa và anion ở trạng thái cơ bản được tối ưu riêng rẽ. Kết quả tính toán được thống kê ở bảng 1 và đồ thị biểu diễn sự

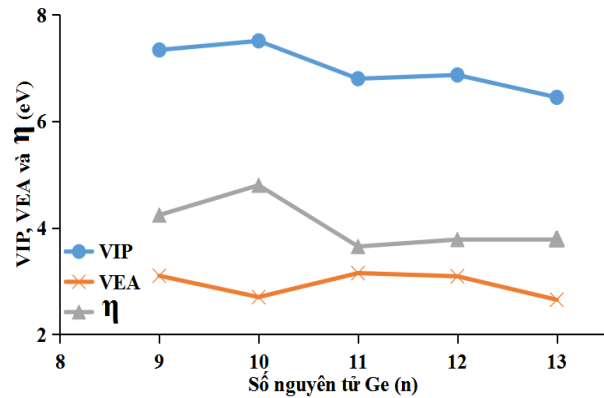
cho đồng phân bền nhất: năng lượng tách VDE, năng lượng tách ADE, thế ion hóa VIP, ái lực electron VEA, độ cứng hóa học (η), năng lượng liên kết trung bình (E_b), biến thiên năng lượng bậc hai (Δ^2E), năng lượng phân mảnh thứ nhất (E_f) và khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO (E_{gap}).

phụ thuộc của ADE và VDE vào kích thước cluster được thể hiện ở hình 2.

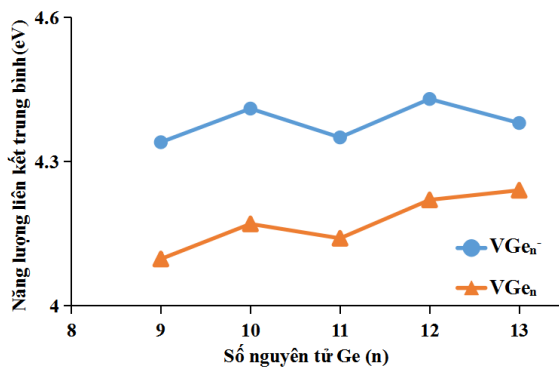
Dựa vào đồ thị, thấy được các cluster anion đều có VDE và ADE cao ở các n chẵn và thấp ở các n lẻ, riêng VDE của VGe_9^- cao vượt trội so với các cluster trong nghiên cứu. Đồng thời, các giá trị năng lượng tách VDE và năng lượng tách ADE phù hợp với các giá trị thực nghiệm trong nghiên cứu của nhóm tác giả Xiao-Jiao Deng [10], cụ thể như giá trị ADE của VGe_{11}^- và VGe_{12}^- lần lượt là 3,50 eV và 3,64 eV so với giá trị thực nghiệm lần lượt là 3,6 và 3,4 eV với sai số là $\pm 0,2$ eV gần so với thực nghiệm hay giá trị VGe_{10}^- có giá trị VDE = 3,45 eV cũng rất gần so với giá trị thực nghiệm là 3,44 eV. Qua đó, nghiên cứu này đã chỉ ra các cluster VGe_{10}^- và VGe_{12}^- có sự ổn định cao cho nên chúng được dự đoán là bền vững.



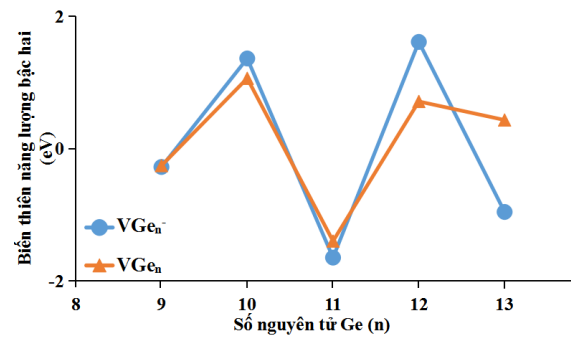
Hình 2. Sự phụ thuộc của năng lượng tách VDE, ADE vào kích thước cluster VGe_n^- .



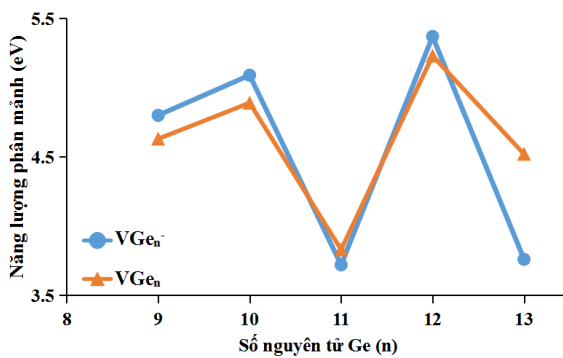
Hình 3. Sự phụ thuộc của thế ion hóa, ái lực electron và độ cứng hóa học vào kích thước cluster VGe_n^- .



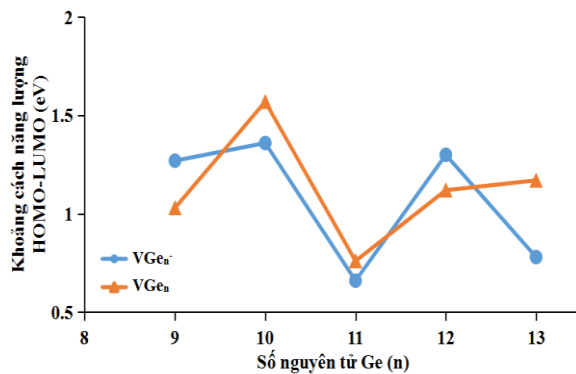
Hình 4. Sự phụ thuộc của năng lượng liên kết trung bình vào kích thước cluster $VGe_n^{0/-}$.



Hình 5. Sự phụ thuộc của biến thiên năng lượng bậc hai vào kích thước cluster $VGe_n^{0/-}$.



Hình 6. Sự phụ thuộc của năng lượng phân mảnh vào kích thước cluster $VGe_n^{0/-}$.



Hình 7. Sự phụ thuộc của khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO vào kích thước cluster $VGe_n^{0/-}$.

3.3.2. Thế ion hóa, ái lực electron và độ cứng hóa học

Thế ion hóa VIP (vertical ionization potential), ái lực electron VEA (vertical electron affinity) và độ cứng hóa học (η) là những thông số đặc trưng để khảo sát tính ổn định tương đối của cluster trung hòa và được tính toán theo công thức:

$$VIP = E_{\text{cation}}^+ - E_{\text{trung hòa}};$$

$$VEA = E_{\text{trung hòa}} - E_{\text{anion}}^-; \eta = VIP - VEA$$

Trong đó, E_{cation}^+ và E_{anion}^- lần lượt là giá trị năng lượng tổng tương ứng của cluster cation và anion được tối ưu hóa cùng dạng hình học cơ bản với cluster trung hòa, $E_{\text{trung hòa}}$ là năng lượng tổng của cluster trung hòa ở trạng thái cơ bản. Kết quả tính toán được thống kê ở bảng 2 và đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của VIP, VEA và η vào kích thước cluster được thể hiện ở hình 3. Dựa vào đồ thị, các cluster trung hòa có sự biến đổi ở các thông số không tuân theo quy luật. Cluster VGe_{10} có giá trị cao nhất ở độ cứng hóa học và VIP nhưng lại rất thấp ở VEA, còn VGe_{11} lại có giá trị cao nhất ở VEA nhưng lại thấp ở hai đại lượng còn lại. Vì thế, dự đoán VGe_{10} có tính ổn định cao nhất trong cluster trung hòa.

3.3.3. Năng lượng liên kết trung bình, biến thiên năng lượng bậc 2, năng lượng phân mảnh và khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO

Để khảo sát đầy đủ hơn về độ bền cho cả cluster trung hòa và anion, nghiên cứu này sử dụng thêm các thông số là năng lượng liên kết trung bình (E_b), biến thiên năng lượng bậc hai (Δ^2E), năng lượng phân mảnh (E_f) và khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO (E_{gap}) và được tính theo công thức sau:

$$E_{b \text{ } VGe_n} = \frac{n.E_{Ge} + E_V - E_{VGe_n}}{n+1};$$

$$E_{b \text{ } VGe_n^-} = \frac{(n-1).E_{Ge} + E_V + E_{Ge^-} - E_{VGe_n^-}}{n+1}$$

$$\Delta^2E = E_{VGe_{n+1}^{0/-}} + E_{VGe_{n-1}^{0/-}} - 2E_{VGe_n^{0/-}};$$

$$E_{f \text{ } VGe_n^{0/-}} = E_{Ge} + E_{VGe_{n-1}^{0/-}} - E_{VGe_n^{0/-}}$$

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

Trong đó, E_{Ge} , E_{Ge^-} , E_V , $E_{VGe_n^{0/-}}$, $E_{VGe_{n-1}^{0/-}}$ là năng lượng tổng của các nguyên tử V , Ge , Ge^- và các cluster $VGe_n^{0/-}$, $VGe_{n-1}^{0/-}$ bền nhất ở trạng thái cơ bản. Kết quả tính toán được thống kê ở bảng 1 và bảng 2 và đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của E_b , Δ^2E , E_f và E_{gap} vào kích thước cluster được thể hiện lần lượt ở các hình 4, hình 5, hình 6 và hình 7. Nhìn vào các đồ thị, nhận thấy một điểm chung là hầu như chúng đều tăng ở các giá trị n chẵn và giảm ở các giá trị n lẻ. Điều đó cho thấy rằng, ở các cluster $VGe_{10}^{0/-}$ và $VGe_{12}^{0/-}$ có sự ổn định tương đối làm cho chúng trở nên bền hơn so với các cluster trong hệ nghiên cứu. Ngoài ra, cluster VGe_n^- ($n = 10, 12$) có các giá trị E_b , Δ^2E , E_f lớn hơn so với VGe_n ($n = 10, 12$) nên có thể khẳng định rằng cluster VGe_n^- ($n = 10, 12$) có xu hướng bền hơn so với cluster VGe_n ($n = 10, 12$). Mặt khác, khi nhìn vào khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO, nghiên cứu này cho thấy VGe_{10} có khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO cao vượt trội, khoảng 1,57 eV, tiếp đó là VGe_{10}^- có $E_{\text{gap}} = 1,36$ eV. Kết hợp với các phân tích về thông số bền ở trên, nghiên cứu này đã chỉ ra cluster VGe_{10} và VGe_{12} ở hai dạng trung hòa và anion sẽ bền nhất trong các cluster trong nghiên cứu này.

3. Kết luận

Cấu trúc hình học và độ bền của các cluster $VGe_n^{0/-}$ ($n = 9 - 13$) đã được nghiên cứu một cách hệ thống bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ sử dụng phiếm hàm BP86 kết hợp với bộ hàm cơ sở LANL2DZ. Các cấu trúc bền nhất ở dạng trung hòa và dạng anion đều có spin ở trạng thái lần lượt là doublet và singlet. Dựa vào năng lượng tách VDE và ADE thấy được VGe_{10}^- và VGe_{12}^- sẽ là những cấu trúc rất ổn định. Dựa vào thế ion hóa và độ cứng hóa học thì VGe_{10} có tính bền vững cao. Các giá trị năng lượng liên

kết trung bình, biến thiên năng lượng bậc hai, năng lượng phân mảnh, khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO cho thấy các cluster VGe_n^{0-} ($n = 10$ và 12) bền hơn các cluster khác trong hệ nghiên cứu. Tổng hợp các thông số bền, nghiên cứu này cho rằng VGe_n^{0-} bền nhất tại $n = 10$ và 12 trong phạm vi $n = 9 - 13$.

Tài liệu tham khảo

- [1] Shunping Shi, Yiliang Liu, Chuanyu Zhang, Banglin Deng, Gang Jiang, A Computational Investigation of Aluminum-doped Germanium Clusters by Density Functional Theory Study, Computational and Theoretical Chemistry, 1054 (2015) 8-15. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2014.12.004>.
- [2] Wen-Jie Zhao, Yuan-Xu Wang, Geometries, stabilities, and Magnetic Properties of $MnGe_n$ ($n = 2-16$) Clusters: Density-functional Theory Investigations, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 901 (1-3) (2009) 18-23. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2008.12.039>.
- [3] Shi Shun-Ping, Liu Yi-Liang, Deng Bang-Lin, Zhang Chuan-Yu, and Jiang Gang, Density Functional Theory Study of The Geometrical and Electronic Structures of $Ge_nV^{(0,+1)}$ ($n = 1 - 9$) clusters, World Scientific Publishing Company, 30 (2016) 1750022-1750039. <https://doi.org/10.1142/S0217979217500229>.
- [4] J.Stato, H.Kobayashi, K. Ikarashi, N.Saito, H.Nishiyama, and Y. Inoue, Photocatalytic Activity for Water Decomposition of RuO_2 -Dispersed Zn_2GeO_4 with d^{10} Configuration, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (14) (2004) 4369-4375. DOI: 10.1021/jp0373189.
- [5] Daoxin Dai, Molly Piels, and John E. Bowers, Monolithic Germanium/Silicon Photodetectors With Decoupled Structures: Resonant APDs and UTC Photodiodes, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 20 (6) (2014) 3802214-3802227. DOI: 10.1109/JSTQE.2014.2322443
- [6] C. Y. Chou, G. S. Hwang, On The Origin of The Significant Difference in Lithiation Behavior Between Silicon and Germanium, Journal of Power Sources, 263, (2014) 252-258. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.011>.
- [7] Siwen Zhang, Bosi Yin, Yang Jiao, Yang Liu, Xu Zhang, Fengyu Qu, Ahmad Umar, Xiang Wu, Ultra-long Germanium Oxide Nanowires: Structures and Optical Properties, Journal of Alloys and Compounds, 606 (2014) 149-153. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.171>.
- [8] T. Herrmannsdörfer, V. Heera, O. Ignatchik, M. Uhlarz, A. Mücklich, M. Posselt, H. Reuther, B. Schmidt, K.-H. Heinig, W. Skorupa, M. Voelskow, C. Wündisch, R. Skrotzki, M. Helm, and J. Wosnitza, Superconducting State in a Gallium-Doped Germanium Layer at Low Temperatures, Physical Review Letters, 102 (2009) 217003-217006. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.217003.
- [9] Vijay Kumar, and Yoshiyuki Kawazoe, Metal-Encapsulated Caged Clusters of Germanium with Large Gaps and Different Growth Behavior than Silicon, Physical Review Letters, 88 (2002) 235504-235507. DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.235504.
- [10] Xiao-Jiao Deng, Xiang-Yu Kong, Hong-Guang Xu, Xi-Ling Xu, Gang Feng, and Wei-Jun Zheng, Photoelectron Spectroscopy and Density Functional Calculations of VGe_n^- ($n = 3 - 12$) Clusters, The Journal of Physical Chemistry C, 119 (20) (2015) 11048-11055. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp511694c>.
- [11] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Physical Review Letters, 77 (1996) 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [12] Chaouki Siouani, Sofiane Mahtout, Sofiane Safer, and Franck Rabilloud, Structure, Stability and Electronic and Magnetic Properties of VGe_n ($n = 1-19$) Clusters, The Journal of Physical Chemistry A, 121 (18) (2017) 3540-3554. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpca.7b00881>.
- [13] Jin Wang, and Ju-Guang Han, A Theoretical Study on Growth Patterns of Ni-Doped Germanium Clusters, The Journal of Physical Chemistry B, 110 (15) (2006) 7820-7827. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0571675>
- [14] Debashis Bandyopadhyay and Prasenjit Sen, Density Functional Investigation of Structure and Stability of Ge_n and Ge_nNi ($n = 1 - 20$) Clusters: Validity of the Electron Counting Rule, The Journal of Physical Chemistry A, 114 (4) (2010) 1835-1842. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp905561n>.
- [15] Soumaia Djaadi, Kamal Eddine Aiadi, and Sofiane Mahtout, First Principles Study of Structural, electronic and magnetic properties of $Ge_nSn^{(0,+1)}$ ($n=1-17$) clusters, Journal of Semiconductors, 39 (4) (2018) 42001-420013. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/39/4/042001>.

- [16] İskender Muz, Mustafa Kurban, Kazım Şanlıç, Analysis of the Geometrical Properties and Electronic Structure of Arsenide Doped Boron Cluster: Ab-initio approach, *Inorganica Chimica Acta*, 474 (2018) 66-72. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.01.030>.
- [17] A. D. Becke, Density-functional exchange - energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Review A*, 38 (1988) 3098-3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [18] W. R. Wadt, P. J. Hay, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi, *The Journal of Chemical Physics*, 82 (1) (1985) 284-298. <https://doi.org/10.1063/1.448800>.
- [19] W. R. Wadt, P. J. Hay, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 82 (1) (1985) 299-310. <https://doi.org/10.1063/1.448975>.
- [20] W. R. Wadt, P. J. Hay, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1) (1985) 270-283. <https://doi.org/10.1063/1.448799>.
- [21] Gabriele Manca, Samia Kahla, Jean-Yves Saillard, Rémi Marchal, Jean-François Halet, Small Ligated Organometallic Pd_n Clusters (n = 4 - 12): A DFT Investigation, *Journal of Cluster Science*, 28 (2) (2017) 853-868. <https://doi.org/10.1007/s10876-017-1168-2>.
- [22] Tran Dieu Hang, Huynh Minh Hung, Lam Ngoc Thiem. M. T. Nguyen Hue, Electronic structure and thermochemical properties of neutral and anionic rhodium clusters Rh_n, n = 2 - 13. Evolution of structures and stabilities of binary clusters Rh_mM (M = Fe, Co, Ni; m = 1 - 6). *Computational and Theoretical Chemistry*, 1068 (2015) 30-41. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.06.004>.
- [23] J. M. Frisch, et al. (2010). *Gaussian 09, Revision C.01*. Gaussian, Inc., Wallingford CT.