



Original Article

The Geometries, Stabilities and Electronic Property of Cationic Vanadium Doped Germanium Cluster Ge_nV^+ ($n=9-13$) from Density Functional Theory

Nguyen Huu Tho*, Trang Thanh Tu

Faculty of Pedagogy in Natural Sciences, Saigon University, 273 An Duong Vuong, Ward 3, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 17 September 2019

Revised 01 November 2019; Accepted 02 November 2019

Abstract: Geometries associated relative stabilities, averaged binding energy, fragmentation energy, second-order energy difference and energy gaps of V-doped germanium cationic clusters Ge_nV^+ ($n = 9-13$) have been investigated by using density functional theory with the BP86 exchange-correlation potential and effective core potential (ECP) LanL2DZ basis sets. Natural population analysis charge is also examined to understand the associated charge transfer in structures of clusters. When an electron is removed from neutral cluster Ge_nV to form the cation cluster Ge_nV^+ , geometric structure of the lowest energy isomers change. The endohedral cage structure of the cation clusters appears at $n = 10$ in the cluster Ge_{10}V^+ . The lowest energy isomers of cation cluster are in triplet state or singlet state. The cluster Ge_{10}V^+ is found to be the most stable in terms of stability parameters in the all system Ge_nV^+ ($n = 9 - 13$).

Keywords: BP86/LANL2DZ, binding energy, V-Ge clusters, structure of clusters.

* Corresponding author.

Email address: nguyenhuutho04@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4946>



Nghiên cứu cấu trúc, độ bền và tính chất electron của cluster Germanium pha tạp Vanadium dạng cation Ge_nV^+ ($n = 9-13$) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ

Nguyễn Hữu Thọ*, Trang Thanh Tú

¹*Khoa sư phạm khoa học tự nhiên, Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, Phường 3, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam*

Nhận ngày 17 tháng 9 năm 2019

Chỉnh sửa ngày 01 tháng 11 năm 2019; Chấp nhận đăng ngày 02 tháng 11 năm 2019

Tóm tắt: Cấu trúc hình học, độ bền, năng lượng liên kết trung bình, năng lượng phân mảnh, biến thiên năng lượng bậc hai và khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO của các cluster cation germanium pha tạp vanadium Ge_nV^+ ($n = 9 - 13$) được nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ sử dụng phiếm hàm trao đổi-tương quan BP86 kết hợp với bộ cơ sở thể lõi hiệu dụng LanL2DZ. Phân bố điện tích tự nhiên NPA cũng được tính toán để tìm hiểu hướng chuyển điện tích trong các cấu trúc. Khi tách đi một electron để tạo thành cation Ge_nV^+ từ cluster trung hòa Ge_nV vẫn có sự thay đổi cấu trúc hình học ở các đồng phân có năng lượng thấp nhất. Cấu trúc lồng kín của cluster cation bắt đầu hoàn toàn chiếm ưu thế ở cluster Ge_{10}V^+ . Các đồng phân có năng lượng thấp nhất của các cluster cation đều có trạng thái electron là singlet hoặc triplet. Cluster Ge_{10}V^+ được xem là tương đối bền vững nhất khi xét theo các thông số bền trong hệ thống Ge_nV^+ ($n = 9 - 13$).

Từ khóa: BP86/LANL2DZ, năng lượng liên kết, V-Ge clusters, cấu trúc cluster.

1. Mở đầu

Trong những năm gần đây, các cluster của vật liệu khác nhau đã thu hút được sự quan tâm lớn của các nhà khoa học. Các nghiên cứu về các cluster đã tạo ra một tác động ảnh hưởng sâu sắc không chỉ đối với sự hiểu biết về cấu trúc và liên kết mà còn tạo ra những thiết kế hợp lý của các vật liệu mới có tính chất hóa học phù hợp [1]. Các nghiên cứu về chúng đã trở thành một chủ

đề nghiên cứu nóng trong cả vật lý và hóa học. Do kích thước rất nhỏ nên những hiểu biết về các tính chất vật lý và hóa học của chúng trở nên rất quan trọng đối với nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như vật liệu quang điện tử, chất xúc tác, nanoelectronic và spintronic [2-4]. Các cluster có tính bán dẫn được hình thành bởi các nguyên tố nhóm 14 bằng tuần hoàn cũng đã được nghiên cứu nhiều cả về mặt thực nghiệm và lý thuyết theo những mục tiêu ứng dụng công nghệ

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyenhuutho04@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4946>

của chúng. Germanium và silicon là những nguyên tố bán dẫn quan trọng nhất. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng cấu trúc của các cụm Germanium và silicon nhỏ rất giống nhau, trong khi các cấu trúc lớn hơn về cơ bản là khác nhau [5].

Trong nhiều thập kỷ qua, các cluster Germanium tinh khiết và pha tạp đã được nghiên cứu sâu về thực nghiệm [6-8] và về mặt lý thuyết [9-11]. Zhao và Wang [12] đã nghiên cứu hình học, độ bền và tính chất electron của cluster $FeGe_n$ ($n = 9-16$). Họ phát hiện ra rằng sự pha tạp của một nguyên tử sắt Fe vào các cluster Ge_n tinh khiết góp phần làm ổn định khung germanium và các khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO của các cluster $FeGe_n$ thường nhỏ hơn các cluster Ge_n tinh khiết tương ứng. Trong nghiên cứu của họ liên quan đến các tính chất của các cụm Germanium nhỏ pha tạp nhôm, Shi và cộng sự [13] cho thấy cấu trúc năng lượng thấp nhất của $AlGe_n$ tương tự như các cấu trúc năng lượng thấp nhất của các cluster Germanium tương ứng tinh khiết. Năm 2013, Li và cộng sự [14] đã khảo sát ảnh hưởng của một nguyên tử vàng Au trong các cluster anion Germanium $AuGe_n^-$ ($n = 1 - 13$). Họ phát hiện ra rằng các cluster có $n = 12$ là những cluster ổn định nhất so với kích thước khác. Năm 2011, tính chất electron và từ tính của cluster Germanium nhỏ Ge_n ($n = 1 - 13$) pha tạp Mn, Co và Ni đã được nghiên cứu bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) do Kapila và cộng sự thực hiện [15]. Họ phát hiện ra rằng các cluster Ge_n pha tạp Ni ổn định hơn khi so sánh với các cluster Ge_n pha tạp Co và Mn. Tang và cộng sự [16] đã nghiên cứu cấu trúc và độ bền của cluster kim loại chuyển tiếp 3d $Ge_{12}M$ ($M = Sc, Ni$). Họ phát hiện ra rằng tất cả các cluster $Ge_{12}M$ đều có năng lượng pha tạp (doping energies - DE) và khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO tương đương với các cluster tinh khiết. Mahtout và cộng sự [4] đã xác định các tính chất electron và từ tính của các cluster Ge_nCr ($15 \leq n \leq 29$). Họ đã chỉ ra rằng cấu trúc của Ge_{n+1} và Ge_nCr trở nên chặt khít hơn và chuyển sang cấu trúc gần với hình cầu với việc thêm một hoặc nhiều nguyên tử lõi vào các cluster có kích thước $n = 17, 19$ và 22.

Đã có một số nghiên cứu về cluster Germanium pha tạp Vanadium được công bố. Năm 2005, Singh và cộng sự đã nghiên cứu tính ổn định của ống nano Germanium pha tạp các nguyên tử Vanadium bằng cách sử dụng tính toán DFT và cho rằng các ống nano lục giác kích thước lớn Germanium pha tạp Vanadium có tính chất của một kim loại [17]. Năm 2015, Xiao-Jiao Deng và cộng sự bằng cách dùng thực nghiệm phổ quang electron và phương pháp DFT tại mức B3PW91/6-311+G(d) xác định được tính chất electron và cấu trúc bền của các cluster VGe_n^- ($n = 3 - 12$) [18]. Năm 2017, cũng bằng phương pháp DFT sử dụng sự gần đúng gradient suy rộng (generalized gradient approximation - GGA) với hàm PBE, Chaouki Siouani và cộng sự đã nghiên cứu cấu trúc, tính ổn định và tính chất electron, từ tính của cluster VGe_n ($n = 1 - 19$) [19]. Các nghiên cứu trên chỉ tập trung nghiên cứu ở hai dạng điện tích là trung hòa và anion. Chỉ có duy nhất một nghiên cứu vào năm 2016, do nhóm tác giả Shi Shun-Ping về cấu trúc hình học và cấu trúc electron của cluster $VGe_n^{(0,\pm 1)}$ ($n = 1 - 9$) bằng phiếm hàm B3LYP với bộ cơ sở LanL2DZ là có nghiên cứu về dạng điện tích cation [20] và nhận được kết quả là khi thay đổi điện tích từ trung hòa sang anion và cation thì đồng phân có năng lượng thấp nhất sẽ không thay đổi cấu trúc hình học lẫn sự phân bố của nguyên tử Vanadium pha tạp vào. 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 Ge_nV ($n = 10 - 13$) ở dạng cation. Vì vậy trong bài báo này, chúng tôi sẽ tiến hành nghiên cứu cấu trúc và độ bền của cluster Germanium pha tạp Vanadium dạng cation Ge_nV^+ ($n = 9-13$) và so sánh với dạng trung hòa và dạng anion $Ge_nV^{0/-}$ ($n=9-13$) ở nghiên cứu trước [21] bằng phương pháp phiếm hàm mật độ.

2. Phương pháp tính

Hiện nay, lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) được sử dụng nhiều trong tính toán lượng tử nhằm dự đoán cấu trúc, độ bền và tính chất electron của các clusters kim loại [15, 17, 18],

[20]. Một trong những phẩm hàm được sử dụng nhiều đối với phương pháp DFT đó là phẩm hàm BP86 [17]. Khi kết hợp phẩm hàm này với bộ hàm cơ sở thể lõi hiệu dụng LanL2DZ [22-24] trong tính toán cấu trúc các cluster kim loại chuyển tiếp đã tỏ ra đạt được kết quả tốt, có độ tin cậy cao, phù hợp với các giá trị thực nghiệm nhưng lại giảm được thời gian, công sức tính toán [25, 26]. Do đó, tất cả các quá trình thực hiện tối ưu hình học, tính tần số dao động và năng lượng của các cấu trúc trong nghiên cứu này sử dụng mức BP86/LanL2DZ cho các phép tính toán thông qua phần mềm Gaussian 09 [27].

3. Kết quả thảo luận

Để tìm kiếm tất cả các đồng phân cation có thể có của mỗi cluster, chúng tôi đã dùng cấu trúc từ các cluster trung hòa và anion đã tìm kiếm trước đây [21] và tối ưu hóa ở những độ bội khác nhau. Các đồng phân anion, trung hòa và cation của cluster $\text{Ge}_n\text{V}^{z/0/+}$ được kí hiệu là $\mathbf{tx-z}$, trong đó t là số nguyên tử Ge, $t = 9 - 13$; $x = n$ nếu cluster là trung hòa, $x = c$ nếu cluster là cation (+), $x = a$ nếu cluster là anion (-), z là số tự nhiên bắt đầu từ 1 đến 4 được sắp xếp tăng dần theo chiều tăng 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. Cấu trúc của đồng phân VGe_n^+ ($n=9-13$)

Trong mỗi giá trị kích thước n của cluster cation VGe_n^+ ($n = 9 - 13$) chúng tôi để lại 4 đồng phân có năng lượng tương quan thấp nhất. Hình học biểu diễn cấu trúc các đồng phân này được trình bày ở hình 1.

Ge_9V^+ : Đồng phân **9c-1** có cấu trúc dạng thuyền có nguyên tử Germanium nằm ở phía trên thuyền với đối xứng C_{3v} và trạng thái electron là triplet. Đồng phân **9c-2** cũng có cấu trúc dạng thuyền nhưng nguyên tử Germanium nằm lệch

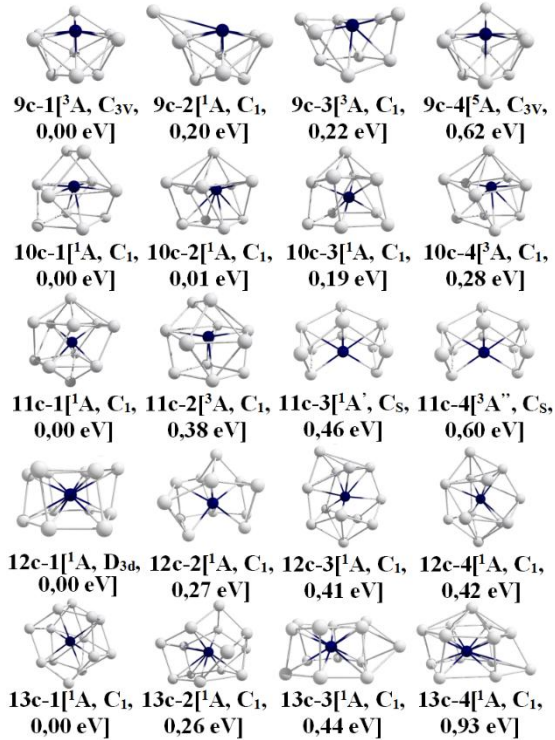
hắn sang phía trái làm thay đổi trạng thái electron là singlet và nhóm điểm đối xứng là C_1 . Đồng phân **9c-3** có cấu trúc lăng trụ biến dạng với hai mặt đáy khác nhau, **9c-4** có cấu trúc giống với **9c-1**. Mức năng lượng chênh lệch của các đồng phân **9c-2**, **9c-3** và **9c-4** lần lượt là 0,20 eV; 0,22eV và 0,62 eV.

Ge_{10}V^+ : Các đồng phân của Ge_{10}V^+ đều có dạng lăng trụ bất đối xứng biến dạng khác nhau. **10c-1** có cấu trúc lăng trụ bốn cạnh biến dạng với hai nguyên tử Germanium cùng phân bố ở một mặt nên làm cho nhóm điểm đối xứng là C_1 và trạng thái electron là singlet. Các đồng phân **10c-2**, **10c-3** và **10c-4** đều có cấu trúc lăng trụ biến dạng với hai mặt đáy khác nhau, một mặt năm cạnh và một mặt bốn cạnh và nguyên tử Germanium phân bố ở các mặt đáy. Trong đó, đồng phân **10c-2** và **10c-4** có nguyên tử Germanium phân bố ở mặt đáy năm cạnh còn **10c-3** thì nguyên tử Germanium phân bố ở mặt đáy bốn cạnh. Mức năng lượng chênh lệch tương đối nhỏ của **10c-2** so với **10c-1** là 0,01 eV nên dự đoán rằng hai đồng phân này cùng tồn tại với nhau. Ngoài ra, cấu trúc lồng kín thực sự cũng đã bắt đầu xuất hiện ngay cluster Ge_{10}V^+ này.

Ge_{11}V^+ : Cấu trúc lồng của **11c-1** có dạng lăng trụ biến dạng với hai mặt đáy khác nhau, một mặt năm cạnh và một mặt bốn cạnh và hai nguyên tử Germanium phân bố ở mỗi mặt đáy. Đồng phân này có trạng thái là singlet. Đồng phân **11c-2** có dạng như **11c-1** nhưng có sự khác nhau ở sự phân bố hai nguyên tử Germanium là hai nguyên tử Germanium này đều chiếm ở mặt đáy năm cạnh làm trạng thái electron thay đổi thành triplet. Đồng phân **11c-3** và **11c-4** đều có dạng hai khối hộp sáu mặt hình thoi xếp chồng lên nhau với nhóm điểm đối xứng là C_s . Mức năng lượng chênh lệch của **11c-2**, **11c-3** và **11c-4** so với **11c-1** là 0,38 eV; 0,46 eV và 0,60 eV.

Ge_{12}V^+ : **12c-1** là đồng phân bền nhất của cluster Ge_{12}V^+ có cấu trúc lăng trụ sáu cạnh biến dạng với nguyên tử Vanadium nằm lọt thỏm ở vị trí trung tâm lăng trụ tạo nên một cấu trúc lồng hoàn hảo với nhóm điểm đối xứng bậc cao là D_{3d} và trạng thái electron là singlet. **12c-2** và **12c-3** và **12c-4** đều có cấu trúc biến dạng với nhóm

điểm đối xứng và trạng thái electron đều giống nhau là C_1 và singlet. Mức năng lượng chênh lệch của **12c-2** và **12c-3** và **12c-4** so với đồng phân bền lần lượt là 0,27 eV; 0,41 eV và 0,42 eV.

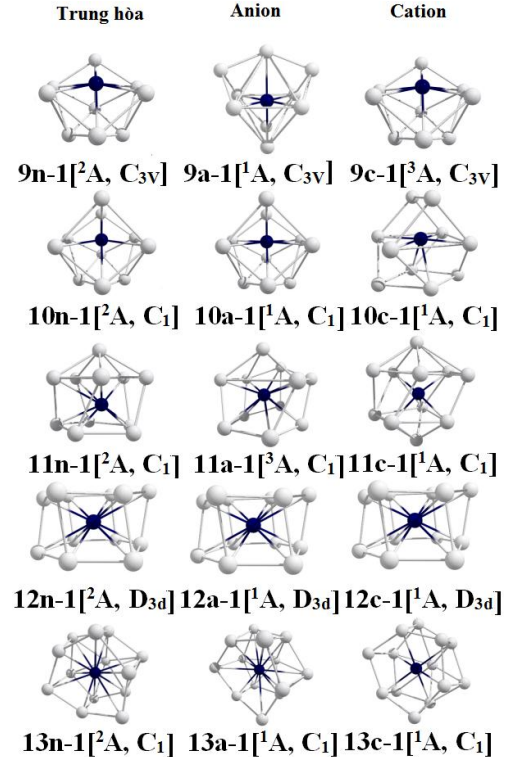


Hình 1. Cấu trúc bền của cluster Ge_nV^+ ($n = 9 - 13$).

Ge₁₃V⁺: Đồng phân bền nhất của cluster $Ge_{13}V^+$ là **13c-1** có dạng lăng trụ sáu cạnh biến dạng với nguyên tử Germanium phân bố ở mặt đáy. Nhóm điểm đối xứng của **13c-1** là C_1 và trạng thái electron là singlet. Các đồng phân **13c-2**, **13c-3** và **13c-4** tồn tại ở các cấu trúc khác nhau nhưng lại có nhóm điểm đối xứng và trạng thái electron tương tự như đồng phân **13c-1** và mức năng lượng chênh lệch của các đồng phân này lần lượt là 0,26 eV; 0,44 eV và 0,93 eV.

Nhìn chung, khi cluster Ge_nV tách đi một electron để tạo thành cation Ge_nV^+ vẫn có sự thay đổi cấu trúc hình học lẫn sự phân bố của các nguyên tử Germanium ở các đồng phân có năng lượng thấp nhất. Cụ thể trong nghiên cứu này, sự biến đổi rõ rệt xảy ra ở $Ge_{10}V^+$ và $Ge_{11}V^+$ khi so sánh tương đối với nhau về mặt hình học (hình

2) Ở các kích thước $n = 9, 12, 13$, các cluster này vẫn giữ nguyên cấu trúc hoặc biến dạng đi một chút ít khi tách đi một electron từ cluster trung hòa. Ngoài ra, cấu trúc lồng kín của cluster cation bắt đầu hoàn toàn chiếm ưu thế ở cluster $Ge_{10}V^+$.



Hình 2. Cấu trúc bền của cluster $Ge_nV^{0/+}$ ($n = 9 - 13$).

3.2. So sánh độ bền của các đồng phân Ge_nV^+ ($n = 9 - 13$)

Để so sánh độ bền của các đồng phân Ge_nV^+ ($n = 9 - 13$) có năng lượng thấp nhất, nghiên cứu này đã sử dụng các thông số 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. Các thông số này được tính như sau:

$$E_{b(Ge_nV^+)} = \frac{n \cdot E_{Ge} + E_{V^+} - E_{Ge_nV^+}}{n + 1}$$

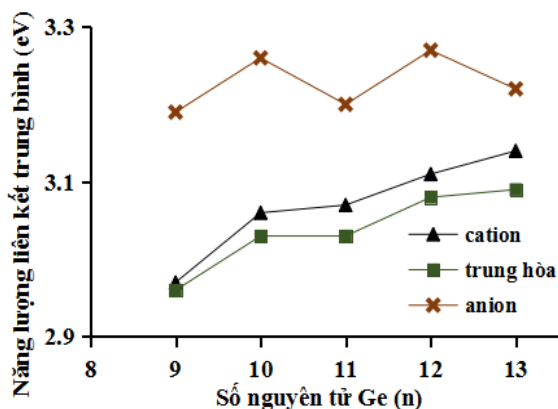
$$\Delta^2E = E_{Ge_{n+1}V^+} + E_{Ge_{n-1}V^+} - 2 \cdot E_{Ge_nV^+}$$

$$E_f = E_{Ge} + E_{Ge_{n-1}V^+} - E_{Ge_nV^+}$$

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

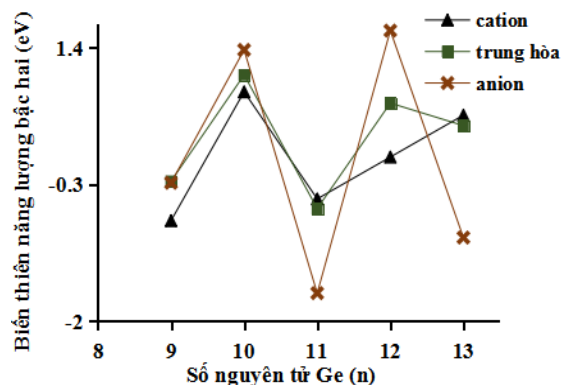
Trong đó, $E_{\text{Ge}_{n+1}\text{V}^+}$, $E_{\text{Ge}_{n-1}\text{V}^+}$, $E_{\text{Ge}_n\text{V}^+}$, E_{V^+} và E_{Ge} là năng lượng tổng của các cấu trúc $\text{Ge}_{n+1}\text{V}^+$, $\text{Ge}_{n-1}\text{V}^+$, Ge_nV^+ , V^+ và Ge đã được hiệu chỉnh ZPE nếu có. Kết quả thể được biểu diễn qua các đồ thị hình 3, 4, 5 và 6.

Biến thiên năng lượng liên kết trung bình E_b ở hình 3 cho thấy, khi cùng kích thước n trong khoảng khảo sát ($n = 9 - 13$), độ bền cluster Germanium pha tạp một nguyên tử Vanadium tăng theo thứ tự trung hòa < cation < anion. Như vậy, việc thêm hay bớt đi một electron đều làm tăng độ bền của cluster Ge_nV . Khi kích thước n tăng thì giá trị E_b của Ge_nV^+ . Các kết luận này hoàn toàn phù hợp với quy luật của cluster $\text{Ge}_n\text{V}^{-/0/+}$ ($n = 1 - 9$) của nhóm tác giả Shi Shun-Ping và cộng sự [20].



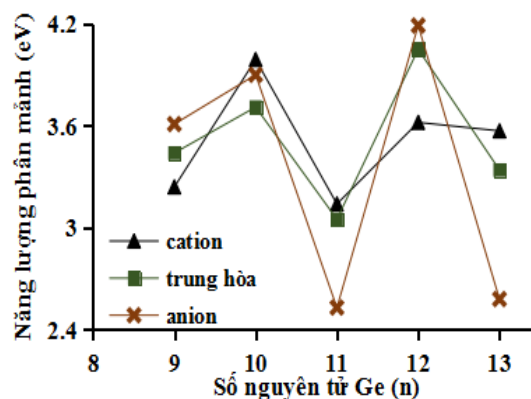
Hình 3. Sự phụ thuộc của năng lượng liên kết trung bình E_b vào kích thước cluster $\text{Ge}_n\text{V}^{-/0/+}$.

Biến thiên năng lượng bậc hai Δ^2E dùng để đánh giá độ bền tương đối của các cluster. Dựa vào hình 4, có thể nhận thấy rằng quy luật chung của cluster anion và trung hòa là cực đại ở các giá trị n chẵn ($n = 10, 12$) và cực tiểu ở các giá trị n lẻ ($n = 9, 11, 13$), cluster cation cũng như thế nhưng chỉ khác ở chỗ Ge_{13}V^+ có giá trị cao hơn Ge_{12}V^+ . Qua đây có thể thấy được cluster cation Ge_{10}V^+ có độ bền tương đối so với các cluster cation trong hệ nghiên cứu.



Hình 4. Sự phụ thuộc của biến thiên năng lượng bậc hai Δ^2E vào kích thước cluster $\text{Ge}_n\text{V}^{-/0/+}$.

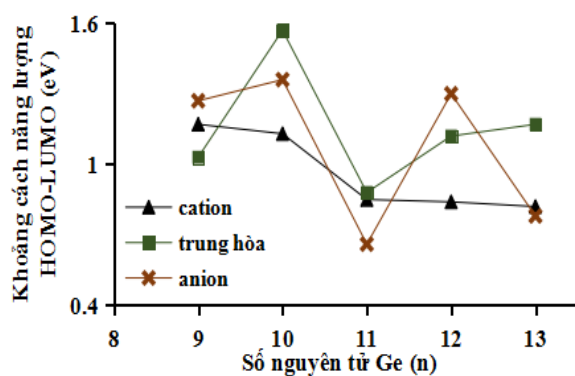
Bên cạnh đó, khi năng lượng phân mảnh cao, nghĩa là cần năng lượng lớn để tách nguyên tử ra khỏi cluster, hay nói cách khác là cluster càng bền. Kết quả phân tích từ hình 5 cho thấy, năng lượng tách nguyên tử Germanium tăng ở các giá trị n chẵn và giảm ở các giá trị n lẻ. Điều này một lần nữa giúp khẳng định lại cluster $\text{Ge}_n\text{V}^{-/0/+}$ ($n = 10, 12$) tương đối bền hơn. Giá trị E_f của Ge_{10}V^+ lớn hơn của Ge_{12}V^+ nên khả năng Ge_{10}V^+ bền hơn Ge_{12}V^+ .



Hình 5. Sự phụ thuộc của năng lượng phân mảnh E_f vào kích thước cluster $\text{Ge}_n\text{V}^{-/0/+}$.

Khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO (E_{gap}) là sự chênh lệch mức năng lượng của orbital bị chiếm cao nhất và orbital không bị chiếm thấp nhất. Đây là một đại lượng quan

trọng cho phép đánh giá độ bền cấu trúc electron và khả năng tham gia phản ứng hóa học của dãy các hợp chất có thành phần nguyên tố tương tự nhau. Nói chung, E_{gap} càng tăng thì độ bền cấu trúc electron cũng như hoạt tính hóa học của cluster càng giảm [19]. Hình 6 cho thấy khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO của các cluster cation giảm dần khi kích thước cluster tăng dần trong khi trung hòa và anion vẫn tuân theo quy luật tăng ở các giá trị n chẵn và giảm ở các giá trị n lẻ. Nhưng vẫn có quy luật rằng cluster cation ở các giá trị n lẻ có giá trị E_{gap} nằm giữa anion và trung hòa. Trong dãy cation, cluster Ge_{10}V^+ có giá trị $E_{\text{gap}} = 1,12$ eV lớn hơn Ge_{12}V^+ ($E_{\text{gap}} = 0,84$ eV), điều này giúp củng cố thêm về độ bền cấu trúc electron của cluster Ge_{10}V^+ cao hơn cluster Ge_{12}V^+ trong dãy Ge_nV^+ ($n = 9 - 13$).



Hình 6. Sự phụ thuộc của khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO E_{gap} vào kích thước cluster $\text{Ge}_n\text{V}^{0/+}$.

3.3. Phân bố điện tích

Phân tích sự phân bố điện tích tự nhiên NPA (natural population analysis) được dùng để đánh giá mật độ chuyển và hướng chuyển của điện tích trong các cấu trúc phân tử [28]. Khi nghiên cứu về cluster cation Ge_nV^+ ($n=1-9$), nhóm tác giả Shi Shun-Ping đã nhận thấy rằng bắt đầu từ $n=9$ nguyên tử V sẽ mang điện tích NPA âm [20]. Dựa vào bảng 1 có thể thấy, điện tích trên các nguyên tử của các cluster Ge_nV^+ thay đổi khi kích thước các cluster thay đổi và trong khoảng kích thước cluster $n=9-13$, nguyên tử V tiếp tục mang điện tích NPA âm. Đáng chú ý ở Ge_{10}V^+ , điện tích âm NPA trên nguyên tử V là thấp nhất (-3,913), ngược lại, tổng điện tích dương trên các nguyên tử Ge là cao nhất.

Xu hướng biến đổi phân bố điện tích Mulliken MPA (Mulliken population analysis) ở các cluster Ge_nV^+ ($n=9-13$) cũng hoàn toàn tương đồng với xu hướng biến đổi phân bố điện tích tự nhiên NPA. Kết quả từ bảng 1 cho thấy, nguyên tử V trong tất cả các cluster Ge_nV^+ ($n=9-13$) cũng đều mang điện tích âm, trong đó, cấu trúc Ge_{10}V^+ chứa nguyên tử V có sự phân bố điện tích âm MPA thấp nhất (-2,211) trong nhóm.

Germanium là nguyên tố có độ âm điện lớn hơn vanadium nên trong hệ cluster của 2 nguyên tố này, điện tích âm sẽ có xu hướng tập trung ở germanium. Trong cấu trúc Ge_{10}V^+ , điện tích âm từ các nguyên tử Ge đã được giải tỏa nhiều nhất sang V nên đây có thể là nguyên nhân làm cho cấu trúc này bền nhất trong dãy cluster cation được khảo sát.

Bảng 1. Điện tích MPA và điện tích NPA trên V (Q_V), tổng điện tích trên các nguyên tử Ge (Q_{Ge}) của các cluster VGe_n^+ ($n = 9 - 13$) có năng lượng thấp nhất

Điện tích	Ge_nV^+	Ge_9V^+	Ge_{10}V^+	Ge_{11}V^+	Ge_{12}V^+	Ge_{13}V^+
MPA	Q_{Ge}	+1,959	+3,211	+2,984	+2,620	+2,624
	Q_V	-0,959	-2,211	-1,984	-1,620	-1,624
NPA	Q_{Ge}	+3,047	+4,913	+4,520	+3,757	+3,895
	Q_V	-2,047	-3,913	-3,520	-2,757	-2,895

4. Kết luận

Cấu trúc hình học, độ bền, tính chất electron của các cluster Ge_nV^+ ($n = 9 - 13$) đã được nghiên cứu khảo sát tại mức lý thuyết BP86/LanL2DZ và so sánh với cluster dạng trung hòa và anion. Khi tách đi một electron để tạo thành cation Ge_nV^+ từ cluster trung hòa Ge_nV đã có sự thay đổi cấu trúc hình học ở các đồng phân có năng lượng thấp nhất. Ở cluster Ge_{10}V^+ , cấu trúc lồng kín của cluster cation bắt đầu hoàn toàn chiếm ưu thế. Các đồng phân có năng lượng thấp nhất của cation đều tồn tại trong trạng thái electron là singlet hoặc triplet. Khi xét theo các thông số bền về mặt năng lượng, cluster Ge_{10}V^+ được xem là tương đối bền vững nhất trong hệ thống Ge_nV^+ ($n = 9 - 13$).

Lời cảm ơn

Công trình được thực hiện với sự tài trợ kinh phí của đề tài CS2019-05 cấp cơ sở trường Đại học Sài Gòn.

Tài liệu tham khảo

- [1] T. Fehner, J. Halet, J. Saillard, *Molecular Clusters: A Bridge to Solid-State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511628887>.
- [2] S. Djaadi, K. Eddine Aiadi, S. Mahtout, First principles study of structural, electronic and magnetic properties of $\text{S}_n\text{Ge}_n^{(0, \pm 1)}$ ($n = 1-17$) clusters, *J. Semicond.*, 39(4) (2018) 42001. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/39/4/042001>.
- [3] P.N. Samanta, K.K. Das, Electronic structure, bonding, and properties of S_mGe_n ($m+n \leq 5$) clusters: A DFT study, *Comput. Theor. Chem.*, 980 (2012) 123-132. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2011.11.038>.
- [4] S. Mahtout, Y. Tariket, Electronic and magnetic properties of CrGe_n ($15 \leq n \leq 29$) clusters: A DFT study, *Chem. Phys.*, 472 (2016) 270-277. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.03.011>.
- [5] A.A. Shvartsburg, B. Liu, Z. Y. Lu, C. Z. Wang, M.F. Jarrold, K. M. Ho, Structures of Germanium Clusters: Where the Growth Patterns of Silicon and Germanium Clusters Diverge, *Phys. Rev. Lett.*, 83(11) (1999) 2167-2170. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.2167>.
- [6] S. Bals, S. Van Aert, C. P. Romero, et al., Atomic scale dynamics of ultrasmall germanium clusters, *Nat. Commun.*, 3 (2012) 897. <https://doi.org/10.1038/ncomms1887>.
- [7] J. De Haeck, T. B. Tai, S. Bhattacharyya, et al., Structures and ionization energies of small lithium doped germanium clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(14) (2013) 5151-5162. <https://doi.org/10.1039/C3CP44395G>.
- [8] G.R. Burton, C. Xu, D.M. Neumark, Study of small semiconductor clusters using anion photoelectron spectroscopy: germanium anion, *Surf. Rev. Lett.*, 03(01) (1996) 383-388. <https://doi.org/10.1142/S0218625X96000693>.
- [9] P.W. Deutsch, L.A. Curtiss, J.P. Blaudeau, Electron affinities of germanium anion clusters, Ge_n^- ($n=2-5$), *Chem. Phys. Lett.*, 344(1) (2001) 101-106. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00734-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00734-5).
- [10] J. Wang, G. Wang, J. Zhao, Structure and electronic properties of Ge_n ($n=2-5$) clusters from density-functional theory, *Phys. Rev. B.*, 64(20) (2001) 205411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.205411>.
- [11] W.J. Zhao, Y.X. Wang, Geometries, stabilities, and magnetic properties of M_nGe_n ($n=2-16$) clusters: Density-functional theory investigations, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.*, 901(1) (2009)18-23. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2008.12.039>.
- [12] W.J. Zhao, Y.X. Wang, Geometries, stabilities, and electronic properties of FeGe_n ($n=9-16$) clusters: Density-functional theory investigations, *Chem. Phys.*, 352(1) (2008) 291-296. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.07.006>.
- [13] S. Shi, Y. Liu, C. Zhang, B. Deng, G. Jiang G, A computational investigation of aluminum-doped germanium clusters by density functional theory study, *Comput. Theor. Chem.*, 1054 (2015) 8-15. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2014.12.004>.
- [14] X. Li, K. Su, X. Yang, L. Song, L. Yang, Size-selective effects in the geometry and electronic property of bimetallic Au-Ge nanoclusters, *Comput. Theor. Chem.* 1010 (2013) 32-37. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.01.012>.
- [15] N. Kapila, V.K. Jindal, H. Sharma, Structural electronic and magnetic properties of Mn, Co, Ni in Ge_n for ($n=1-13$), *Phys. B Condens. Matter.*, 406(24) (2011) 4612-4619. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.09.038>.
- [16] C. Tang, M. Liu, W. Zhu, K. Deng, Probing the geometric, optical, and magnetic properties of 3d transition-metal endohedral Ge_{12}M ($\text{M}=\text{Sc-Ni}$)

- clusters, *Comput. Theor. Chem.*, 969(1) (2011) 56-60. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2011.05.012>.
- [17] A.K. Singh, V. Kumar, Y. Kawazoe, Metal encapsulated nanotubes of germanium with metal dependent electronic properties, *Eur. Phys. J. D-Atomic, Mol Opt Plasma Phys.*, 34(1-3) (2005) 295-298. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2005-00162-1>.
- [18] X.J. Deng, X. Y. Kong, H. G. Xu, X. L. Xu, G. Feng, W. J. Zheng, Photoelectron Spectroscopy and Density Functional Calculations of VGe_n^- ($n = 3-12$) Clusters, *J. Phys. Chem. C*, 119(20) (2015) 11048-11055. <https://doi.org/10.1021/jp511694c>.
- [19] C. Siouani, S. Mahtout, S. Safer, F. Rabilloud, Structure, Stability, and Electronic and Magnetic Properties of VGe_n ($n = 1-19$) Clusters, *J. Phys. Chem. A*, 121(18) (2017) 3540-3554. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b00881>.
- [20] S.P. Shi, Y.L. Liu, B.L. Deng, C.Y. Zhang, G. Jiang, Density functional theory study of the geometrical and electronic structures of $Ge_nV^{(0,\pm 1)}$ ($n=1-9$) clusters, *Int. J. Mod. Phys. B*, 31(05) (2016) 1750022. <https://doi.org/10.1142/S0217979217500229>.
- [21] N. Huu Tho, T.T. Tu, T.M. Nhan, P.H. Cam, P.T. Thi, The Geometries and Stabilities of Neutral and Anionic Vanadium-Doped Germanium Clusters $VGe_n^{0/-}$ ($n = 9-13$): A Density Functional Theory Investigation, *VNU J. Sci. Nat. Sci. Technol.* 35(1) (2019) 47-56. <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4827>.
- [22] W.R. Wadt, P.J. Hay, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi, *J. Chem. Phys.*, 82(1)(1985)284-298. <https://doi.org/10.1063/1.448800>
- [23] P.J. Hay, W.R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *J. Chem. Phys.*, 82(1) (1985) 299-310. <https://doi.org/10.1063/1.448975>.
- [24] P.J. Hay, W.R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg, *J. Chem. Phys.*, 82(1) (1985) 270-283. <https://doi.org/10.1063/1.448799>.
- [25] G. Manca, S. Kahlal, J.Y. Saillard, R. Marchal, J. F. Halet, Small Ligated Organometallic Pd_n Clusters ($n=4-12$): A DFT Investigation, *J. Clust. Sci.*, 28(2) (2017) 853-868. <https://doi.org/10.1007/s10876-017-1168-2>.
- [26] T.D. Hang, H.M. Hung, L.N. Thiem, H.M.T. Nguyen, 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 ($M=Fe, Co, Ni$; $m=1-6$), *Comput. Theor. Chem.*, 1068 (2015) 30-41. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.06.004>.
- [27] M.J. Frisch H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izma GWT. Gaussian 09, Revision C.01. Gaussian, Inc, Wallingford CT. 2010.
- [28] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, *Chem. Rev.*, 88(6) (1988) 899-926. <https://doi.org/10.1021/cr00088a005>.