

Khảo sát lý thuyết cấu trúc và từ tính của một số nhóm nguyên tử Na_xV ($x=1-12$)

- Bùi Thọ Thanh
- Trang Mộc Khung

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM.

- Nguyễn Văn Hồng

Trường Đại học An Giang

(Bài nhận ngày 12 tháng 12 năm 2014, nhận đăng ngày 12 tháng 08 năm 2015)

TÓM TẮT

Siêu nguyên tử, đối tượng mới đang được nghiên cứu rộng rãi trong những năm gần đây, có thể trở nên an định hơn khi tổ hợp với các nguyên tử kim loại chuyển tiếp tạo thành các nhóm nguyên tử. Mục đích của công trình này là trình bày một số kết quả nghiên cứu lý thuyết mới trong việc ứng dụng các tính toán lượng tử để khảo sát cấu trúc và từ tính của các nhóm nguyên tử được tạo thành từ sự tổ hợp các siêu nguyên tử $\text{Na}_x(x=1-12)$ với nguyên tử kim loại chuyển tiếp vanadium, V. Cấu trúc tối ưu của các nhóm nguyên tử $\text{Na}_x\text{V}(x=1-12)$, đã được xác

định bằng cách sử dụng các tính toán TPSS/TPSS/DGDZVPDFT. Đặc trưng về từ tính của cấu trúc tối ưu, các giá trị moment từ trên các orbital trong từng nhóm nguyên tử, đã được xác định. Các kết quả thu được chỉ ra rằng: (1) nhóm nguyên tử Na_8V an định nhất trong các nhóm nguyên tử Na_xV ($x=1-12$) và (2) giá trị moment từ của nhóm Na_8V ít bị chi phối bởi các nguyên tử Na trong nhóm mà chủ yếu là chịu ảnh hưởng của moment từ do các orbital d của nguyên tử V gây ra, đây là sự khác biệt so với các nhóm nguyên tử Na_xV ($x \neq 8$) còn lại.

Từ khóa: Siêu nguyên tử, nhóm nguyên tử, DGDZVP (cộng hóa trị phân cực đôi zeta), TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria), DFT (lý thuyết phiếm hàm mật độ) Moment từ.

MỞ ĐẦU

Một số kết quả nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm được công bố gần đây cho thấy rằng các siêu nguyên tử có thể trở nên an định khi được kết hợp với nguyên tử kim loại chuyển tiếp [1]. Trong bài báo này, các tính toán theo lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT, Density Functional Theory) được áp dụng để khảo sát cấu trúc và từ tính của một số nhóm nguyên tử Na_xV ($x=1-12$).

Khanna và cộng sự [2] đã công bố rộng rãi cách tiếp cận lý thuyết của họ về việc thiết kế các vật liệu mới có từ tính như thiết kế các nhóm nguyên tử từ. Các vật liệu đã được nghiên cứu có chứa các nguyên tử vanadium gắn trên nhóm kim loại kiềm, với VCs_8 là vật liệu đầu tiên. Nghiên cứu lý thuyết của họ liên quan đến nghiên cứu thực nghiệm ảnh hưởng lên màng mỏng của các nguyên tử Na, K, Cs có chứa các tạp chất V có giá trị moment từ tương đối lớn.

Bằng các phương pháp thực nghiệm có thể xác định được moment từ của cả nhóm nguyên tử nhưng việc xác định moment từ do từng orbital trong nhóm nguyên tử gây ra là rất khó khăn, việc tính toán lý thuyết có thể giải quyết tốt vấn đề này.

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

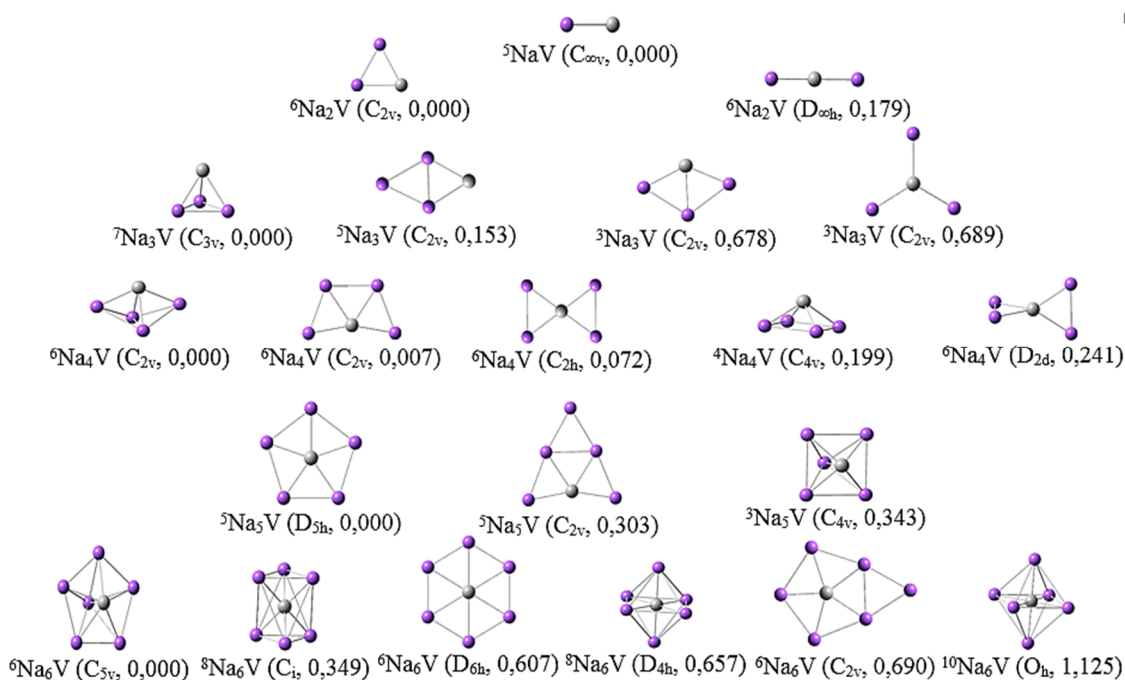
Các cấu trúc ban đầu khác nhau có thể có của nhóm nguyên tử Na_xV ($x=1-12$) được xây dựng bằng phần mềm Gaussview 5.08. Việc tối ưu hóa cấu trúc được thực hiện với phần mềm Gaussian 09, Revision A.02 theo cách tính TPSSTPSS/DGDZVPDFT cho nhóm nguyên tử trung hòa Na_xV , cation (+1) Na_xV^+ và anion (-1) Na_xV^- . Các kết quả tính toán được hiển thị bằng phần mềm Gaussview 5.08. Từ kết quả tính được, tiến hành xác định các đặc trưng của các cấu trúc

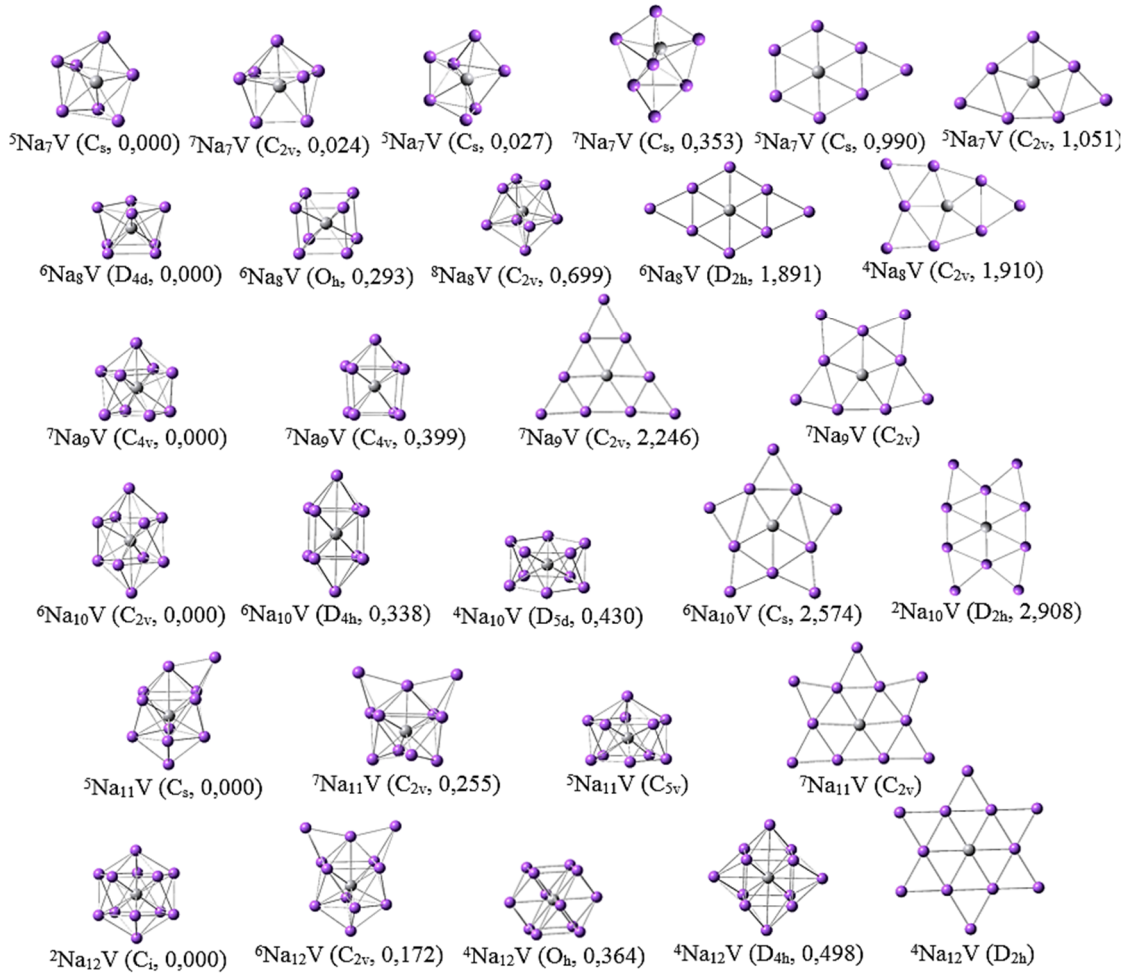
tối ưu, như nhóm điểm đối xứng, năng lượng liên kết trung bình (E_b), năng lượng tương đối (ΔE), hiệu năng lượng HOMO-LUMO (E_{L-H}) và năng lượng tách (E_f) một nguyên tử Na ra khỏi nhóm nguyên tử Na_xV . Sau đó xác định moment từ của các nhóm nguyên tử.

TPSSTPSS là phiếm hàm tính toán được Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria thiết lập và sau đó được điều chỉnh lại vào năm 2009 với khả năng tính toán có độ chính xác cao [3]. Một số công trình nghiên cứu về phiếm hàm TPSSTPSS cho biết phương pháp sử dụng phiếm hàm này có những ưu điểm riêng và có độ chính xác cao đặc biệt đối với các kim loại chuyển tiếp [4].

KẾT QUẢ THẢO LUẬN

Xây dựng cấu trúc các nhóm nguyên tử





Hình 1. Cấu trúc của các nhóm nguyên tử Na_xV ($x=1-12$), nhóm điểm và năng lượng tương đối (ΔE , eV).

Xác định các đại lượng lượng tử

Các nhóm nguyên tử khác nhau của cùng một nhóm nguyên tử được xây dựng, nhóm nguyên tử có năng lượng tổng cộng âm nhất (tương ứng với năng lượng tương đối là 0,000 eV) là an định nhất, tiến hành tính toán các đại lượng lượng tử khác để so sánh sự an định giữa các nhóm nguyên tử khác nhau. Các tính toán như sau:

$$E_f(\text{Na}_x\text{V}) = E(\text{Na}_{x-1}\text{V}) + E(\text{Na}) - E(\text{Na}_x\text{V}) \quad [5].$$

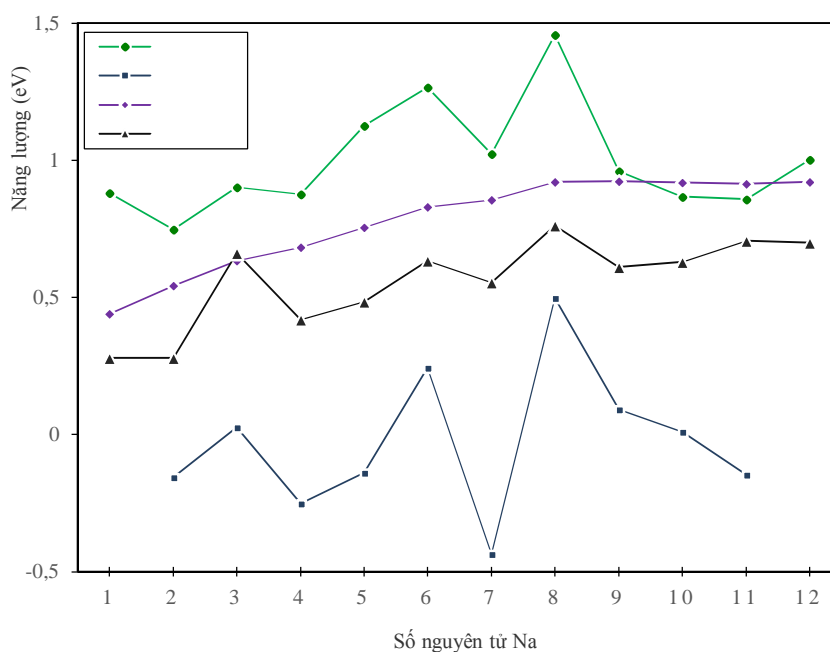
$$E_b(\text{Na}_x\text{V}) = \frac{[xE(\text{Na}) + E(\text{V}) - E(\text{Na}_x\text{V})]}{x+1} \quad [6]$$

$$\Delta^2 E(\text{Na}_x\text{V}) = E(\text{Na}_{x-1}\text{V}) + E(\text{Na}_{x+1}\text{V}) - 2E(\text{Na}_x\text{V}) \quad [5,7].$$

Năng lượng tổng cộng của nguyên tử Na và V tính toán theo phương pháp TPSSTPSS/DGDZVP lần lượt là -162,26035 (hartree) và -943,78672 (hartree). Nhóm nguyên tử trở nên an định hơn khi các giá trị năng lượng là cực đại.

Bảng 1. Năng lượng tách (E_f , eV), năng lượng liên kết trung bình (E_b , eV), sai biệt năng lượng bậc hai (Δ^2E , eV) và hiệu năng lượng (E_{L-H} , eV) của các nhóm nguyên tử Na_xV ($x = 1-12$)

Na_xV	E_f	E_b	Δ^2E	E_{L-H}
Na_1V	0,882	0,441	-	0,280
Na_2V	0,748	0,543	-0,155	0,279
Na_3V	0,903	0,633	0,027	0,662
Na_4V	0,876	0,682	-0,252	0,418
Na_5V	1,127	0,756	-0,140	0,485
Na_6V	1,267	0,829	0,244	0,633
Na_7V	1,023	0,856	-0,435	0,554
Na_8V	1,458	0,920	0,498	0,762
Na_9V	0,960	0,924	0,092	0,611
$Na_{10}V$	0,868	0,919	0,010	0,629
$Na_{11}V$	0,857	0,914	-0,145	0,706
$Na_{12}V$	1,002	0,921	-	0,699



Hình 2. Đồ thị biểu diễn năng lượng tách, năng lượng liên kết trung bình, sai biệt năng lượng bậc 2 và hiệu năng lượng HOMO-LUMO của các nhóm nguyên tử Na_xV ($x = 1-12$)

Từ kết quả tính toán cho thấy nhóm nguyên tử Na_8V có các giá trị năng lượng đặc biệt, với giá trị năng lượng liên kết trung bình khá cao là

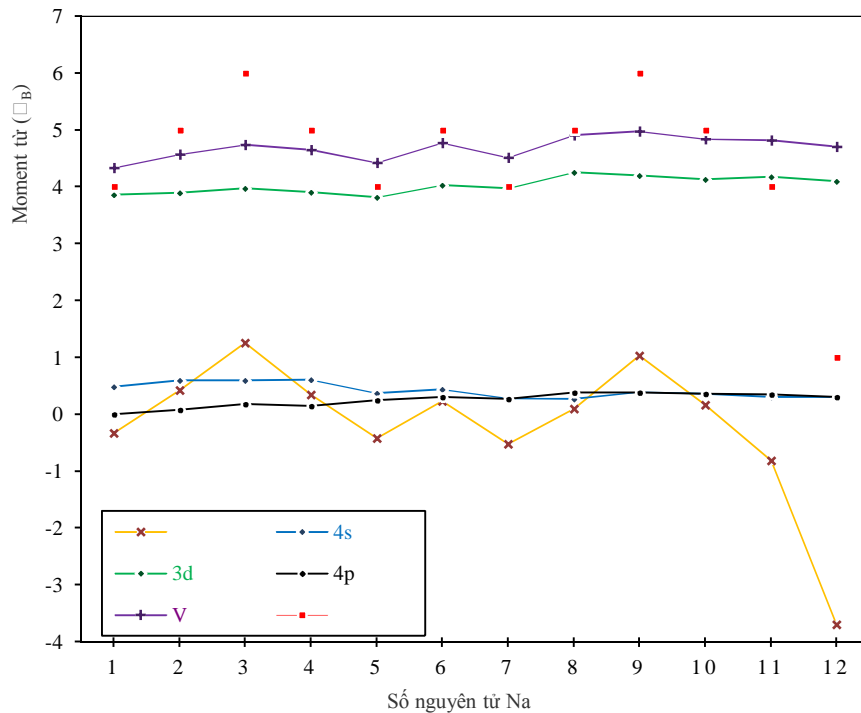
0,920 eV, các giá trị năng lượng còn lại E_f , Δ^2E và E_{L-H} đạt giá trị cao nhất, do đó Na_8V là nhóm nguyên tử có tính an định nhất.

Từ tính của các nhóm nguyên tử

Bảng 2. Giá trị moment từ (μ_B) trên các nguyên tử Na, trên các orbital 3d, 4s, 4p của nguyên tử V và của các nhóm nguyên tử Na_xV ($x=1-12$) theo phương pháp TPSSTPSS/DGDZVP.

	Moment từ
--	-----------

Nhóm Na_xV	Na_x	V				Na_xV
		3d	4s	4p	Tổng	
Na_1V	-0,333	3,862	0,478	-0,006	4,333	4,000
Na_2V	0,429	3,896	0,594	0,081	4,571	5,000
Na_3V	1,258	3,971	0,597	0,173	4,742	6,000
Na_4V	0,348	3,908	0,603	0,142	4,652	5,000
Na_5V	-0,424	3,811	0,369	0,244	4,424	4,000
Na_6V	0,233	4,030	0,433	0,303	4,767	5,000
Na_7V	-0,540	3,981	0,281	0,279	4,540	4,000
Na_8V	0,095	4,255	0,272	0,379	4,905	5,000
Na_9V	1,032	4,194	0,390	0,384	4,968	6,000
$Na_{10}V$	0,166	4,125	0,356	0,353	4,834	5,000
$Na_{11}V$	-0,818	4,170	0,299	0,349	4,818	4,000
$Na_{12}V$	-3,699	4,090	0,302	0,307	4,699	1,000



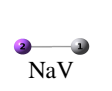
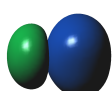
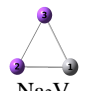

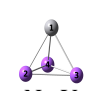



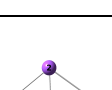
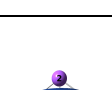
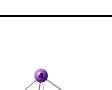

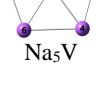
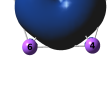
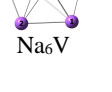
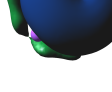
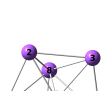

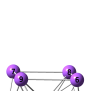

Hình 3. Đồ thị biểu diễn giá trị moment từ trên các orbital và của cả nhóm nguyên tử Na_xV ($x=1-12$)

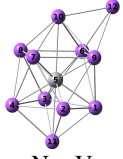
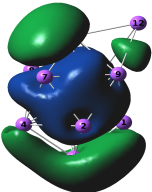
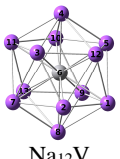

Từ kết quả Bảng 2 và Đồ thị Hình 3 cho thấy các nhóm nguyên tử có giá trị moment từ cao nhất là Na_3V và Na_9V với giá trị là $6 \mu_B$ và $Na_{12}V$ có giá trị moment từ thấp nhất là $1 \mu_B$. Vì các giá trị moment từ của Na_x rất nhỏ và gần như bằng không trong khi giá trị moment từ tổng lại lớn, do đó các nguyên tử Na ảnh hưởng không nhiều đến moment tổng của Na_xV . Sự giống nhau về dạng đường cong của moment từ tổng và Na_x là do moment từ

của V gần như ổn định theo kích thước. Nhóm nguyên tử Na_8V có tổng giá trị moment từ trên các nguyên tử Na trong nhóm tiến về giá trị $0 \mu_B$, moment từ trên orbital 3d đạt giá trị lớn nhất là $4,255 \mu_B$ và trên orbital 4s đạt giá trị nhỏ nhất là $0,272 \mu_B$. Điều này cho thấy nhóm nguyên tử Na_8V có các giá trị moment từ rất đặc biệt, gần giống với nguyên tử V tinh khiết.

Mật độ spin của các nhóm nguyên tử Na_xV ($x = 1-12$)

Bảng 3. Hình dạng mật độ spin và giá trị moment từ (μ_B) trên các nhóm nguyên tử Na_xV ($x=1-12$)

Hình nhóm nguyên tử và mật độ spin		Moment từ	Hình nhóm nguyên tử và mật độ spin		Moment từ
 NaV		1 V 4,333453 2 Na -0,333453 Tổng: 4,000	 Na ₂ V		1 V 4,571035 2 Na 0,214483 3 Na 0,214483 Tổng: 5,000
 Na ₃ V		1 V 4,741584 2 Na 0,419472 3 Na 0,419472 4 Na 0,419472 Tổng: 6,000	 Na ₄ V		1 V 4,652294 2 Na -0,155162 3 Na 0,329015 4 Na 0,329015 5 Na -0,155162 Tổng: 5,000
 Na ₅ V		1 V 4,423814 2 Na -0,084763 3 Na -0,084763 4 Na -0,084763 5 Na -0,084763 6 Na -0,084763 Tổng: 4,000	 Na ₆ V		1 Na -0,010259 2 Na -0,010259 3 Na -0,010259 4 Na -0,010259 5 Na -0,010259 6 Na 0,284098 7 V 4,767200 Tổng: 5,000
 Na ₇ V		1 Na -0,025869 2 Na -0,037596 3 Na -0,037596 4 Na -0,025869 5 Na -0,102262 6 Na -0,163255 7 V 4,540275 8 Na -0,147828 Tổng: 4,000	 Na ₈ V		1 Na 0,011886 2 Na 0,011886 3 Na 0,011886 4 Na 0,011886 5 V 4,904915 6 Na 0,011886 7 Na 0,011886 8 Na 0,011886 9 Na 0,011886 Tổng: 5,000
 Na ₉ V		1 Na 0,123078 2 Na 0,123078 3 Na 0,083899 4 V 4,967620 5 Na 0,114043 6 Na 0,123078 7 Na 0,123078 8 Na 0,114043 9 Na 0,114043 10 Na 0,114043 Tổng: 6,000	 Na ₁₀ V		1 Na 0,061968 2 Na -0,165080 3 Na 0,061968 4 Na -0,164816 5 V 4,834309 6 Na 0,061929 7 Na 0,061968 8 Na 0,061968 9 Na 0,061929 10 Na 0,061929 11 Na 0,061929 Tổng: 5,000

 Na_{11}V		1 Na -0,115202	 Na_{12}V		1 Na -0,258254
		2 Na 0,010217			2 Na -0,286404
		3 Na 0,010217			3 Na -0,305891
		4 Na -0,125807			4 Na -0,349690
		5 V 4,818076			5 Na -0,303709
		6 Na 0,001757			6 V 4,698697
		7 Na -0,028299			7 Na -0,303709
		8 Na -0,028299			8 Na -0,349690
		9 Na 0,001757			9 Na -0,305891
		10 Na -0,279061			10 Na -0,286404
		11 Na -0,290627			11 Na -0,258254
		<u>12 Na 0,025274</u>			<u>12 Na -0,345400</u>
Tổng: 4,000	Tổng: 1,000				

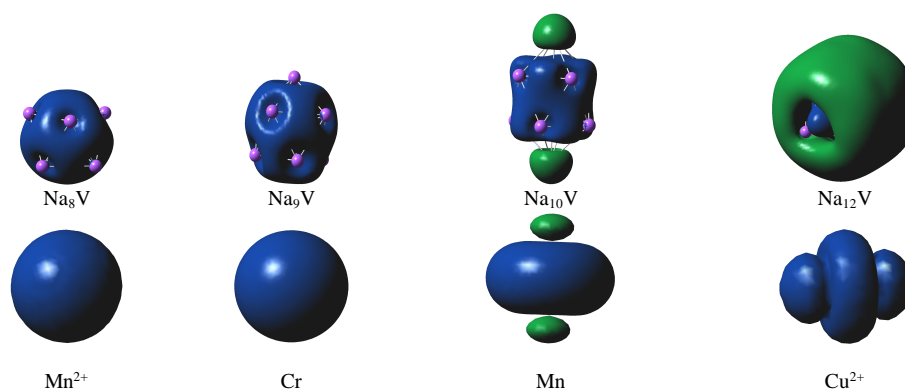
Moment từ trên nguyên tử mang giá trị dương (+) thì mật độ spin thể hiện trên hình là màu xanh dương, ngược lại nếu moment từ mang giá trị âm (-) thì mật độ spin thể hiện màu xanh lá cây. Những nhóm nguyên tử có giá trị moment từ lớn như Na_3V và Na_9V là $6 \mu_B$, Na_2V và Na_8V là $5 \mu_B$ thì phần lớn là các giá trị moment từ trên các nguyên tử trong nhóm nguyên tử mang giá trị dương nên hình dạng về mật độ spin thể hiện một màu xanh dương.

Tuy nhiên có trường hợp đặc biệt đó là Na_5V , mặc dù 5 nguyên tử Na đều có giá trị moment từ âm nhưng nhóm vẫn có mật độ spin thể hiện toàn màu xanh dương, nguyên nhân như vậy do đặc điểm cấu trúc của nhóm nguyên tử là cấu trúc phẳng (D_{5h}), cả 5 nguyên tử Na nằm trên cùng mặt phẳng với nguyên tử V, điều này cũng tương tự như đối với nhóm nguyên tử khác như Na_6V , Na_7V ,... khi nhóm nguyên tử có cấu trúc phẳng.

Sự tương đồng về đặc điểm từ tính của một số nhóm nguyên tử và kim loại hoặc ion kim loại chuyển tiếp

Bảng 4. Sự tương đồng về cấu hình điện tử của các nhóm nguyên tử và các kim loại hoặc ion kim loại chuyển tiếp

Na_xV	Cấu hình điện tử	Kim loại hoặc ion kim loại	Cấu hình điện tử
Na_8V	$1S^2 1P^6 1D_a^5$	Mn^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$
Na_9V	$1S^2 1P^6 1D_a^5 2S_a^1$	Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
Na_{10}V	$1S^2 1P^6 1D_a^5 2S^2$	Mn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
Na_{12}V	$1S^2 1P^6 1D_a^5 1D_b^4$	Cu^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$



Hình 4. Hình dạng về mật độ spin giữa nhóm nguyên tử Na_xV ($x=8, 9, 10, 12$) và các kim loại hoặc ion kim loại chuyển tiếp theo phương pháp TPSS/TPSS/DGDZVP

Từ hình dạng về mật độ spin của các nhóm nguyên tử cho thấy các nhóm nguyên tử có sự tương đồng về trạng thái moment từ với các nguyên tử hoặc ion của kim loại chuyển tiếp có cùng cấu hình điện tử. Kết quả nghiên cứu mở ra hướng thay thế các kim loại chuyển tiếp trong các vật liệu từ bằng các nhóm nguyên tử khác.

KẾT LUẬN

Một nhóm nguyên tử có thể có nhiều dạng cấu trúc khác nhau, trong số các cấu trúc ấy thì cấu trúc có năng lượng tổng cộng càng âm thì càng bền. Các nhóm nguyên tử bền hơn thường có cấu trúc nhỏ gọn hơn, với nguyên tử V được bao bọc xung quanh bởi các nguyên tử Na. Trạng thái an định của các nhóm nguyên tử khác nhau có thể được xác định thông qua giá trị năng lượng liên kết trung bình, sai biệt năng lượng bậc 2, hiệu năng lượng HOMO-LUMO và năng lượng tách.

Các kết quả nghiên cứu nhóm Na_xV ($x=1-12$) cho thấy Na_8V là nhóm nguyên tử ở trạng thái an định cao nhất. Điều này khá phù hợp với một số công trình nghiên cứu trước đây về nhóm nguyên tử của Cs_8V [8] hoặc Ca_8Fe [9]. Nhóm nguyên tử có 8 nguyên tử cơ bản bao xung quanh một nguyên tử kim loại chuyển tiếp thường có trạng thái an

định hơn so với các nhóm nguyên tử còn lại. Các giá trị moment từ của Na_x rất nhỏ và gần như bằng không do đó ảnh hưởng không nhiều đến moment tổng của Na_xV . Điểm đặc biệt là nhóm nguyên tử Na_8V có các đặc điểm từ tính gần giống với nguyên tử V tinh khiết. Các nhóm nguyên tử và các kim loại hoặc ion kim loại chuyển tiếp có cùng cấu hình điện tử hóa trị thì có hình dạng mật độ spin gần giống với nhau và giá trị moment từ thì bằng nhau, điều này mở ra hướng nghiên cứu thay thế các vật liệu từ tính từ các kim loại chuyển tiếp bằng các nhóm nguyên tử. Phương pháp tính toán lý thuyết DFT có thể xác định được các giá trị moment từ của từng orbital có trong nhóm nguyên tử và của cả nhóm nguyên tử. Quá trình tổng hợp các nhóm nguyên tử thường không dễ dàng, vì vậy việc nghiên cứu lý thuyết các nhóm nguyên tử bằng các tính toán mô phỏng sẽ rất hữu ích, nhờ đó có thể có được các thông tin dẫn đường, định hướng cho các nghiên cứu thực nghiệm tiếp theo.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả xin gửi lời cảm ơn đến Quý Thầy/Cô của phòng thí nghiệm Hóa tin, Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM đã tạo điều kiện thuận lợi để chúng tôi tiến hành các thí nghiệm.

Theoretical study on structures and magnetic properties of Na_xV ($x=1-12$) atomic clusters

- Bui Tho Thanh
- Trang Moc Khung

University of Science, VNU-HCM

- Nguyen Van Hong

An Giang University

ABSTRACT

Superatoms, novel entities have been studied extensively in recent years, can be stabilized by mixing with transition metal atoms for forming atomic clusters. The aim of this contribution is to present some recent theoretical results on the application of quantum calculations for examining the structures and magnetic properties of the atomic clusters Na_xV ($x=1-12$) made from the mixing of Na_x superatoms with vanadium, a transition metal atom. Optimized structures of Na_xV ($x=1-12$) are determined by using the

TPSS/TPSS/DGDZVP DFT calculations. Characteristics of optimized structures, as structural parameters, values of the magnetic moment on the atomic orbitals are determined. The obtained results point out that: (1) the Na_8V cluster is the most stable in Na_xV ($x=1-12$) atomic clusters and (2) the value of the magnetic moment of Na_8V cluster is mainly influenced by the orbital magnetic moment of the atom V and this is an interesting difference from other remaining Na_xV ($x \neq 8$) clusters.

Key word: Clusters, DGDZVP (Density Gauss Double- ζ valence plus polarization). TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria). DFT (Density Functional Theory). Magnetic moment.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Z. Xinxing, W. Yi, W. Haopeng, L. Alane, G. Gerd, H.B. Kit, J. R. Ulises, N.K. Shiv, On the existence of designer magnetic superatoms, *Journal of the American Chemical Society*, 135, 4856-4861 (2013).
- [2]. J.R. Ulises, A.C. Penée, C.R. Arthur, N.K. Shiv, P. Kalpataru, S. Prasenjit, R.P. Mark Magnetic superatoms, *Nature Chemistry*, 1, 310-315 (2009).
- [3]. P.P. John., R. Adrienn, I.C. G'abor, A.C. Lucian, S. Jianwei, Workhorse semilocal density functional for condensed matter physics and quantum chemistry, *Physics and Astronomy Classification Scheme*, 71, 1-4 (2009).
- [4]. E.S. Nathan, Z. Yan, G.T. Donald, Databases for transition element bonding: Metal-metal bond energies and bond lengths and their use to test hybrid, hybrid meta, and meta density functionals and generalized gradient approximations, *The Journal of Physical Chemistry A*, 109, 4388-4403 (2005).
- [5]. B.T. Tai., P.V. Nhat, T.N. Minh, Structure

- and stability of aluminium doped lithium clusters ($\text{Li}_n\text{Al}^{0+}$, $n = 1-8$): a case of the phenomenological shell model, *The Journal of Physical Chemistry*, 12, 11477–11486 (2010).
- [6]. B.T. Tai, T.N. Minh, The high stability of boron-doped lithium clusters Li_5B , $\text{Li}_6\text{B}^{+/-}$ and Li_7B : A case of the phenomenological shell model, *Chemical Physics Letters*, 489, 75-80 (2010).
- [7]. P.V. Nhat, T.N. Minh, Trends in structural, electronic and energetic properties of bimetallic vanadium–gold clusters Au_nV with $n = 1-14$, *The Journal of Physical Chemistry*, 13, 16254–16264 (2011).
- [8]. H. Haiying, P. Ravindra, J.R. Ulises, N.K. Shiv, P.K. Shashi, Highly efficient (Cs_8V) superatom-based spin-polarizer, *Applied Physics Letters*, 95, 1-3 (2009).
- [9]. C. Vikas, M.M. Victor, J. Ulises R, N.K Shiv, S. Prasenjit, Shell magnetism in transition metal doped calcium superatom, *Applied Physics Letters*, 528, 39-43 (2012).