

# Khảo sát cấu trúc và tính chất điện tử của một số nhóm nguyên tử $\text{Na}_x\text{V}$ ( $x=1-12$ )

- **Bùi Thọ Thanh**
- **Trang Mộc Khung**  
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM
- **Nguyễn Văn Hồng**  
Trường Đại học An Giang

## 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. 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 các nhóm nguyên tử  $\text{Na}_x\text{V}$  ( $x=1-12$ ) được tạo thành từ sự tổ hợp siêu nguyên tử  $\text{Na}_x$  với nguyên tử kim loại chuyển tiếp vanadium, V. Cấu trúc tối ưu của các nhóm nguyên tử trung hòa  $\text{Na}_x\text{V}$ , cation  $\text{Na}_x\text{V}^+$  và anion  $\text{Na}_x\text{V}^-$  đã được xác định bằng cách sử

dụng các tính toán TPSSTPSS / DZVP DFT. Các đặc trưng của cấu trúc tối ưu, như nhóm điểm đối xứng, độ cứng hóa học ( $\eta$ ), độ âm điện tuyệt đối ( $\chi$ ), chỉ số electrophil ( $\omega$ ), năng lượng tách ( $E_t$ ), năng lượng bậc hai ( $\Delta^2 E$ ),... đã được xác định. Các kết quả thu được chỉ ra rằng trong số các cấu trúc khác nhau của một nhóm nguyên tử, năng lượng tổng cộng của cấu trúc càng âm thì cấu trúc càng an định và nhóm nguyên tử  $\text{Na}_8\text{V}$  là ổn định nhất trong các nhóm nguyên tử  $\text{Na}_x\text{V}$  ( $x=1-12$ ).

**Từ khóa:** Siêu nguyên tử, nhóm nguyên tử, DZVP (cộng hóa trị phân cực đôi zeta), TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria), DFT (lý thuyết phiếm hàm mật độ), IP (thế ion hóa), EA (ái lực điện tử),  $\eta$  (độ cứng hóa học),  $\chi$  (độ âm điện tuyệt đối),  $\omega$  (chỉ số thân điện tử),  $E_t$  (năng lượng tách),  $\Delta^2 E$  (năng lượng bậc hai).

## GIỚI THIỆU

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 tính chất điện tử, tính an định của một số nhóm nguyên tử  $\text{Na}_x\text{V}$  ( $x=1-12$ ).

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Các cấu trúc ban đầu khác nhau có thể có của nhóm nguyên tử  $\text{Na}_x\text{V}$  ( $x=1-12$ ) được xây dựng bằng phần mềm Gaussview 5.08. Từ những cấu trúc đơn giản sẽ thêm hoặc giảm bớt nguyên tử Na để thu được cấu trúc khác (theo chiều mũi tên ở Hình 1). Việc tối ưu hóa và tính tần số các cấu trúc được thực hiện với phần mềm Gaussian 09, Revision A.02 theo cách tính TPSSTPSS / DZVP DFT cho nhóm nguyên tử trung hòa  $\text{Na}_x\text{V}$ , cation

(+1)  $\text{Na}_x\text{V}^+$  và anion (-1)  $\text{Na}_x\text{V}^-$ . 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, ái lực điện tử (EA), thế ion hóa (IP), độ cứng hóa học ( $\eta$ ), độ âm điện tuyệt đối ( $\chi$ ), chỉ số thân điện tử ( $\omega$ ), năng lượng tách ( $E_f$ ) một nguyên tử Na ra khỏi nhóm nguyên tử  $\text{Na}_x\text{V}$ , năng lượng bậc hai ( $\Delta^2E$ ) và năng lượng tương quan ( $\Delta E$ ) giữa các cấu trúc khác nhau của cùng nhóm nguyên tử.

$$E_{\text{total}}(\text{Na}) = -162,26035 \text{ (hartree);}$$

$$EA = E(\text{Na}_x\text{V}) - E(\text{Na}_x\text{V}^-) \text{ (eV);}$$

$$\eta = (IP - EA)/2 \text{ (eV);}$$

$$E_f = E(\text{Na}_{x-1}\text{V}) + E(\text{Na}) - E(\text{Na}_x\text{V}) \text{ (eV);}$$

$$\Delta^2E(\text{Na}_x\text{V}) = E(\text{Na}_{x-1}\text{V}) + E(\text{Na}_{x+1}\text{V}) - 2E(\text{Na}_x\text{V}) \text{ (eV).}$$

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Cấu trúc tối ưu của nhóm nguyên tử $\text{Na}_x\text{V}$ và các đặc trưng có liên quan

Cấu trúc tối ưu của nhóm nguyên tử  $\text{Na}_x\text{V}$  được mô tả trong Hình 1.

Các tính toán giá trị độ cứng hóa học ( $\eta$ ), độ âm điện tuyệt đối ( $\chi$ ), chỉ số electrophil ( $\omega$ ), năng lượng tách ( $E_f$ ) của cấu trúc bền nhất, có năng lượng tổng cộng ( $E_{\text{total}}$ ) âm nhất trong cùng một nhóm nguyên tử. Các giá trị này được tính với các chi tiết sau đây [4-7]:

$$E_{\text{total}}(\text{V}) = -943,78672 \text{ (hartree);}$$

$$IP = E(\text{Na}_x\text{V}^+) - E(\text{Na}_x\text{V}) \text{ (eV);}$$

$$\chi = (IP + EA)/2 \text{ (eV);} \quad \omega = \chi^2/(2\eta) \text{ (eV);}$$

Quá trình tính toán tối ưu hóa theo phương pháp TPSSTPSS / DZVP đối với các nhóm nguyên tử  $\text{Na}_9\text{V-IV}$ ,  $\text{Na}_{11}\text{V-III}$ ,  $\text{Na}_{11}\text{V-IV}$  và  $\text{Na}_{12}\text{V-V}$  thì thành công, nhưng tính toán theo tần số thì chưa

thực hiện được nên chưa xác định được năng lượng tương quan.

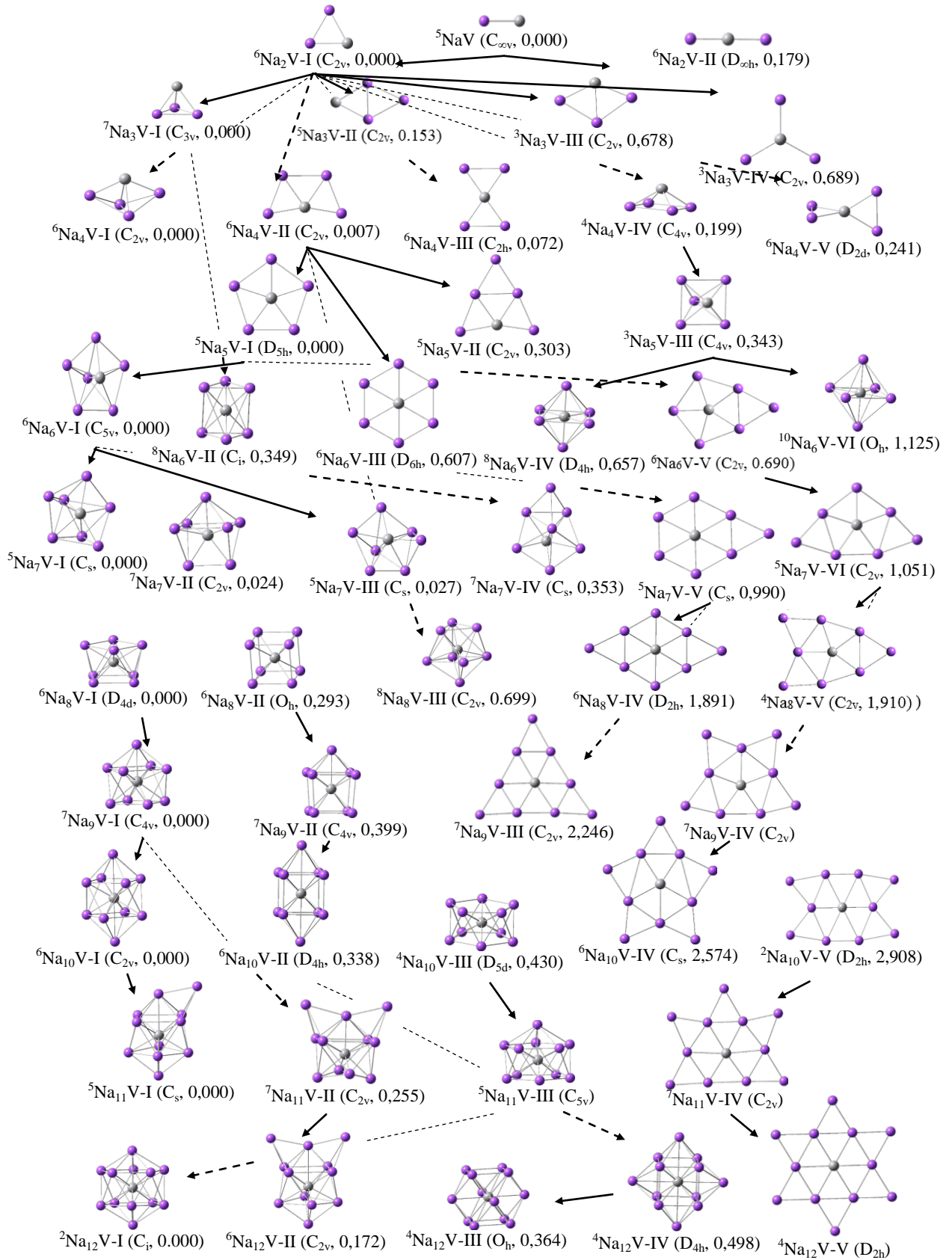
Bảng 1 liệt kê nhóm điểm đối xứng và năng lượng tổng cộng  $E_{\text{total}}$  của  $\text{Na}_x\text{V}$ ,  $\text{Na}_x\text{N}^+$ ,  $\text{Na}_x\text{V}^-$ .

**Bảng 1.** Nhóm điểm đối xứng và năng lượng tổng cộng ( $E_{\text{total}}$ , eV) của  $\text{Na}_x\text{V}$ ,  $\text{Na}_x\text{N}^+$ ,  $\text{Na}_x\text{V}^-$  ( $x = 1-12$ )

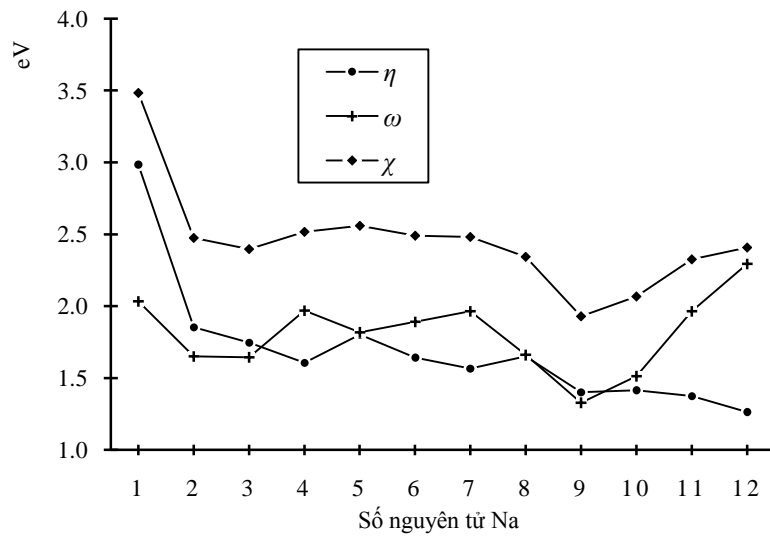
| Nhóm $\text{Na}_x\text{V}$ | Nhóm điểm      | $E_{\text{total}}$    |                         |                         |
|----------------------------|----------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
|                            |                | $\text{Na}_x\text{V}$ | $\text{Na}_x\text{V}^-$ | $\text{Na}_x\text{V}^+$ |
| NaV                        | $C_{\infty v}$ | -1106,079             | -1106,098               | -1105,842               |
| $\text{Na}_2\text{V}$      | $C_{2v}$       | -1268,367             | -1268,390               | -1268,208               |
| $\text{Na}_3\text{V}$      | $C_{3v}$       | -1430,661             | -1430,685               | -1430,509               |
| $\text{Na}_4\text{V}$      | $C_{2v}$       | -1592,953             | -1592,983               | -1592,802               |
| $\text{Na}_5\text{V}$      | $D_{5h}$       | -1755,255             | -1755,283               | -1755,095               |
| $\text{Na}_6\text{V}$      | $C_{5v}$       | -1917,562             | -1917,593               | -1917,410               |
| $\text{Na}_7\text{V}$      | $C_s$          | -2079,860             | -2079,894               | -2079,710               |
| $\text{Na}_8\text{V}$      | $D_{4d}$       | -2242,174             | -2242,199               | -2242,027               |
| $\text{Na}_9\text{V}$      | $C_{4v}$       | -2404,469             | -2404,489               | -2404,347               |
| $\text{Na}_{10}\text{V}$   | $C_{2v}$       | -2566,762             | -2566,786               | -2566,634               |
| $\text{Na}_{11}\text{V}$   | $C_s$          | -2729,054             | -2729,086               | -2728,918               |
| $\text{Na}_{12}\text{V}$   | $C_i$          | -2891,351             | -2891,393               | -2891,216               |

**Bảng 2.** Ái lực điện tử (EA, eV), thế ion hóa (IP, eV), độ cứng hóa học ( $\eta$ , eV), độ âm điện tuyệt đối ( $\chi$ , eV), chỉ số thân điện tử ( $\omega$ , eV), năng lượng tách ( $E_f$ , eV) và năng lượng bậc hai ( $\Delta^2E$ , eV) của các nhóm nguyên tử  $\text{Na}_x\text{V}$  ( $x=1-12$ )

| Nhóm $\text{Na}_x\text{V}$ | EA    | IP    | $\eta$ | $\chi$ | $\omega$ | $E_f$ | $\Delta^2E$ |
|----------------------------|-------|-------|--------|--------|----------|-------|-------------|
| NaV                        | 0,501 | 6,468 | 2,984  | 3,485  | 2,035    | 0,882 | -           |
| Na <sub>2</sub> V          | 0,621 | 4,327 | 1,853  | 2,474  | 1,651    | 0,748 | -0,155      |
| Na <sub>3</sub> V          | 0,649 | 4,144 | 1,747  | 2,397  | 1,644    | 0,903 | 0,027       |
| Na <sub>4</sub> V          | 0,829 | 4,026 | 1,598  | 2,428  | 1,844    | 0,862 | -0,252      |
| Na <sub>5</sub> V          | 0,757 | 4,363 | 1,803  | 2,560  | 1,817    | 1,141 | -0,140      |
| Na <sub>6</sub> V          | 0,850 | 4,132 | 1,641  | 2,491  | 1,891    | 1,267 | 0,244       |
| Na <sub>7</sub> V          | 0,915 | 4,048 | 1,567  | 2,481  | 1,965    | 1,023 | -0,435      |
| Na <sub>8</sub> V          | 0,691 | 3,995 | 1,652  | 2,343  | 1,662    | 1,458 | 0,498       |
| Na <sub>9</sub> V          | 0,527 | 3,330 | 1,402  | 1,929  | 1,327    | 0,960 | 0,092       |
| Na <sub>10</sub> V         | 0,654 | 3,483 | 1,414  | 2,068  | 1,512    | 0,868 | 0,010       |
| Na <sub>11</sub> V         | 0,950 | 3,699 | 1,375  | 2,325  | 1,966    | 0,857 | -0,145      |
| Na <sub>12</sub> V         | 1,145 | 3,671 | 1,263  | 2,408  | 2,295    | 1,002 | -           |



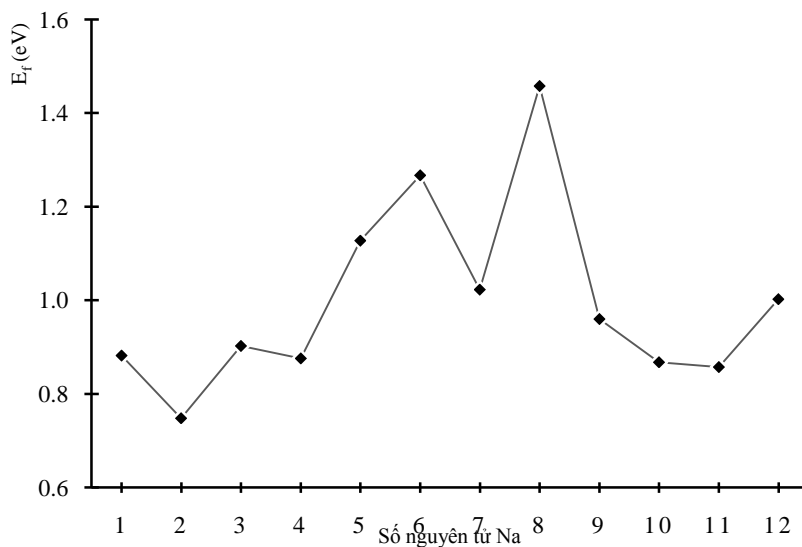
Hình 1. Cấu trúc của các nhóm nguyên tử  $\text{Na}_x\text{V}$  ( $x=1-12$ ), nhóm điểm và năng lượng tương quan ( $\Delta E$ , eV).



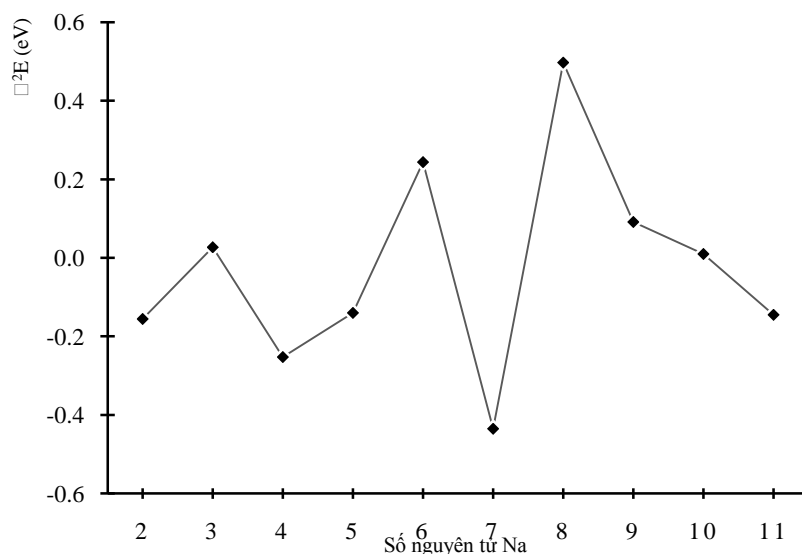
**Hình 2.** Sự biến thiên của độ cứng hóa học, độ âm điện tuyệt đối và chỉ số thân điện tử của các nhóm nguyên tử  $Na_xV$  ( $x=1-12$ ) theo số nguyên tử Na.

Nhóm nguyên tử càng bền vững nếu độ cứng ( $\eta$ ) càng lớn, chỉ số thân điện tử ( $\omega$ ) càng nhỏ, năng lượng tách ( $E_f$ ) càng lớn và năng lượng bậc hai ( $\Delta^2 E$ ) càng lớn [4-7]. Từ đồ thị Hình 3 và Hình 4 cho thấy nhóm nguyên tử  $Na_8V$  hội đủ

các điều kiện trên nên có trạng thái an định hơn các nhóm nguyên tử còn lại, có các orbital được trình bày trong Hình 5.



**Hình 3.** Sự biến thiên năng lượng tách của các nhóm nguyên tử  $Na_xV$  ( $x=1-12$ ) theo số nguyên tử Na.



**Hình 4.** Sự biến thiên năng lượng bậc hai của các nhóm nguyên tử  $Na_xV$  ( $x=1-12$ ) theo số nguyên tử Na.

**Cấu trúc điện tử của các nhóm nguyên tử**

Từ kết quả thu được xác định cấu hình điện tử của các nhóm nguyên tử.

**Bảng 3.** Cấu trúc điện tử của các nhóm nguyên tử  $Na_xV$  ( $x=1 - 12$ )

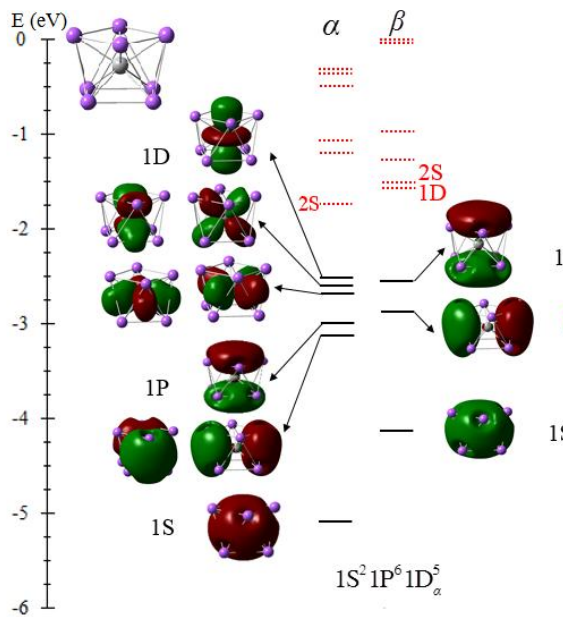
| Nhóm $Na_xV$ | Độ bội spin | Cấu trúc điện tử                          | Nhóm $Na_xV$ | Độ bội spin | Cấu trúc điện tử                               |
|--------------|-------------|---|--------------|-------------|--|
| $NaV$        | 5           | $1S^2 1D_a^4$                             | $Na_7V$      | 5           | $1S^2 1P^6 1D_a^4$                             |
| $Na_2V$      | 6           | $1S^2 1D_a^5$                             | $Na_8V$      | 6           | $1S^2 1P^6 1D_a^5$                             |
| $Na_3V$      | 7           | $1S^2 1P_\alpha^1 1D_\alpha^5$            | $Na_9V$      | 7           | $1S^2 1P^6 1D_\alpha^5 2S_\alpha^1$            |
| $Na_4V$      | 6           | $1S^2 1P_\alpha^1 1P_\beta^1 1D_\alpha^5$ | $Na_{10}V$   | 6           | $1S^2 1P^6 1D_\alpha^5 2S^2$                   |
| $Na_5V$      | 5           | $1S^2 1P_\alpha^2 1P_\beta^2 1D_\alpha^4$ | $Na_{11}V$   | 5           | $1S^2 1P^6 1D_\alpha^5 1D_\beta^2 2S_\alpha^1$ |
| $Na_6V$      | 6           | $1S^2 1P_\alpha^2 1P_\beta^2 1D_\alpha^5$ | $Na_{12}V$   | 2           | $1S^2 1P^6 1D_\alpha^5 1D_\beta^4$             |

**Hình dạng các orbital của nhóm nguyên tử**

**$Na_8V$**

Nguyên tử V có 5 điện tử hóa trị và 8 nguyên tử Na có tổng cộng 8 điện tử hóa trị nên

nhóm nguyên tử  $Na_8V$  có tổng cộng 13 điện tử hóa trị, cấu trúc điện tử của nhóm nguyên tử  $Na_8V$  là:  $1S^2 1P^6 1D_\alpha^5$



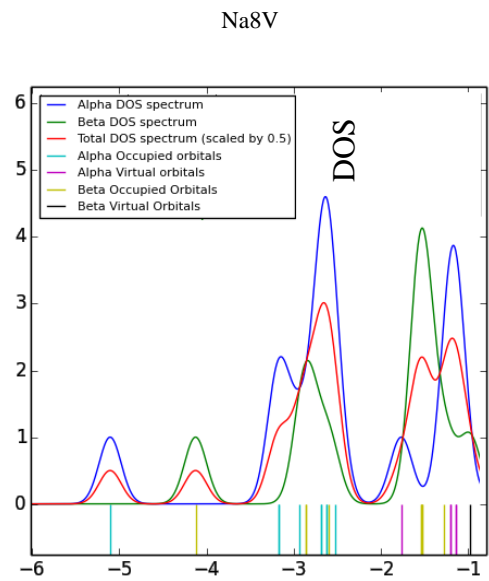
**Hình 5.** Hình dạng các orbital của nhóm nguyên tử

Từ các kết quả trong Bảng 2 và các đồ thị trong các Hình 2-4, có thể nhận thấy rằng nhóm nguyên tử NaV có độ cứng hóa học cao nhất (2,984 eV) nhưng chỉ số thân điện tử cũng rất cao (2,035 eV) còn năng lượng tách nguyên tử Na ra khỏi nhóm nguyên tử thì quá thấp (0,882 eV) nên tính ổn định của NaV sẽ không cao. Na<sub>8</sub>V (D<sub>4d</sub>) là nhóm nguyên tử bền nhất với năng lượng tách cao nhất (1,458 eV), năng lượng bậc hai cao nhất (0,498 eV), độ cứng hóa học khá cao (1,652 eV) và chỉ số thân điện tử khá thấp (1,662 eV).

Nhóm nguyên tử Na<sub>8</sub>V có độ bền đặc biệt hơn so với các nhóm nguyên tử còn lại do có cấu trúc điện tử bão hòa ở phân lớp 1S, 1P và bán bão hòa ở phân lớp 1D (cấu trúc các nhóm nguyên tử thuộc Bảng 3).

**KẾT LUẬN**

Một nhóm nguyên tử có thể có nhiều dạng cấu trúc khác nhau, trong số các cấu trúc đó thì cấu trúc có năng lượng tổng cộng càng âm thì càng bền. Các nhóm nguyên tử có cấu tạo các nguyên tử Na bao xung quanh nguyên tử V,



**Hình 6.** Mật độ trạng thái tổng (DOS) của nhóm nguyên tử Na<sub>8</sub>V

nhóm nguyên tử có cấu trúc phẳng thường kém bền hơn các nhóm nguyên tử còn lại.

Trạng thái ổn định của các nhóm nguyên tử khác nhau có thể được xác định thông qua giá trị độ cứng hóa học, chỉ số thân điện tử, năng lượng tách (năng lượng cần thiết để tách một nguyên tử ra khỏi nhóm nguyên tử) và năng lượng bậc hai.

Các kết quả nghiên cứu nhóm Na<sub>x</sub>V (x=1-12) cho thấy Na<sub>8</sub>V là nhóm nguyên tử ở trạng thái ổn định cao nhất. Điều này khá phù hợp với một số công trình nghiên cứu trước đây về nhóm nguyên tử của Cs<sub>8</sub>V [8] hoặc Ca<sub>8</sub>Fe [9], trong đó 8 nguyên tử cơ bản bao xung quanh nguyên tử kim loại chuyển tiếp tạo thành cấu trúc bền, con số 8 thuộc dãy số kỳ diệu mà nhà nữ vật lý học Maria Goeppert-Mayer phát hiện trong nghiên cứu về vật lý nguyên tử [10].

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 phân tử 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.

# Study on structures and electronic properties of $\text{Na}_x\text{V}$ ( $x=1-12$ ) atomic clusters

- **Bùi Thọ Thanh**
- **Trang Mộc Khung**  
University of Science, VNU-HCM
- **Nguyễn Văn Hồng**  
An Giang University

## ABSTRACT

*Superatoms, novel entities being studied extensively in recent years, can be stabilized by mixing with transition metal atoms. The aim of this paper is to present some recent theoretical results on the application of quantum calculations for examining the atomic clusters  $\text{Na}_x\text{V}$  ( $x=1-12$ ) made from the mixing of  $\text{Na}_x$  superatoms with vanadium transition metal atom. Optimized structures of  $\text{Na}_x\text{V}$ ,  $\text{Na}_x\text{V}^+$  and  $\text{Na}_x\text{V}^-$  are determined by using the TPSS/TPSS / DZVP DFT*

*calculations. Characteristics of optimized structures, as point group symmetry, chemical hardness ( $\eta$ ), absolute electronegativity ( $\chi$ ), electrophilicity index ( $\omega$ ), fragmentation energy ( $E_f$ ), secondary energy ( $\Delta^2 E$ ), are calculated. The obtained results point out that among different structures of an atomic cluster, the more negative total energy the more stable structure and the  $\text{Na}_8\text{V}$  cluster is the most stable in  $\text{Na}_x\text{V}$  ( $x=1-12$ ) clusters.*

**Key words:** Superatoms, Atomic clusters, DZVP (Double- $\zeta$  valence plus polarization), TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria), DFT (Density Functional Theory), IP (Ionization Potential), EA (Electron Affinity),  $\eta$  (chemical hardness),  $\chi$  (absolute electronegativity),  $\omega$  (electrophilicity index),  $E_f$  (fragmentation energy),  $\Delta^2 E$  (secondary energy).

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. X. Zhang et al., "On the Existence of Designer Magnetic Superatoms", *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 4856-4861 (2013).
- [2]. J. U. Reveles, S. N. Khanna, P. J. Roach, A. W. Castleman, "Multiple valence superatoms", *PNAS*, 49, 18405-18410 (2006).
- [3]. A. Aguado, "Discovery of Magnetic Superatoms and Assessment of van der Waals Dispersion Effects in  $\text{Cs}_n$  Clusters", *J. Phys. Chem.*, 116, 6841-6851 (2012).
- [4]. P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, "Conceptual Density Functional Theory", *Chem. Rev.*, 5, 1793-1807 (2003).
- [5]. H. Chermette, "Chemical Reactivity Indexes in Density Functional Theory", *J. Com. Chem.*, 20, 129-154 (1999).
- [6]. W. Yang, G. Parr, "Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis", *Proc. Natl Acad Sci.*, 82, 6723-6725 (1985).



- [7]. Y. Tai and J. Murakami, "Fragmentation of small tin cluster ions ( $\text{Sn}_x^-$ ,  $x = 4-20$ ) in the low-energy collisions with a highly oriented pyrolytic graphite surface", *J. Chem. Phys.*, **9**, 4317-4322 (2002).
- [8]. H. He, R. Pandey, J. Reveles, S. N. Khanna, S. P. Karna, "Highly efficient ( $\text{Cs}_8\text{V}$ ) superatom-based spin-polarizer", *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 1-3, (2009).
- [9]. V. Chauhan, V. M. Medel, J. U. Reveles, S. N. Khanna, P. Sen, "Shell magnetism in transition metal doped calcium superatom", *Appl. Phys. Lett.*, **528**, 39-43 (2012).
- [10]. M. Y. Chou and M. L. Cohen, 1986. Electronic Shell Structure in Simple Metal Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 420-424 (1986).