

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, ĐỘ BỀN VÀ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ KHÍ CO CỦA CLUSTER $Au_3X^{(-1/0/1)}$ ($X = Sc, Y$)

Nguyễn Quốc Cường, Vũ Thị Ngân, Nguyễn Tiến Trung*

Phòng Thí nghiệm Hóa học tính toán và Mô phỏng, Khoa Hóa học - Trường Đại học Quy Nhơn

Đến Tòa soạn 15-01-2016; Chấp nhận đăng 10-6-2016

Abstract

Stable isomers of $Au_3X^{(-1/0/1)}$ ($X = Au, Sc, Y$) clusters and fourteen stable geometries formed by the interaction of $Au_3X^{(-1/0/1)}$ ($X = Sc, Y$) with CO were obtained at the BP86/LanL2DZ level of theory. All the most stable isomers of clusters examined prefer locating in low spin states. In general, the obtained results show that $Au_3Sc^{(-1/0/1)}$ and $Au_3Y^{(-1/0/1)}$ clusters have similarities of structure and stability. It is remarkable that Au_4^- cluster is more stable than Au_4^+ and Au_4^0 clusters. The stability of the complexes of CO and $Au_3X^{(-1/0/1)}$ ($X = Sc, Y$) is contributed by σ bonding ($\sigma_s^*(CO) \rightarrow$ LUMO (cluster)), π bonding ($MO-d\pi$ (cluster) $\rightarrow p\pi^*(CO)$) and electrostatic interactions. When CO is absorbed by Au_3X^0 ($X = Sc, Y$) neutral clusters, charge factor plays a prominent role, while orbital factor has vital one in the cation complexes. Au atoms in the clusters prefer adsorption of C atom compared to O atom of CO molecule.

Keywords. Density Functional Theory, scandium and yttrium-doped gold clusters, stable structure, adsorption.

1. GIỚI THIỆU

Trong 10 năm gần đây đã có nhiều công bố cho thấy tập hợp các nguyên tử theo dạng hình học ở một trạng thái electron xác định có những tính chất hóa học tương đồng với các nguyên tử trong Bảng tuần hoàn, và gọi các cụm nguyên tử đó là siêu nguyên tử “superatoms” hay cluster (tập hợp có từ một vài đến hàng ngàn nguyên tử ở kích thước nm hoặc nhỏ hơn) [1]. Từ đó cho thấy thách thức lớn được đặt ra là làm thế nào xây dựng các quy tắc có tính định hướng để thiết kế những cluster bền với thuộc tính vật lý, hóa học xác định trước, và sử dụng để tạo nên các vật liệu có tính năng đặc biệt, ứng dụng rộng rãi trong đời sống, giải quyết các vấn đề như ô nhiễm môi trường, cải tạo môi trường,

Trong lĩnh vực này thì cluster vàng (Au), đặc biệt là cluster Au pha tạp kim loại chuyển tiếp được xem là đối tượng nghiên cứu hấp dẫn. Bởi lẽ, Au là kim loại quý và trong một thời gian dài ta cho rằng Au rất trơ về mặt hóa học; tuy nhiên điều thú vị là khi phủ lên trên bề mặt của các chất mang như oxit kim loại, hydroxit kim loại, ... thì những hạt nano Au tỏ ra rất hoạt động. Đáng chú ý là quá trình oxi hóa CO bởi O_2 được thực hiện trên các cluster Au rất được quan tâm nghiên cứu [2-4]. Mặc dù đã có nhiều bài báo liên quan đến quá trình oxi hóa CO trên các hạt nano Au, tuy nhiên cơ chế phản ứng và các yếu tố điều khiển phản ứng vẫn chưa được hiểu

rõ. Hơn nữa, cấu trúc hình học, thuộc tính electron, độ hoạt động hóa học, hoạt tính xúc tác của các cluster pha tạp thường khác nhiều so với các cluster tinh khiết [5]. Đã có nhiều nghiên cứu về các cluster Au pha tạp nhằm tăng cường sự ổn định và cải thiện hoạt tính xúc tác của các cluster Au tinh khiết, nhưng chưa có một nghiên cứu có hệ thống về cấu trúc, độ bền, thuộc tính electron cũng như khả năng xúc tác của cluster Au pha tạp Sc, Y. Mặt khác, chúng tôi nhận thấy cluster Au_4 khá bền [6] và hy vọng việc thay thế 1 nguyên tử Au của cluster Au_4 bởi 2 kim loại chuyển tiếp Sc, Y sẽ mang lại hiệu quả hấp phụ CO cao hơn so với cluster Au_4 . Chính vì thế, trong bài báo này chúng tôi tiến hành nghiên cứu cấu trúc, độ bền và khả năng hấp phụ khí CO của các cluster Au_3X ($X = Sc, Y$) ở 3 dạng trung hòa, cation và anion bằng phương pháp tính toán hóa học lượng tử.

2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Phương pháp phiếm hàm mật độ DFT (Density Functional Theory), đặc biệt là phương pháp BP86 cho kết quả rất tốt so với thực nghiệm [6]. Vì vậy trong bài báo này, chúng tôi sử dụng mức lý thuyết BP86/LanL2DZ để nghiên cứu tất cả các cluster của hệ nghiên cứu. Hình học của các cluster trong hệ được tối ưu tại BP86/LanL2DZ, tần số dao động hóa trị được tính ở cùng mức lý thuyết để chắc chắn dạng

hình học thu được là cực tiểu trên bề mặt thế năng. Các giá trị như năng lượng liên kết trung bình BE (Binding Energy), năng lượng tách nguyên tử E_f (Fragmentation Energy), năng lượng điểm đơn, năng lượng dao động điểm không (ZPE) và năng lượng hấp phụ CO của các cluster đều được tính tại mức BP86/LanL2DZ. Tất cả các thông số đều được tính bằng phần mềm Gaussian 09 [7]. Để đánh giá độ phù hợp của mức lý thuyết cho hệ nghiên cứu, các số liệu thu được khi tối ưu phân tử Au_2 và CO tại mức lý thuyết BP86/LanL2DZ được so sánh với thực nghiệm. Đối với phân tử Au_2 , độ dài liên kết $r = 2,55$ Å; năng lượng liên kết $E_b = 2,13$ eV; năng lượng ion hóa $IE = 9,74$ eV; tần số dao động hóa trị $\omega_e = 168,39$ cm^{-1} tương đối phù hợp với các giá trị thu được từ thực nghiệm ($r = 2,47$ Å; $E_b = 2,29$ eV; $IE = 9,20$ eV; $\omega_e = 191$ cm^{-1}) [6]. Đối với phân tử CO, độ dài liên kết $r = 1,180$ Å; momen lưỡng cực $\mu = 0,074$ D; tần số dao động hóa trị $\omega_e = 1935,00$ cm^{-1} cũng khá phù hợp với thực nghiệm ($r = 1,128$ Å; $\mu = 0,112$ D; $\omega_e = 2169,80$ cm^{-1}) [8]. Như vậy, phương pháp BP86 với bộ hàm cơ sở LanL2DZ là phương pháp tin cậy và phù hợp với hệ nghiên cứu.

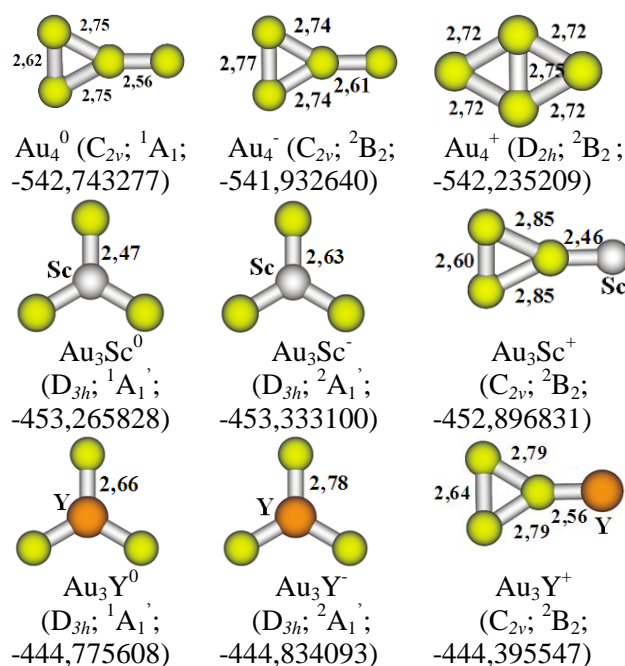
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các cấu trúc bền của cluster dạng $Au_3X^{(-1/0/1)}$ (X = Au, Sc, Y)

Thực hiện tối ưu hóa hình học cho các cluster $Au_3X^{(-1/0/1)}$ (X = Au, Sc, Y) tại mức lý thuyết BP86/LanL2DZ, các cấu trúc bền nhất của mỗi dạng được chỉ ra ở hình 1. Ký hiệu bên dưới của mỗi hình lần lượt là dạng cluster (đối xứng, trạng thái electron, năng lượng của cluster (đã hiệu chỉnh ZPE, tính theo đơn vị nguyên tử (au))).

Nhìn chung cấu trúc hình học của các cluster khảo sát trên đây đều có tính đối xứng cao, có trạng thái spin thấp (singlet hoặc doublet) và hoàn toàn phù hợp với các kết quả nghiên cứu trước đây [5, 8]. Đặc biệt ở mỗi loại cluster (Au nguyên chất, pha tạp Sc, pha tạp Y) thì dạng hình học của cluster trung hòa giống với cluster anion tương ứng, còn cluster cation có một trúc hình học khác. Ngoài ra, chúng tôi còn nhận thấy các cluster Au_3X^0 và Au_3X^- (X = Sc, Y) đạt được cấu trúc bền vững nhất khi nguyên tử Sc, Y được bao quanh bởi các nguyên tử Au, còn trong các cluster Au_3X^+ (X = Sc, Y) thì nguyên tử nguyên tố pha tạp có khuynh hướng chỉ liên kết với 1 nguyên tử Au. Điều này do cấu hình electron của nguyên tử X có dạng [Khí hiếm](n-1) d^1ns^2 , của anion X^- là [Khí hiếm](n-1) d^2ns^2 có nhiều AO-d chưa được điền đầy electron, do đó nguyên tử X có khả năng tạo liên kết với nhiều nguyên tử xung

quanh bằng liên kết cho nhận được hình thành bởi cặp electron hóa trị của các nguyên tử khác với các AO-d trống của nguyên tử X hoặc anion X^- . Trong khi đó, cấu hình electron của ion X^+ là [Khí hiếm](n-1) d^1ns^1 , electron độc thân ns^1 sẽ trở nên rất linh động và tham gia tạo liên kết với 1 nguyên tử Au bằng cặp electron dùng chung để hình thành nên cluster cation tương đối bền. Mặt khác, dựa theo năng lượng đã hiệu chỉnh ZPE của từng cluster, chúng tôi nhận thấy, nhìn chung độ bền các cluster giảm theo chiều: dạng anion > dạng trung hòa > dạng cation, với dạng hình học tương ứng.



Hình 1: Các cấu trúc bền của cluster $Au_3X^{(-1/0/1)}$ (X = Au, Sc, Y) (đơn vị độ dài là Å)

3.2. Khảo sát và so sánh một số tính chất của các cluster $Au_3X^{(-1/0/1)}$ (X = Au, Sc, Y)

3.2.1. Năng lượng liên kết trung bình

Để đánh giá độ bền tương đối của các cluster $Au_3X^{(-1/0/1)}$ (X = Au, Sc, Y), chúng tôi tính toán giá trị BE của các cluster theo công thức:

$$BE = [E(X^{(-1,0,1)}) + 3E(Au) - E(Au_3X^{(-1,0,1)})]/4$$

Trong đó X = Au, Y, Sc; $E(Au_3X^{(-1,0,1)})$ là năng lượng tổng của dạng cluster $Au_3X^{(-1,0,1)}$ bền nhất. Kết quả tính được tập hợp trong bảng 1.

Dựa vào các số liệu thu được ở bảng 1, có thể thấy các cluster lưỡng kim loại $Au_3X^{(-1/0/1)}$ (X = Sc, Y) có năng lượng liên kết trung bình BE giảm dần theo thứ tự: anion > trung hòa > cation, cho thấy độ bền của các cluster giảm theo thứ tự trên, phù hợp với nhận định ban đầu như ở mục 3.1. Giá trị BE của cluster Au_4^0 (1,40 eV) bé hơn khá nhiều so các

cluster Au_3Sc^0 (2,45 eV) và Au_3Y^0 (2,56 eV), minh chứng sự tăng độ bền của cluster dạng trung hòa Au_4^0 khi pha tạp các kim loại chuyển tiếp có độ âm điện thấp hơn Au [9, 10] (theo thang Pauling, độ âm điện χ của Au, Sc và Y lần lượt là 2,54; 1,36 và 1,22). Trái lại, việc pha tạp Sc, Y vào Au_4^- và Au_4^+ làm giảm độ bền của chúng (bảng 1). Đáng chú ý, năng lượng liên kết trung bình của các cluster $\text{Au}_3\text{Y}^{(-1/0/1)}$ cao hơn một ít so với các cluster $\text{Au}_3\text{Sc}^{(-1/0/1)}$ tương ứng. Thật vậy, nguyên tố Y và nguyên tố Au thuộc 2 chu kì liên tiếp nhau (Y chu kì 5, Au chu kì 6) nên các AO hóa trị của chúng có sự phù hợp với nhau về mặt năng lượng và kích thước, dẫn đến liên kết hình thành giữa Au và Y bền hơn so với Au và Sc. Riêng cluster Au_4 nguyên chất không tuân theo quy luật này, năng lượng liên kết trung bình của các cluster giảm dần theo thứ tự $\text{Au}_4^- > \text{Au}_4^0 > \text{Au}_4^+$.

Bảng 1: Năng lượng liên kết trung bình (BE, eV) của các cluster $\text{Au}_3\text{X}^{(-1/0/1)}$ (X = Au, Sc, Y)

Cluster	Au_4^-	Au_4^0	Au_4^+
BE	4,24	1,40	1,76
Cluster	Au_3Sc^-	Au_3Sc^0	Au_3Sc^+
BE	2,96	2,45	1,60
Cluster	Au_3Y^-	Au_3Y^0	Au_3Y^+
BE	2,97	2,56	1,63

3.2.2. Năng lượng tách nguyên tử

Để làm rõ hơn quy luật biến thiên độ bền của các cluster có điện tích khác nhau, chúng tôi tiến hành tính giá trị năng lượng tách nguyên tử theo 2 hướng, đó là tách nguyên tử Au hoặc tách nguyên tử pha tạp X (X = Sc, Y) khỏi cluster theo công thức:

$$E_{f(\text{Au})} = E(\text{Au}_2\text{X}^{(-1,0,1)}) + E(\text{Au}) - E(\text{Au}_3\text{X}^{(-1,0,1)})$$

$$E_{f(\text{X})} = E(\text{Au}_3^{(-1,0,1)}) + E(\text{X}) - E(\text{Au}_3\text{X}^{(-1,0,1)})$$

Trong đó X = Au, Y, Sc; $E(\text{Au}_3\text{X}^{(-1,0,1)})$ là năng lượng tổng của dạng cluster $\text{Au}_3\text{X}^{(-1,0,1)}$ bền nhất. Các kết quả tính được liệt kê trong bảng 2.

Giá trị BE của cluster Au_4^- ở bảng 1 (4,24 eV) và E_f của cluster Au_4^- ở bảng 2 (12,23 eV) lớn hơn nhiều so với các giá trị tương ứng của 2 cluster Au_4^+ và Au_4^0 , chứng tỏ cluster Au_4^- bền hơn nhiều so với 2 cluster Au_4^+ và Au_4^0 . Bên cạnh đó, các giá trị $E_{f(\text{Au})}$, cũng như $E_{f(\text{X})}$ (X = Sc, Y) tương ứng của các cluster $\text{Au}_3\text{X}^{(-1/0/1)}$ (X = Sc, Y) tương đối gần nhau và tuân theo quy luật rõ ràng. Cụ thể, $E_{f(\text{Au})}$ giảm theo thứ tự: $\text{Au}_3\text{X}^- > \text{Au}_3\text{X}^0 > \text{Au}_3\text{X}^+$ (X = Sc, Y). Điều này một lần nữa cho thấy độ bền của cluster pha tạp Sc, Y giảm dần theo thứ tự: cluster anion > trung hòa > cation. Tuy nhiên, năng lượng tách nguyên tử X (X = Sc, Y) giảm theo chiều: $\text{Au}_3\text{X}^0 > \text{Au}_3\text{X}^- > \text{Au}_3\text{X}^+$ (X = Sc, Y). Kết quả này có thể được giải thích do độ

dài liên kết Au-X khác nhau trong 2 dạng cluster anion và trung hòa. Theo hình 1 cho thấy, khi muốn tách nguyên tử X trong các cluster $\text{Au}_3\text{X}^{(-1/0)}$ (X = Sc, Y) thì phải cắt đứt cả 3 liên kết Au-X, tuy vậy độ dài liên kết Au-X trong Au_3X^0 (X = Sc, Y) ngắn hơn trong Au_3X^- (X = Sc, Y), do đó năng lượng tách nguyên tử X của cluster $\text{Au}_3\text{X}^0 > \text{Au}_3\text{X}^-$.

Bảng 2: Năng lượng tách nguyên tử (E_f , eV) của các cluster $\text{Au}_3\text{X}^{(-1/0/1)}$ (X = Au, Sc, Y)

Cluster	Au_4^-	Au_4^0	Au_4^+
$E_{f(\text{Au})}$	12,23	2,30	1,60
Cluster	Au_3Sc^-	Au_3Sc^0	Au_3Sc^+
$E_{f(\text{Au})}$	4,07	3,23	1,15
$E_{f(\text{Sc})}$	4,42	6,49	3,98
Cluster	Au_3Y^-	Au_3Y^0	Au_3Y^+
$E_{f(\text{Au})}$	3,80	3,62	1,12
$E_{f(\text{Y})}$	4,62	6,92	4,11

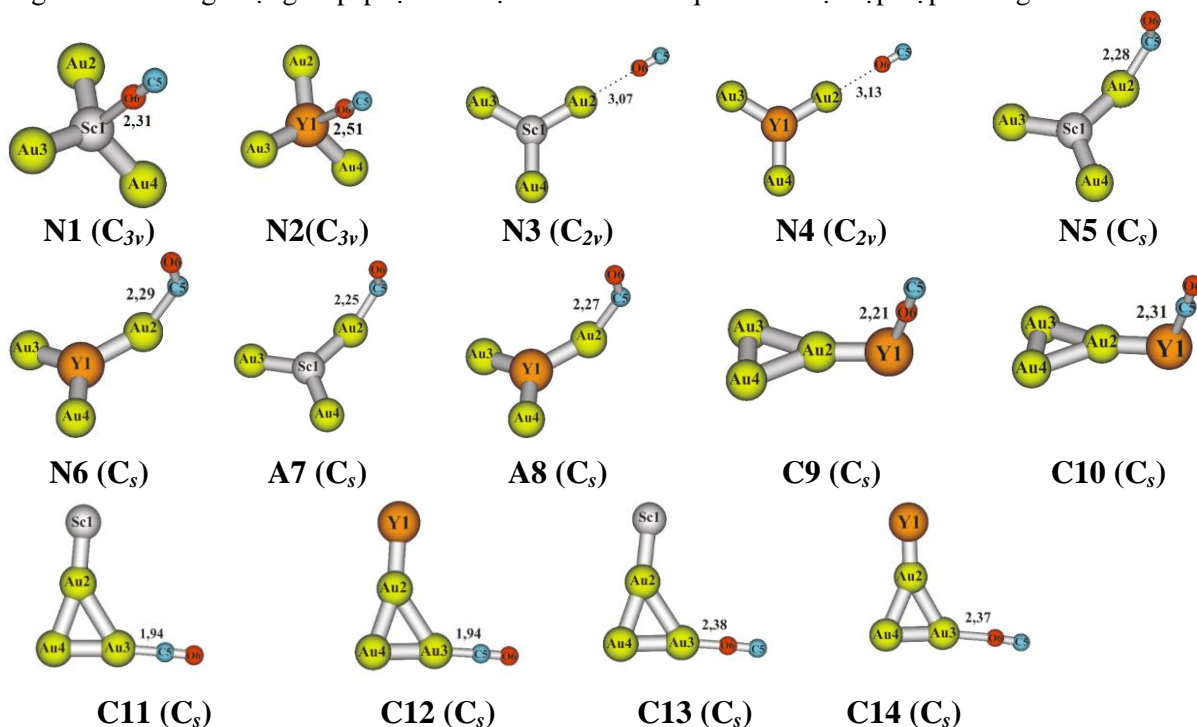
3.3. Cấu trúc hình học và năng lượng hấp phụ của các phức giữa các cluster $\text{Au}_3\text{X}^{(-1,0,1)}$ (X = Sc, Y) với CO

Carbon monoxit (CO) là một phối tử quan trọng trong ngành hóa học vô cơ cũng như hữu cơ. Để nghiên cứu khả năng hấp phụ của các cluster đang khảo sát, chúng tôi thực hiện hấp phụ khí CO trên các cluster này. Kết quả tối ưu hình học tại BP86/LanL2DZ thu được 14 phức của sự tương tác giữa các cluster $\text{Au}_3\text{X}^{(-1,0,1)}$ (X = Sc, Y) với CO được chỉ ra trong hình 2. (Ký hiệu N để chỉ phức trung hòa, A để chỉ phức anion, C để chỉ phức cation).

Trong 14 phức bền ở trên, gồm 6 phức trung hòa, 2 phức anion và 6 phức cation. Hình 2 cho thấy, khoảng cách tương tác trong các phức đều nhỏ hơn tổng bán kính van der Waals của 2 nguyên tử tham gia tương tác (của O và Sc (3,82 Å), của O và Y (3,96 Å), của C và Y (4,14 Å), của C và Au (3,36 Å), O và Au (3,18 Å)). Đồng thời độ dài liên kết C-O, cũng như tần số dao động hóa trị liên kết C-O trong phức đều có sự thay đổi so với phân tử CO ở trạng thái tự do tính ở cùng mức lý thuyết BP86/LanL2DZ, nên có thể dự đoán có sự hình thành tương tác giữa CO với các cluster khảo sát. Bản chất tương tác giữa phân tử CO với các cluster trên được tạo thành từ 2 liên kết, liên kết thứ nhất là liên kết σ theo cơ chế cho nhận: cặp electron ở $\text{MO}-\sigma_s^*$ của phân tử CO cho LUMO của cluster, liên kết thứ hai là liên kết π theo cơ chế cho nhận ngược: các electron ở $\text{MO}-d\pi$ của cluster cho $\text{MO}-p\pi^*$ của phân tử CO ($\text{MO}-\sigma_s^*$ và $\text{MO}-p\pi^*$ được đóng góp chủ yếu bởi các AO của C) [1, 10]. Do đó chúng tôi dự đoán các tương tác của các cluster trên với CO đều rất bền.

Để tiếp tục đánh giá độ bền của các phức trên, chúng tôi tính năng lượng hấp phụ với hiệu chỉnh

ZPE (ΔE) của các phức tại mức BP86/LanL2DZ. Kết quả tính được tập hợp ở bảng 3.



Hình 2: Các phức bền của tương tác giữa các cluster Au₃X^(-1/0/1) (X = Sc, Y) với CO (đơn vị độ dài là Å)

Bảng 3: Năng lượng hấp phụ với hiệu chỉnh ZPE (ΔE , kJ.mol⁻¹) của các phức ở hình 2

Phức	N1	N2	N3	N4	N5	N6	A7
ΔE	-37,9	-38,1	-5,3	-4,5	-22,5	-22,2	-36,0
Phức	A8	C9	C10	C11	C12	C13	C14
ΔE	-38,0	-95,0	-154,8	-182,7	-176,8	-53,8	-47,6

Kết quả bảng 3 cho thấy năng lượng tương tác của các phức hình thành giữa các cluster cation với CO đều âm hơn rất nhiều so với giữa cluster trung hòa và anion với CO, đặc biệt 3 phức **C10**, **C11**, **C12** có năng lượng tương tác âm vượt trội hơn so với các phức khác, chứng tỏ các cluster Au₃X⁺ (X = Sc, Y) có khả năng tương tác với CO mạnh hơn các cluster khác. Đáng chú ý, nguyên tử Au trong các cluster “ưa” hấp phụ đầu C hơn đầu O của phân tử CO. Thật vậy, hấp phụ CO với đầu O trong các phức **N3**, **N4** chỉ giải phóng 5,3 kJ.mol⁻¹ và 4,5 kJ.mol⁻¹, nhỏ hơn rất nhiều so với trong phức **N5** (25,5 kJ.mol⁻¹), **N6** (22,2 kJ.mol⁻¹) với hấp phụ tại đầu C. Bên cạnh đó, khi hình thành phức **N3**, **N4** khoảng cách tương tác giữa CO và cluster nhỏ hơn không nhiều so với tổng bán kính van der Waals của 2 nguyên tử tham gia tương tác. Cụ thể, ở phức **N3**, **N4** có khoảng cách tương tác d(O...Au) lần lượt là 3,07 Å và 3,13 Å; nhỏ hơn chỉ khoảng 0,11 Å và 0,05 Å so với tổng bán kính Van der Waals của O và Au; minh chứng cho tương tác yếu giữa CO và cluster trong các phức **N3**, **N4**.

Năng lượng tương tác khi hấp phụ đầu C của CO trong các phức **C11**, **C12** âm hơn rất nhiều so với hấp phụ đầu O của CO trong các phức **C13**, **C14** tương ứng (bảng 3). Từ các kết quả và thảo luận ở trên, một lần nữa chúng tôi khẳng định nguyên tử Au trong các cluster ưu tiên hấp phụ đầu C hơn đầu O của phân tử CO. Nguyên nhân do C (2,55) ít âm điện hơn O (3,44), nên cặp electron tự do của nguyên tử C trong CO linh động hơn và dễ dàng tham gia liên kết cho nhận hơn so với O. Ngoài ra, 2 phức trung hòa **N5**, **N6** kém bền hơn 2 phức có điện tích âm **A7**, **A8**. Do vậy, độ bền các phức ngoài 2 liên kết cộng hóa trị theo cơ chế cho nhận còn có tương tác tĩnh điện đóng góp. Thật vậy, đối với các cluster Au pha tạp, độ âm điện của Au (2,54) lớn hơn khá nhiều so với Sc (1,36) và Y (1,22) làm cho mật độ electron ở nguyên tử Au cao hơn so với nguyên tử pha tạp. Đặc biệt, khi cluster mang điện tích âm, mật độ electron trên các nguyên tử Au trong cluster càng trở nên cao hơn và do đó tương tác tĩnh điện giữa nguyên tử Au^{δ-} (của cluster) với nguyên tử C^{δ+} (của CO) trong phức âm điện sẽ mạnh hơn phức

trung hòa.

Nguyên tử pha tạp trong cluster trung hòa ưu tiên hấp phụ đầu O của phân tử CO, nên chỉ tồn tại phức trung hòa hấp phụ đầu O (phức **N1**, **N2**), không tồn tại các phức trung hòa hấp phụ đầu C của CO. Trong khi đó đối với dạng cluster dương điện, nguyên tử Y “ura” đầu C của CO, còn khả năng tương tác của nguyên tử Sc lại rất kém. Thật vậy, phức dương điện **C9** (tương tác O...Y) có năng lượng tương tác kém âm hơn phức **C10** (tương tác C...Y), và không phát hiện được phức cation hấp phụ CO tại nguyên tử Sc. Tóm lại, các kết quả đạt được cho thấy đối với phức trung hòa khi hấp phụ CO bởi nguyên tử nguyên tố pha tạp thì tương tác tĩnh điện (yếu tố điện tích) đóng vai trò chính, nên các nguyên tử nguyên tố pha tạp Sc, Y trong các cluster trung hòa ưu tiên tương tác đầu O hơn so với đầu C của CO; còn đối với tương tác trong các phức cation thì các liên kết σ theo cơ chế MO- $\sigma^*(CO) \rightarrow$ LUMO (cluster) và liên kết π được hình thành bởi MO-d π (cluster) \rightarrow p $\pi^*(CO)$ (yếu tố obitan) đóng vai trò nổi trội nên nguyên tử Y trong cluster Au_3Y^+ ưu tiên hấp phụ đầu C của CO hơn (do MO- σ^* và MO-p π^* được đóng góp chủ yếu bởi các AO của C) [1].

4. KẾT LUẬN

1. Tất cả các cấu trúc bền nhất của các cluster $Au_3X^{(-1/0/1)}$ (X = Au, Sc, Y) đều tồn tại ở trạng thái spin thấp (singlet và doublet), và có sự giống nhau tương đối về cấu trúc bền của các cluster $Au_3X^{(-1/0/1)}$ (X = Sc, Y). Trong các cluster khảo sát, cluster Au_4^- bền hơn rất nhiều so với 2 cluster Au_4^+ và Au_4^0 , và 2 cluster Au_3X^+ (X = Sc, Y) kém bền nhất trong các cluster Au pha tạp Sc, Y.

2. Đã xác định được 14 cấu trúc bền của các phức tương tác giữa các cluster $Au_3X^{(-1/0/1)}$ (X = Sc, Y) với CO. Nhìn chung, độ bền của các phức được đóng góp bởi liên kết σ ($\sigma_s^*(CO) \rightarrow$ LUMO (cluster)), liên kết π (MO-d π (cluster) \rightarrow p $\pi^*(CO)$) (yếu tố obitan) và tương tác tĩnh điện (yếu tố điện tích).

3. Các cluster Au_3X^+ (X = Sc, Y) có khả năng tương tác với CO mạnh hơn các cluster khác. Khi hấp phụ CO bởi nguyên tử Au trong các cluster ở cả 3 dạng: cation, trung hòa, anion, nguyên tử Au đều “ura” hấp phụ đầu C hơn đầu O của phân tử CO. Đối

với sự hấp phụ CO trên nguyên tử nguyên tố pha tạp Sc và Y, trong phức trung hòa yếu tố điện tích đóng vai trò nổi trội, còn trong phức cation yếu tố obitan đóng vai trò chủ yếu.

Lời cảm ơn. Công trình được hoàn thành dưới sự tài trợ của Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), mã số 104.06-2013.06.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. N. Veldeman, P. Lievens. *The Influence of Doping on the Physicochemical Properties of Coinage Metal Clusters: Enhanced Stabilities and Modified Chemical Activities*, Katholieke Univeriteit Leuven (2007).
2. A. Sanchez, S. Abbet. U. Heiz, W. D. Schneider, H. Haekkinen, R. N. Barnett and U. Landman. *When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts*, J. Phys. Chem. A, **103**(48), 9573-9578 (1999).
3. M. Haruta. *Size and Support Dependency in the Catalysis of Gold*, Catalysis Today, **36**, 153-166 (1997).
4. M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman. *Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties*, Science, **281**, 1647-1650 (1998).
5. G. Xian, H. X. Yan, H. B. Cao, J. J. Zhang. *First-Principle Study of Au_nSc_m ($n = 1-7, m = 1-2$) Cluster*, J. At. Mol. Sci., **2**(2), 129-142 (2011).
6. P. V. Nhat. *Quantum Chemical Studies of Niobium and Vanadium-doped Gold Clusters*, PhD Thesis, Katholieke Univeriteit Leuven (2012).
7. M. J. Frisch and et al., *Gaussian 09* (Revision A01), Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
8. L. Lin. and et al. *Far-infrared Spectra of Yttrium-doped Gold Cluster Au_nY ($n=1-9$)*, Chem. Phys. Chem., **11**, 1932-1943 (2010).
9. P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker and P. D. W. Boyd. *Relativistic Effects in Gold Chemistry. I. Diatomic Gold Compounds*, J. Chem. Phys., **91**, 1762-1774 (1989).
10. P. Schwerdtfeger and M. Dolg. *Anomalous High Gold-metal Bond Stabilities: Relativistic Configuration-interaction Calculations for AuLa and AuLu*, Phys. Rev. A, **43**, 1644-1647 (1991).

Liên hệ: **Nguyễn Tiến Trung**

Phòng Thí nghiệm Hóa học Tính toán và Mô phỏng
Khoa Hóa học, Trường Đại học Quy Nhơn
Số 170, An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định
E-mail: nguyentientrung@qnu.edu.vn.