



Original Article

A Comparison of Structure, Stability of Neutral and Cationic Vanadium-doped Germanium Clusters $\text{Ge}_n\text{V}^{0/+}$ ($n = 2 - 8$) using Density Function Theory

Nguyen Huu Tho*, Pham Hong Cam

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

Received 11 June 2021

Revised 18 September 2021; Accepted 25 September 2021

Abstract: The geometries, stabilities, and electronic properties of vanadium-doped germanium clusters $\text{Ge}_n\text{V}^{0/+}$ ($n=2-8$) were systematically investigated using density functional theory (DFT) at the PBE level and the 6-311+G(d) basis set. The results show that the geometries of the neutral and cationic structures of the clusters are significantly different at $n = 6$ or 7 structures. The ground state of neutral clusters is a doublet, except Ge_2V (quartet) while that of cationic clusters is a triplet, except Ge_8V^+ (singlet). The average binding energy values increase with the increasing cluster size, and these values are more stable for the cationic clusters than for the neutral clusters at the same size. Furthermore, the calculated values of fragmentation energy, second-order energy difference, HOMO-LUMO gap, and adiabatic ionization potential suggest that the neutral clusters are higher stability at $n = 2, 5, 8$ structures and the cation clusters are more stable at $n = 2, 3, 5$ and 6 structures.

Keywords: PBE, germanium, binding energy, cluster.

* Corresponding author.

E-mail address: nguyenhuutho04@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5253>

So sánh cấu trúc, độ bền của cluster germanium pha tạp vanadium dạng trung hòa và dạng cation $\text{Ge}_n\text{V}^{0/+}$ ($n = 2 - 8$) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ

Nguyễn Hữu Thọ*, Phạm Hồng Cẩm

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

Nhận ngày 11 tháng 6 năm 2021

Chỉnh sửa ngày 18 tháng 9 năm 2021; Chấp nhận đăng ngày 25 tháng 9 năm 2021

Tóm tắt: Hình học, độ bền và tính chất electron của các cluster germanium pha tạp vanadium $\text{Ge}_n\text{V}^{0/+}$ ($n=2-8$) đã được nghiên cứu một cách có hệ thống bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ với phiếm hàm PBE và bộ hàm cơ sở 6-311+G(d). Kết quả tính toán cho thấy cấu trúc hình học của các cluster dạng trung hòa và cation chỉ khác nhau nhiều ở kích thước $n = 6, 7$. Trạng thái cơ bản của cluster trung hòa là doublet ngoại trừ trường hợp Ge_2V là quartet, trong khi trạng thái cơ bản của các cluster cation là triplet ngoại trừ Ge_8V^+ là singlet. Giá trị năng lượng liên kết trung bình tăng dần khi kích thước n của cluster tăng lên. Giá trị năng lượng liên kết trung bình cũng cho thấy khi có cùng kích thước, cluster dạng cation bền hơn so với dạng trung hòa. Ngoài ra, kết quả tính các thông số năng lượng phân mảnh, biến thiên năng lượng bậc 2, khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO và thế ion hóa adiabatic cho thấy các cluster dạng trung hòa bền hơn với $n = 2, 5, 8$ còn các cluster cation bền hơn với $n = 2, 3, 5, 6$.

Từ khóa: PBE, germanium, năng lượng liên kết, cluster.

1. Mở đầu

Germanium được biết đến là một vật liệu bán dẫn quan trọng bởi các đặc tính electron ưu việt và độ linh động lỗ trống của nó [1, 2]. Một số nghiên cứu trước đây cho thấy rằng các tính chất hình học, electron, từ tính của các cluster Ge pha tạp kim loại chuyển tiếp có sự khác biệt rất lớn so với các cluster Ge tinh khiết, các tính chất này sẽ thay đổi tương ứng với kích thước của cluster và bản chất của nguyên tử kim loại được pha tạp [3, 4]. Đã có một số nghiên cứu về cấu trúc của cluster Ge tinh khiết và cluster Ge pha tạp nguyên tố khác như Al, Cu, Mn, Ni, ... [3, 5, 6]. Năm 2015, X. Deng và cộng sự bằng cách dùng thực nghiệm phổ quang electron và phép tính lý thuyết với phiếm hàm B3PW91

cùng bộ hàm cơ sở 6-311+G(d) đã xác định được tính chất electron và cấu trúc bền của các cluster germanium pha tạp vanadium $\text{VGe}_n^{+/0}$ ($n = 3-12$) [4]. Cách xây dựng hình thành cấu trúc 3D bền của cluster $\text{Ge}_n\text{V}^{(0;\pm 1)}$ ($n = 1-9$) cũng được nhóm tác giả Shi nghiên cứu bằng cách sử dụng phiếm hàm B3LYP với bộ hàm cơ sở lõi LanL2DZ cho tất cả các nguyên tử vào năm 2016 [7]. Vì bộ hàm cơ sở lõi này chưa quan tâm nhiều đến các electron nằm sâu bên trong hạt nhân hơn nên các giá trị về năng lượng tìm được sẽ có độ chính xác chưa tốt. Năm 2017, C. Siouani và cộng sự cũng đã nghiên cứu cấu trúc, độ bền và tính chất electron của cluster dạng trung hòa VGe_n ($n = 1 - 19$) bằng cách dùng phiếm hàm PBE, bộ hàm double ξ (DZ) cho Ge và double ξ với hàm phân cực (DZP) cho V [8]. Có sự sai khác về cấu trúc hình học của các đồng phân bền của các cluster giữa các nhóm tác giả này. Trong khi Shi và

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyenuutho04@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5253>

cộng sự chỉ ra rằng khi thay đổi điện tích, cấu trúc hình học bền nhất của các cluster ít thay đổi thì X. Deng lại cho rằng VGe_6 và VGe_7 đều có trạng thái electron 4A ở trạng thái cơ bản sẽ thay đổi hình học rất nhiều khi thay đổi điện tích từ dạng trung hòa sang anion với trạng thái electron cơ bản là 3A . Cụ thể như X. Deng và cộng sự kết luận rằng, VGe_6 bền ở dạng lưỡng tháp ngũ giác với nguyên tử V nằm ở đỉnh chóp hình tháp thì anion VGe_6^- lại có nguyên tử V nằm ở đỉnh hình ngũ giác. Ngoài ra, các nhóm tác giả Shi và C. Siouani đều cho rằng cấu trúc bền của VGe_3 có dạng hình tứ diện, theo đó Shi và cộng sự đã kết luận $VGe_3^{-/0}$ có trạng thái electron cơ bản lần lượt là 1A_1 và 4A_1 nhưng X. Deng lại chỉ ra cấu trúc hình thoi là dạng bền nhất cho $VGe_3^{-/0}$ với trạng thái electron cơ bản tương ứng là 5A_1 và 4A_1 .

Vấn đề tìm cấu trúc các cluster có độ bền cao đang đặt ra thách thức cho cả những nhà nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết. Việc nghiên cứu có hệ thống cấu trúc, độ bền của cluster ở các trạng thái điện tích khác nhau giúp chúng ta hiểu được ảnh hưởng của điện tích đến cấu trúc và tính chất của chúng. Với mong muốn làm rõ ràng hơn các vấn đề còn tranh luận ở trên, trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu so sánh cấu trúc, độ bền của các cluster germanium pha tạp vanadium dạng trung hòa và dạng cation $Ge_nV^{0/+}$ ($n = 2 - 8$) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ.

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 cluster kim loại [3, 5, 6, 9]. Trong nhiều phiếm hàm trao đổi - tương quan được sử dụng đối với phương pháp DFT thì phiếm hàm PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [10] tỏ ra đạt được kết quả tốt, có độ tin cậy cao, phù hợp với các giá trị thực nghiệm cho các hệ cluster của germanium [11-15]. Vì vậy, 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 phiếm hàm PBE kết hợp với bộ hàm cơ sở hóa trị tách ba của Pople có bổ sung các hàm phân cực và khuếch tán, 6-311+G(d) [16], thông qua phần mềm Gaussian 09 [17]. Cấu trúc của cluster đơn giản nhất $Ge_2V^{0/+}$ được xác định trước tiên. Sau đó, các cấu trúc của $Ge_{n+1}V^{0/+}$ được xây dựng thủ công bằng cách thêm một nguyên tử Ge vào các cluster $Ge_nV^{0/+}$ ở các vị trí khác nhau. Trong quá trình này vị trí của nguyên tử V cũng có thể được dịch chuyển để tạo ra được những dạng hình học khác nhau có thể có của cluster. Các đồng phân bền tìm thấy của cluster $Ge_nV^{0/+}$ được kí hiệu là $nk - x$, trong đó n là số nguyên tử Ge, $n = 2 - 8$; k = n nếu cluster ở dạng trung hòa, k = c nếu cluster ở dạng cation, x là số tự nhiên bắt đầu từ 1 đến 3 được sắp xếp theo chiều tăng dần của năng lượng tương đối (ΔE). Năng lượng tương đối (ΔE) của mỗi đồng phân được tính từ hiệu số năng lượng tổng (đã được hiệu chỉnh năng lượng điểm không ZPE) của nó với đồng phân có năng lượng tổng thấp nhất.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc hình học của cluster $Ge_nV^{0/+}$ ($n = 2-8$)

Để đánh giá độ phù hợp của mức tính lý thuyết PBE/6-311+G(d) đối với hệ nghiên cứu, chúng tôi đã sử dụng mức tính lý thuyết này để tính giá trị năng lượng tách electron adiabatic ADE (adiabatic detachment energy) của anion Ge_3V^- và so sánh với giá trị từ thực nghiệm cũng như từ một số phiếm hàm khác. Về mặt thực nghiệm, giá trị ADE của Ge_3V^- được xác định từ điểm bắt đầu của dãy phổ quang electron của cluster, trong khi về mặt lý thuyết nó được tính từ hiệu số của năng lượng tổng (đã bao gồm hiệu chỉnh ZPE) của cluster dạng trung hòa và anion. Kết quả được thể hiện ở Bảng 1. Cụ thể, từ Bảng 1 có thể thấy các độ chênh lệch giá trị ADE của Ge_3V^- từ phiếm hàm PBE so với thực nghiệm là nhỏ nhất, chỉ là 0,10 eV. Trong khi độ chênh lệch tính từ phiếm hàm BP86, B3LYP, B3PW91 và M062X đều lớn hơn, lần lượt là 0,24; 0,12; 0,20 và 0,35 eV. Kết quả này góp phần khẳng định việc sử dụng

mức tính lý thuyết với phiếm hàm PBE và bộ cơ sở 6-311+G(d) cho các cluster liên quan đến đồng thời hai nguyên tố germanium và vanadium là phù hợp.

Hình ảnh các cấu trúc bền của các cluster $\text{Ge}_n\text{V}^{0/+}$ ($n = 2 - 8$) được trình bày ở (Hình 1). Với mỗi kích thước của giá trị n , có 3 đồng

phân bền nhất được trình bày cho mỗi dạng trung hòa và cation và sắp xếp theo chiều tăng dần của năng lượng tương đối.

Các thông tin của đồng phân được chỉ ra gồm: nhóm điểm đối xứng, trạng thái electron và năng lượng tương đối ΔE (eV).

Bảng 1. Giá trị ADE (eV) của VGe_3^- theo một số phiếm hàm khác nhau với bộ hàm cơ sở 6-311+G(d) và thực nghiệm

PBE	BP86	B3LYP	B3PW91 [4]	M062X	Thực nghiệm [4]
1,83	1,97	1,85	1,93	2,08	1,73

$n = 2$: các cấu trúc bền của Ge_2V đều có dạng tam giác cân, nhóm điểm đối xứng C_{2v} . Đồng phân bền nhất **2n-1** ở trạng thái quartet 4B_1 . Đồng phân tiếp theo **2n-2** ở trạng thái doublet có năng lượng cao hơn 0,676 eV. Khi dạng trung hòa mất một electron tạo Ge_2V^+ , hai đồng phân bền đầu tiên của Ge_2V^+ là **2c-1** và **2c-2** cũng giữ nguyên dạng tam giác cân đỉnh V, lần lượt ở các trạng thái 3B_1 và 5A_1 , trong đó, trạng thái 5A_1 của **2c-2** có năng lượng cao hơn 0,309 eV. Đồng phân cation **2c-3** có năng lượng cao nhất mang hình học khác biệt là dạng thẳng ở trạng thái $^3A''$, với năng lượng cao hơn là 0,810 eV.

$n = 3$: nhóm tác giả X. Deng sử dụng phiếm hàm B3PW91 tìm thấy ở trạng thái quartet, năng lượng tương đối của đồng phân hình thoi

3n-3 trạng thái 4B_2 thấp hơn của dạng tứ diện **3n-2** trạng thái 4A_1 một giá trị rất nhỏ là 0,001 eV [4], và đồng phân **3n-2** có năng lượng cao hơn khi ở trạng thái doublet. Sử dụng các phiếm hàm B3LYP chúng tôi nhận được kết quả tương tự, dạng tứ diện **3n-2** và dạng hình thoi **3n-3** thấp hơn **3n-1** lần lượt là 0,071 eV và 0,160 eV (Bảng 2).

Nhưng với các phiếm hàm PBE và BP86 [19] chúng tôi nhận được kết quả ngược lại, ở dạng tứ diện, trạng doublet **3n-1** có năng lượng thấp hơn trạng thái quartet **3n-2** và cũng thấp hơn dạng hình thoi trạng thái quartet **3n-3**. Bảng 2 cho thấy kết quả tính với các phiếm hàm PBE và BP86 cho cấu trúc với độ bội quartet, dạng tứ diện thấp hơn dạng hình thoi tương ứng là 0,341 và 0,368 eV.

Bảng 2. Năng lượng tương đối của các đồng phân VGe_3 theo các phiếm hàm, phương pháp khác nhau

Đồng phân	PBE	BP86	B3LYP	B3PW91	M062X	CASPT2 [18]
3n-1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3n-2	0,256	0,298	-0,071	-0,129	-0,219	0,31
3n-3	0,341	0,368	-0,160	-0,130	-0,434	0,62

Điều này được giải thích là do phần đóng góp của năng lượng trao đổi chính xác Hartree-Fock vào năng lượng chung của hệ khi tính theo các phiếm hàm B3LYP, B3PW91 là quá lớn, khoảng 20% [19]. Phần năng lượng trao đổi chính xác Hartree-Fock này đến từ tương tác trao đổi giữa các electron có spin song song theo nguyên lý Pauli. Kết quả là các

trạng thái spin cao với nhiều electron có spin giống nhau sẽ có mức năng lượng giảm mạnh. Nhận định cấu trúc bền nhất dạng hình thoi này cũng được xác định với cả phiếm hàm PBE0 khi nó cũng chứa phần năng lượng trao đổi chính xác Hartree-Fock lên đến 25% [18]. Đồng phân hình thoi **3n-3** có năng lượng hạ thấp nhất khi so với **3n-1** là -0,434 eV khi tính theo

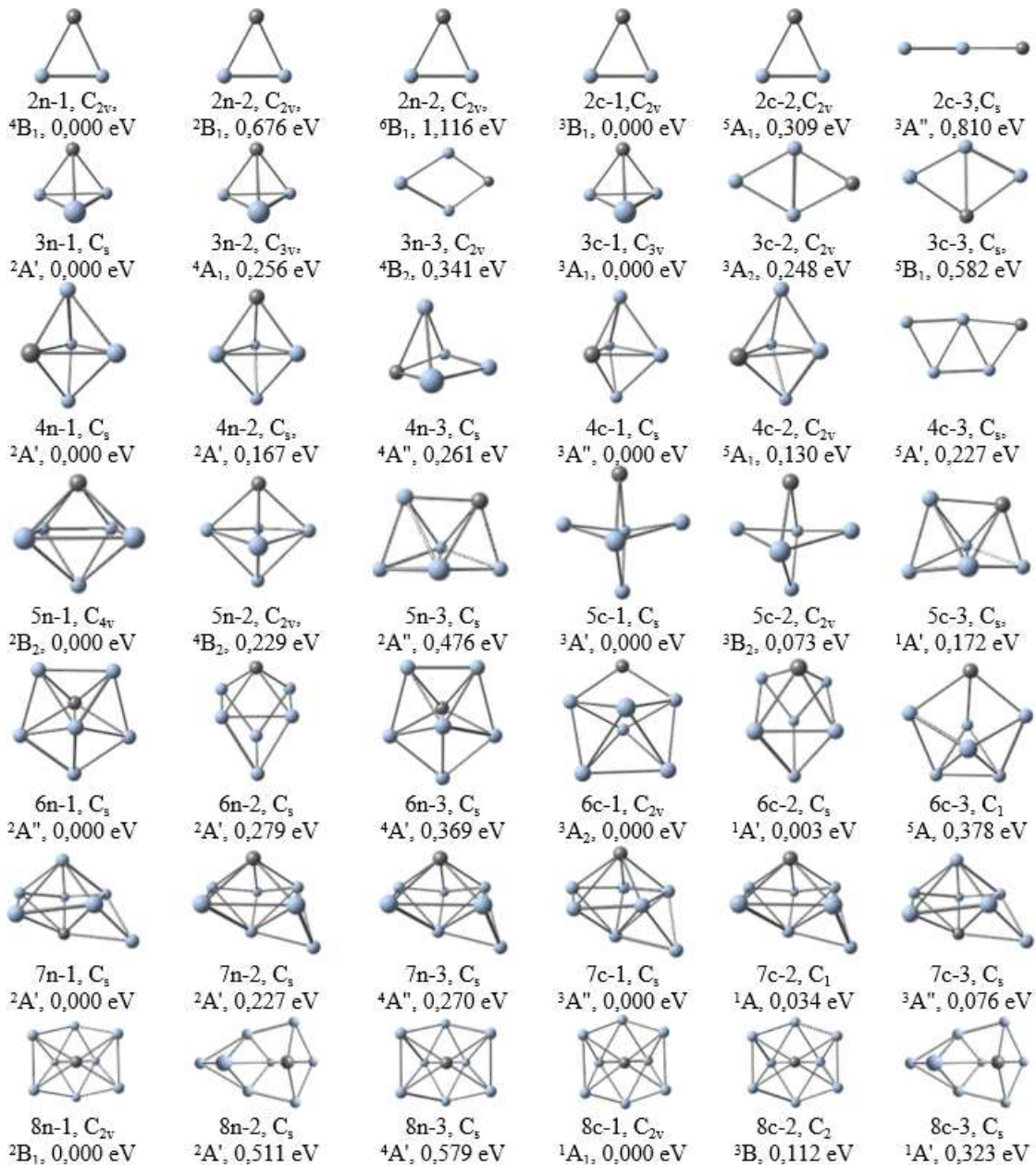
phẩm hàm M062X bởi phần đóng góp của năng lượng trao đổi chính xác Hartree-Fock vào năng lượng chung ở phẩm hàm này lên đến 54% [20]. Thực hiện phép tính đa cấu hình CASPT2 cho các đồng phân này, nhiều nhóm tác giả đã chỉ ra dạng hình thoi **3n-3** vẫn cao hơn dạng tứ diện **3n-1** khoảng 0,55 eV [21] đến 0,62eV [18]. Vì vậy, có thể kết luận dạng tứ diện với trạng thái electron ${}^2A'$ là bền nhất đối với cluster Ge_3V . Đồng phân bền nhất của Ge_3V^+ là **3c-1** cũng ở dạng tứ diện như dạng trung hòa với trạng thái 3A_1 triplet thấp hơn 0,248 eV so với đồng phân kế tiếp trạng thái triplet **3c-2** có dạng hình thoi với nguyên tử V nằm ở đỉnh góc nhọn. Đồng phân **3c-3** kém bền hơn nữa cũng có dạng hình thoi nhưng nguyên tử V nằm ở đỉnh góc tù và ở trạng thái quintet 5B_1 .

$n = 4$: đồng phân bền nhất **4n-1** của Ge_4V có dạng lưỡng tháp tam giác, với mặt đáy chứa một đỉnh là nguyên tử V, thuộc nhóm điểm đối xứng C_s , trạng thái có một electron độc thân ${}^2A'$, có thể xem nó được tạo thành bằng cách thêm một nguyên tử Ge vào mặt bên của tháp tam giác đỉnh V của **3n-1**. Kết quả này tương đồng với kết quả khi nghiên cứu bằng phương pháp đa cấu hình CASPT2 [18] nhưng khác với kết quả khi nghiên cứu bằng phẩm hàm B3PW91 [4]. Điều này cũng được giải thích hoàn toàn tương tự như trường hợp khi $n = 3$. Các đồng phân **4n-2**, **4n-3** cùng thuộc nhóm điểm đối xứng C_s nhưng trong khi **4n-2** có trạng thái electron ${}^2A'$ và năng lượng đối là 0,167 eV thì **4n-3** lại ở trạng thái ${}^4A''$ có năng lượng tương đối là 0,261 eV. Đồng phân cation bền nhất **4c-1** có cấu trúc tương tự dạng trung hòa **4n-1** và ở trạng thái ${}^3A''$. Các đồng phân tiếp theo **4n-2** và **4n-3** có năng lượng tương đối lần lượt là 0,130 và 0,227 eV. Trong khi **4c-2** có hình học khá tương tự **4c-1**, chỉ khác về trạng thái electron, thì **4c-3** có cấu trúc khác hoàn toàn với dạng thuyền phẳng, mũi thuyền là nguyên tử V, ở trạng thái electron ${}^5A'$.

$n = 5$: đồng phân **5n-1**, **5n-2** là các trạng thái spin khác nhau của cluster Ge_5V ở dạng bát diện có nguyên tử V nằm trên một đỉnh tháp. Đồng phân **5n-1** được tạo ra bằng cách thêm

một nguyên tử Ge vào phía để hợp với 2 nguyên tử ở 2 đỉnh hình lưỡng tháp tam giác của **4n-1** và một nguyên tử Ge ở đáy tháp tam giác để tạo ra đáy vuông của bát diện. Trong khi **5n-1** thuộc nhóm điểm đối xứng C_{4v} ở trạng thái 2B_2 thì **5n-2** có đối xứng thấp hơn là C_{2v} với trạng thái 4B_2 và năng lượng tương đối cao hơn 0,229 eV. Đồng phân **5n-3** có dạng hai tháp tam giác chung một cạnh đáy với 2 đỉnh thấp là nguyên tử khác nhau Ge và V. Năng lượng tương đối của **5n-3** là 0,476 eV với trạng thái electron ${}^2A''$. Ba đồng phân cation bền nhất có dạng hình học tương đồng với 3 đồng phân dạng trung hòa bền nhất. **5c-1** và **5c-2** cũng ở dạng bát diện còn **5c-3** cũng ở dạng hai tháp tam giác chung một cạnh đáy. Đồng phân **5c-1** có đối xứng C_s và trạng thái electron ${}^3A'$. Đồng phân **5c-2** chỉ cao hơn so với **5c-1** là 0,073 eV nên chúng có thể cùng tồn tại.

$n = 6$: đồng phân bền nhất **6n-1** của cluster Ge_6V hình thành bằng cách thêm thêm một nguyên tử Ge ở mặt đáy của dạng bát diện **5n-1** để tạo ra hình lưỡng tháp ngũ giác có một đỉnh thấp là V. Cấu trúc này ở trạng thái electron ${}^2A''$ thuộc nhóm đối xứng C_s . Đồng phân **6n-2** cao hơn 0,279 eV, lại được tạo ra bằng cách thêm một đỉnh Ge ở mặt bên của tháp vuông đỉnh Ge của **5n-1**. Đồng phân **6n-3** cũng có dạng tương tự **6n-1** chỉ khác về trạng thái electron là ${}^4A'$ và năng lượng tương đối cao hơn 0,369 eV. Dạng bền nhất của cation là **6c-1** có kiểu hình học lưỡng tháp ngũ giác có một đỉnh ở mặt đáy chứa nguyên tử V. Hình học của **6c-2** tương tự với **6n-2**. Mức năng lượng của **6c-2** gần như suy biến với **6c-1**, chỉ sai khác một giá trị rất nhỏ là 0,003 eV, nên chúng có khả năng cùng tồn tại như là các đồng phân bền nhất. Đồng phân **6c-3** có năng lượng tương đối cao hơn khá nhiều là 0,378 eV. Mặc dù hình học của **6c-3** có vẻ tương tự như **6c-1** nhưng nó lại có nhóm điểm đối xứng thấp nhất là C_1 với trạng thái electron quintet 5A , đây là một cấu trúc hiếm hoi trong các đồng phân cluster bền nhất của $Ge_nV^{0/+}$ ($n = 2 - 8$) có tính đối xứng thấp nhất C_1 được tìm thấy trong nghiên cứu này.



Hình 1. Cấu trúc bền của các cluster Ge_nV^{0+} ($n = 2 - 8$).

$n = 7$: có thể xem **7n-1** được tạo ra từ **6n-1** bằng cách thêm một nguyên tử Ge phủ vào một mặt bên chứa đỉnh thấp V của hình lưỡng tháp ngũ giác do cấu trúc của **6n-1** tạo ra. Các cấu trúc còn lại của Ge_7V^{0+} cũng có dạng hình học gần tương tự. Cấu trúc **7c-3** tương tự **7n-1**, có đỉnh nguyên tử Ge bổ sung nằm cùng phía với

đỉnh chóp nguyên tử V trong khi các cấu trúc còn lại sẽ ngược phía. Trừ cấu trúc **7c-2** có nhóm điểm đối xứng C_1 còn tất các các cấu trúc còn lại thuộc về nhóm điểm C_s . Cả hai đồng phân dạng trung hòa **7n-1** và **7n-2** đều ở trạng thái chứa một electron độc thân $^2A'$ còn **7n-3** ở trạng thái quartet $^4A''$. Các đồng phân **7n-2** và

7n-3 có năng lượng khá gần nhau, chỉ chênh lệch khoảng 0,043 eV, năng lượng trung đối của chúng lần lượt là 0,227 và 0,270 eV. Hình học của **7c-1** và **7c-2** là tương tự nhau chỉ khác về trạng thái electron. Đồng phân bền nhất của dạng cation **7c-1** ở trạng thái triplet $^3A''$ còn **7c-2** ở trạng thái singlet $^1A'$. Các đồng phân **7c-2** và **7c-3** có năng lượng cao hơn so với **7c-1** không nhiều lần lượt là 0,034 và 0,076 eV, nên cả ba đồng phân này đều có thể tồn tại như là các đồng phân bền nhất.

$n = 8$: đồng phân bền **8n-1** được tìm thấy có tính đối xứng khá cao với nhóm điểm C_{2v} ở trạng thái có một electron độc thân 2B_1 . Có thể xem như **8n-1** được tạo ra từ **7n-1**. Sau khi **7n-1** được tạo ra từ **6n-1** bằng cách thêm một nguyên tử Ge phủ vào một mặt bên chứa đỉnh tháp V của hình lưỡng tháp ngũ giác do cấu trúc của **6n-1** tạo ra thì thêm tiếp một nguyên tử Ge nữa phủ vào mặt kề bên sẽ được **8n-1**. Với $n = 8$ vẫn chưa có cấu trúc lồng từ các nguyên tử được tạo ra để bao phủ hoàn toàn một nguyên tử khác. Cấu trúc **8n-2** ở trạng thái $^2A'$ có năng lượng tương đối khá lớn so với **8n-1** là 0,511 eV. Đồng phân **8n-3** có dạng hình học tương tự **8n-1** chỉ khác về trạng thái spin là quartet và có năng lượng tương đối là 0,579 eV. Mặc dù kém hơn một electron so với **8n-1** nhưng **8c-1** vẫn có sự tương đồng về hình học với **8n-1** và cũng cùng nhóm điểm đối xứng C_{2v} . Đáng chú ý là đồng phân **8c-1** là đồng phân cation bền nhất của Ge_nV^+ , ở trạng thái singlet, không chứa electron độc thân như các đồng phân **nc-1** ($n = 2-7$) khác. Đồng phân **8c-2** hình học gần tương tự **8c-1** nhưng có nhóm điểm đối xứng thấp hơn là C_2 , trạng thái electron 3B và năng lượng tương đối là 0,112 eV. Đồng phân **8c-3** ở trạng thái singlet tương tự **8c-1** nhưng lại có dạng hình học tương tự **8n-2**, năng lượng tương đối của đồng phân này là 0,323 eV.

Như vậy, trong nghiên cứu này, khi $n = 3-8$ các cluster trung hòa đều ở trạng thái doublet, có một electron độc thân, khác biệt với kết quả nghiên cứu trước của các nhóm tác giả X.Deng [4] và Shi [7]. Điều này được giải thích tương tự như trường hợp $n = 3$, các nghiên cứu trước

sử dụng các phiếm hàm B3PW91 và B3LYP đã làm cho phần đóng góp của năng lượng trao đổi chính xác Hartree-Fock vào năng lượng tổng quá lớn dẫn đến các cấu trúc bền nhất được tìm thấy ở trạng thái spin cao hơn là quartet. Đây cũng là nguyên nhân dẫn đến khi n bằng 6 hoặc 7, các cấu trúc có hình học tương tự với **6c-1** và **7n-2** trong nghiên cứu của X.Deng được cho là dạng trung hòa bền nhất tương ứng. Kết quả này dẫn đến sự sai lệch rất lớn về giá trị ADE tính theo lý thuyết khi so sánh với thực nghiệm như đã phân tích ở trên. Kết quả phân tích về cấu trúc hình học ở trên cũng cho thấy hình học của cluster trung hòa và cation chỉ khác biệt nhất ở trường hợp n bằng 6 hoặc 7.

3.2. So sánh độ bền của các cluster $Ge_nV^{0/+}$ ($n = 2-8$)

Để khảo sát độ bền tương đối về nhiệt động học cho cả cluster trung hòa và cation theo kích thước, nghiên cứu này đã phân tích, tính toán 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), khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO ($E_{LUMO-HOMO}$), thế ion hóa adiabatic (AIP) theo các công thức sau:

$$E_b Ge_nV^{0/+} = \frac{nE_{Ge} + E_{V^{0/+}} - E_{Ge_nV^{0/+}}}{n+1} \quad (1)$$

$$\Delta^2E = E_{Ge_{n+1}V^{0/+}} + E_{Ge_{n-1}V^{0/+}} - 2E_{Ge_nV^{0/+}} \quad (2)$$

$$E_f Ge_nV^{0/+} = E_{Ge_{n-1}V^{0/+}} + E_{Ge} - E_{Ge_nV^{0/+}} \quad (3)$$

$$E_{LUMO-HOMO} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (4)$$

$$AIP = E_{Ge_nV^+} - E_{Ge_nV} \quad (5)$$

Trong đó, E_{Ge} , E_V , E_{V^+} , $E_{Ge_nV^+}$, E_{Ge_nV} , $E_{Ge_{n+1}V^{0/+}}$, $E_{Ge_{n-1}V^{0/+}}$ lần lượt là năng lượng tổng của các nguyên tử và ion Ge, V, V^+ ở trạng thái cơ bản và của các cluster $Ge_nV^{0/+}$, $Ge_{n-1}V^{0/+}$, $Ge_{n+1}V^{0/+}$ bền nhất. Kết quả tính toán được thống kê ở Bảng 3.

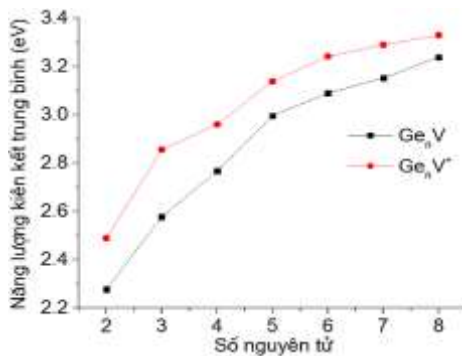
Năng lượng liên kết trung bình E_b tỷ lệ với độ bền nhiệt động của cluster. Sự phụ thuộc của năng lượng liên kết trung bình vào kích thước của các cluster bền nhất được thể hiện trên Hình 2. Dựa vào đồ thị có thể thấy các đồng phân bền nhất của $Ge_nV^{0/+}$ có E_b hầu như tăng tỉ lệ thuận với kích thước. Đồng thời giá trị E_b của

các cluster cation cao hơn các cluster trung hòa. Chúng tỏ các cluster cation có độ bền cao hơn các cluster trung hòa khi cùng kích thước trong

nghiên cứu này. Từ đó thấy được, việc mất một electron có thể làm tăng độ bền của cluster Ge pha tạp V.

Bảng 3. Giá trị năng lượng E_b , Δ^2E , $E_{LUMO-HOMO}$, E_f và AIP của cluster $Ge_nV^{0/+}$ ($n = 2 - 8$)

n	E_b		Δ^2E		$E_{LUMO-HOMO}$		E_f		AIP
	Ge_nV	Ge_nV^+	Ge_nV	Ge_nV^+	Ge_nV	Ge_nV^+	Ge_nV	Ge_nV^+	
2	2,277	2,489	1,178	0,223	0,903	0,619	4,654	4,181	7,069
3	2,577	2,856	-0,053	0,581	0,313	1,209	3,475	3,957	6,587
4	2,767	2,960	-0,613	-0,647	0,607	0,431	3,528	3,377	6,739
5	2,996	3,138	0,495	0,158	0,845	0,361	4,142	4,024	6,857
6	3,089	3,242	0,054	0,239	0,809	0,675	3,647	3,866	6,637
7	3,152	3,290	-0,337	-0,019	0,347	0,788	3,593	3,627	6,602
8	3,238	3,330	0,180	-0,140	0,398	0,655	3,929	3,646	6,885

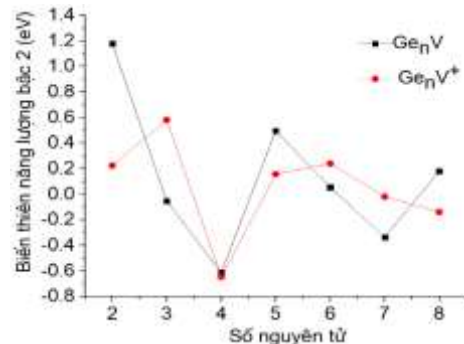


Hình 2. Sự phụ thuộc của năng lượng liên kết trung bình vào kích thước.

Độ bền tương đối của các cluster cũng được đánh giá thông qua năng lượng bậc 2 (Δ^2E). Hình 3 biểu diễn đồ thị sự phụ thuộc của biến thiên năng lượng bậc 2 vào kích thước cluster. Giá trị Δ^2E của dạng trung hòa đạt cực đại tại n bằng 2, 5, 8. Giá trị Δ^2E của dạng cation cực đại tại 3 và 6, giảm dần theo trật tự của n là $3 > 6 > 2 > 5$. Đây đều là những cấu trúc đạt tính đối xứng cao nhất trong nhóm các đồng phân bền được tìm thấy của chúng.

Năng lượng phân mảnh (E_f) cũng là một đại lượng được dùng để đánh giá độ bền của cluster. Giá trị của E_f tỷ lệ thuận với độ bền của cluster. Ở đây chúng tôi đánh giá năng lượng

phân mảnh của các quá trình $Ge_nV^{0/+} \rightarrow Ge_{n-1}V^{0/+} + Ge$.

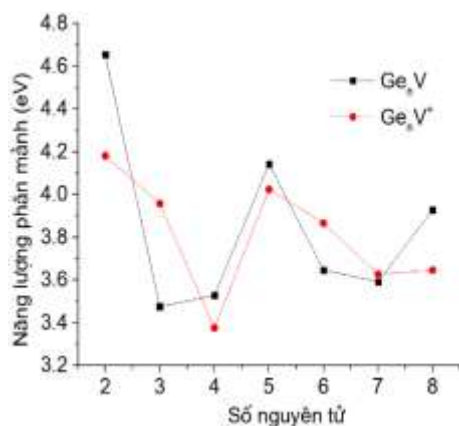


Hình 3. Sự phụ thuộc của biến thiên năng lượng bậc hai vào kích thước.

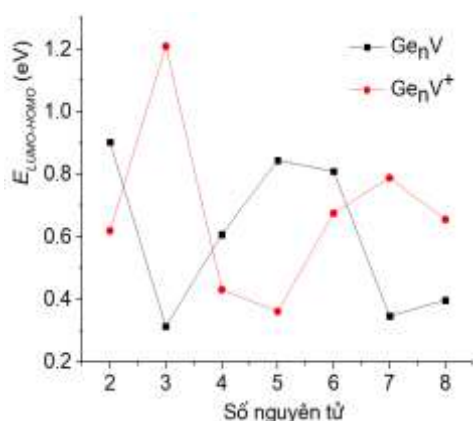
Đồ thị biểu diễn trên Hình 4 chỉ ra rằng các cluster $Ge_nV^{0/+}$ khó bị phân mảnh hơn khi ở n bằng 2, 5 so với các kích thước còn lại vì ở các kích thước này giá trị E_f đều lớn hơn. Các cấu trúc Ge_8V có năng lượng phân mảnh là 3,929 eV cũng khá cao nên đồng phân này cũng được dự đoán là bền hơn. Các cluster cation có giá trị E_f lớn, giảm dần theo trật tự $2 > 5 > 3 > 6$. Các cấu trúc $Ge_4V^{0/+}$ và Ge_3V đều có E_f nhỏ nên dễ bị phân mảnh nhất.

Các orbital biên gồm orbital bị chiếm cao nhất (Highest occupied molecular orbital, HOMO) và orbital không bị chiếm thấp nhất

(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) giữ vai trò quyết định khi các phân tử tham gia phản ứng hóa học. Do vậy sự khác nhau về năng lượng giữa chúng, $E_{LUMO-HOMO}$, là một chỉ số để đánh giá khả năng phản ứng. Hình 5 chỉ ra sự phụ thuộc của khoảng cách năng lượng $E_{LUMO-HOMO}$ vào kích thước của các cluster $Ge_nV^{0/+}$. Bảng 3 cho thấy tất cả các cluster $Ge_nV^{0/+}$ này đều có $E_{LUMO-HOMO}$ không lớn, giá trị $E_{LUMO-HOMO}$ lớn nhất trong các cluster này thuộc về Ge_3V^+ chỉ là 1,209 eV. Giá trị $E_{LUMO-HOMO}$ cực đại tại n bằng 2 và 5 đối với dạng trung hòa và n bằng 3 và 7 đối với dạng cation nên xét về khả năng phản ứng, Ge_2V và Ge_5V bền hơn các cluster trung hòa còn lại và Ge_3V^+ và Ge_7V^+ bền hơn các cluster cation còn lại.

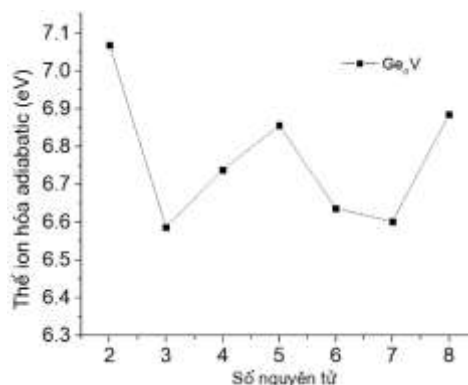


Hình 4. Sự phụ thuộc của năng lượng phân mảnh vào kích thước.



Hình 5. Sự phụ thuộc của khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO vào kích thước.

Thế ion hóa adiabatic (AIP) là sự khác nhau về năng lượng giữa hai cluster bền nhất của dạng trung hòa và cation cùng kích thước. Đồ thị trên Hình 6 cho thấy cũng tại các kích thước n bằng 2, 5 và 8 của cluster Ge_nV giá trị AIP sẽ cực đại nên đây là các cluster khó bị ion hóa nhất.



Hình 6. Sự phụ thuộc của thế ion hóa adiabatic AIP vào kích thước.

4. Kết luận

Cấu trúc, độ bền của các cluster germanium pha tạp vanadium dạng trung hòa và dạng cation $Ge_nV^{0/+}$ ($n = 2 - 8$) đã được nghiên cứu một cách đầy đủ bằng phương pháp phiếm hàm mật độ với phiếm hàm PBE và bộ hàm cơ sở 6-311+G(d). Các cluster Ge_nV có spin ở trạng thái doublet ngoại trừ kích thước nhỏ nhất trong nghiên cứu này là Ge_2V ở trạng thái quartet. Các cluster dạng trung hòa có xu hướng giữ lại kiểu hình học ban đầu khi bị mất đi một electron, ngoại trừ ở trường hợp kích thước $n = 6$ hoặc 7. Các cluster cation Ge_nV^+ tồn tại chủ yếu trạng thái triplet ngoại trừ cấu trúc có kích thước lớn nhất Ge_8V^+ tồn tại ở trạng thái không có electron độc thân singlet. Giá trị năng lượng liên kết trung bình cho thấy các cluster Ge_nV^+ bền hơn Ge_nV khi cùng kích thước. Các thông số năng lượng liên kết trung bình, biến thiên năng lượng bậc hai, năng lượng phân mảnh, khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO, thế ion hóa adiabatic đều chỉ ra Ge_nV bền hơn tại n bằng 2, 5 và 8 còn các

cation Ge_2V^+ , Ge_3V^+ , Ge_5V^+ , Ge_6V^+ được dự đoán là bền hơn so với Ge_4V^+ , Ge_7V^+ , Ge_8V^+ .

Tài liệu tham khảo

- [1] P. W. Deutsch, L. A. Curtiss, J. P. Blaudeau, Binding Energies of Germanium Clusters, Ge_n ($n=2-5$), *Chemical Physics Letters*, Vol. 270, No. 5, 1997, pp. 413-418, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00398-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00398-9).
- [2] P. W. Deutsch, L. A. Curtiss, J. P. Blaudeau, Electron Affinities of Germanium Anion Clusters, Ge_n^- ($n=2-5$), *Chemical Physics Letters*, Vol. 344, No. 1, 2001, pp. 101-106, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00734-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00734-5).
- [3] X. J. Deng, X. Y. Kong, X. L. Xu, H. G. Xu, W. J. Zheng, Structural and Bonding Properties of Small TiGe_n^- ($n=2-6$) Clusters: Photoelectron Spectroscopy and Density Functional Calculations, *RSC Advances*, Vol. 4, No. 49, 2014, pp. 25963-25968, <https://doi.org/10.1039/C4RA02897J>.
- [4] 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, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 119, No. 20, 2015, pp. 11048-11055, <https://doi.org/10.1021/jp511694c>.
- [5] X. J. Deng, X. Y. Kong, X. L. Xu, H. G. Xu, W. J. Zheng, Structural and Magnetic Properties of CoGe_n^- ($n=2-11$) Clusters: Photoelectron Spectroscopy and Density Functional Calculations, *ChemPhysChem*, Vol. 15, No. 18, 2014, pp. 3987-3993, <https://doi.org/10.1002/cphc.201402615>.
- [6] N. Kapila, V. K. Jindal, H. Sharma, Structural, Electronic and Magnetic Properties of Mn, Co, Ni in Ge_n for ($n=1-13$), *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 406, No. 24, 2011, pp. 4612-4619, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.09.038>.
- [7] 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 $\text{Ge}_n\text{V}^{(0,+1)}$ ($n=1-9$) Clusters, *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 31, No. 5, 2016, pp. 1750022, <https://doi.org/10.1142/S0217979217500229>.
- [8] C. Siouani, S. Mahtout, S. Safer, F. Rabilloud, Structure, Stability and Electronic and Magnetic Properties of VGe_n ($n = 1-19$) Clusters, *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 121, No. 18, 2017, pp. 35403554, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b00881>.
- [9] N. Huu Tho, T. T. Tu, The Geometries, Stabilities and Electronic Property of Cationic Vanadium Doped Germanium Cluster Ge_nV^+ ($n=9-13$) from Density Functional Theory, *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, Vol. 35, No. 4, 2019, pp. 72-80, <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4946>.
- [10] Perdew, Burke, Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*, Vol. 77, No. 18, 1996, pp. 3865-3868, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [11] S. Djaadi, K. Eddine Aiadi, S. Mahtout, First Principles Study of Structural, Electronic and Magnetic Properties of $\text{SnGe}_n^{(0,+1)}$ ($n = 1-17$) Clusters, *Journal of Semiconductors*, Vol. 39, No. 4, 2018, pp. 42001, <https://doi.org/10.1088/1674-4926/39/4/042001>.
- [12] J. J. BelBruno, A. Burnin, Small Germanium Sulfide Clusters: Mass Spectrometry and Density Functional Calculations, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 12, No. 30, 2010, pp. 8557-8563, <https://doi.org/10.1039/c003704d>.
- [13] W. Qin et al., Structures and Stability of Metal-doped Ge_nM ($n = 9, 10$) Clusters, *AIP Advances*, Vol. 5, No. 6, 2015, pp. 67159, <https://doi.org/10.1063/1.4923316>.
- [14] C. Siouani, S. Mahtout, F. Rabilloud, Structure, Stability, and Electronic Properties of Niobium-germanium and Tantalum-germanium Clusters, *Journal of Molecular Modeling*, Vol. 25, No. 5, 2019, pp. 113, <https://doi.org/10.1007/s00894-019-3988-5>.
- [15] S. Bulusu, S. Yoo, X. C. Zeng, Search for Global Minimum Geometries for Medium Sized Germanium Clusters: $\text{Ge}_{12} - \text{Ge}_{20}$, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 122, No. 16, 2005, pp. 164305, <https://doi.org/10.1063/1.1883647>.
- [16] R. L. W. Ehre, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, New York: Wiley, 1986.
- [17] M. J. Frisch et al., *Gaussian 09 Revision C.01*, Gaussian Inc, Wallingford CT, Computer Program, 2010.
- [18] V. T. Tran, M. T. Nguyen, Q. T. Tran, Computational Investigation of the Geometrical and Electronic Structures of VGe_n^{-0} ($n = 1-4$) Clusters by Density Functional Theory and Multiconfigurational CASSCF/CASPT2 Method, *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 121, No. 40, 2017, pp. 7787-7796, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b08351>.

- [19] F. Jensen, *An Introduction to Computational Chemistry*, 3rd Edition, Wiley, 2017.
- [20] Y. Zhao, D. G. Truhlar, The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-class Functionals and 12 other Function, *Theoretical Chemistry Accounts*, Vol. 120, No. 1-3, 2008, pp. 215-241, <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>.
- [21] L. N. Pham, M. T. Nguyen, Insights into Geometric and Electronic Structures of VGe_3^{-0} Clusters from Anion Photoelectron Spectrum Assignment, *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 121, No. 37, 2017, pp. 6949-6956, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b07459>.