BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI

PHAN THỊ THÙY

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA CÁC CLUSTER Ag_n VÀ Ag_nM BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HÀ NỘI, NĂM 2017

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI

PHAN THỊ THÙY

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA CÁC CLUSTER Ag_n VÀ Ag_nM BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ

Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý
Mã số:62.44.01.19

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:
1: PGS.TS. Nguyễn Thị Minh Huệ
2: GS. TSKH. Nguyễn Minh Thọ

HÀ NỘI, NĂM 2017

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan là công trình nghiên cứu khoa học này là kết quả nghiên cứu của cá nhân tôi. Các số liệu và tài liệu được trích dẫn trong công trình này là trung thực. Kết quả nghiên cứu này không trùng với bất cứ công trình nào đã được công bố trước đó. Tôi xin chịu trách nhiệm với lời cam đoan của mình.

Tác giả

Phan Thị Thùy

LỜI CẢM ƠN

Với tình cảm chân thành của mình, trước hết tôi xin bày tỏ lòng kính trọng, sự biết ơn sâu sắc nhất tới cô giáo PGS.TS Nguyễn Thị Minh Huệ. Người đã tận tình hướng dẫn, chỉ bảo, yêu thương, giúp đỡ tôi không những về mặt chuyên môn mà còn về cuộc sống tinh thần trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thiện luận án.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới các Thầy giáo, Cô giáo thuộc Bộ môn Hóa lý thuyết và Hóa lý, Khoa Hóa Học, Trung tâm Khoa học Tính toán, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội đã luôn tạo điều kiện tốt nhất, luôn an ủi động viên khi tôi gặp khó khăn trong suốt thời gian học tập và nghiên cứu tại Trường.

Và tôi cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới các Thầy giáo, Cô giáo cũng như các đồng nghiệp tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Vinh – nơi tôi đang công tác đã tạo thuận lợi rất nhiều cho tôi trong quá trình làm nghiên cứu sinh.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn đến Bố, Mẹ đã nuôi dưỡng và động viên tôi luôn phải cố gắng trong con đường học vấn cũng như trong công việc. Tôi cảm ơn Chồng tôi – người luôn động viên và tạo thuận lợi cho tôi học tập và nghiên cứu.

Tôi xin trân trọng cảm ơn!

Hà Nội, ngày tháng năm 2017
Tác giả

Phan Thị Thùy

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT

Viết tắt	Nguyên bản tiếng Anh. Tạm dịch
B3LYP	Becke 3-parameter, Lee, Yang and Parr. Phiếm hàm tương quan trao đổi B3LYP
BHandHLYP	Half-and-half Functionals. Phiếm hàm tương quan trao đổi BHandHLYP
CBS	Complete Basic Set. Bộ hàm cơ sở đầy đủ
CC	Coupled Cluster. Tương tác chùm
CGTO	Contracted Gauss Type Orbital. Obitan kiểu Gauss rút gọn
CI	Configuration Interaction. Tương tác cấu hình
DFT	Density Functional Theory. Lý thuyết phiếm hàm mật độ
E_{gap}	Chênh lệch năng lượng LUMO - HOMO
STO	Slater Type Orbital. Obitan kiểu Slater
GTO	Gaussian Type Orbitals. Obitan kiểu Gauss
HF	Hartree-Fock. Phương pháp Hartree-Fock
HHLT	Hóa học lượng tử
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital. Obitan phân tử bị chiếm có năng lượng cao nhất
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate. Tọa độ nội phản ứng
IS	Intermediate State. Trạng thái trung gian
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital. Obitan phân tử không bị chiếm có năng lượng thấp nhất
MO	Molecular Orbital. Obitan phân tử.
PES	Potential Energy Surface. Bề mặt thế năng
PGTO	Primitive Gaussian Type Orbitals. Obitan kiểu Gauss ban đầu
PR	Product. Sản phẩm

RA	Reactant. Chất phản ứng
SCF	Self-Consistent Field. Trường tự hợp
SP	Single Point. Điểm đơn
TD-DFT	Time - Dependent density Functional Theory. Lý thuyết phiếm hàm mật độ phụ thuộc thời gian
TS	Transition State. Trạng thái chuyển tiếp
UB3LYP	Phiếm hàm tương quan trao đổi B3LYP cấu hình không hạn chế
UBHandHLYP	Phiếm hàm tương quan trao đổi BHandHLYP cấu hình không hạn chế
UHF	Phương pháp Hartree-Fock cấu hình không hạn chế
ZPE	Zero Point Energy. Năng lượng điểm không
B-O	Born-Oppenheimer
HPVL	Hấp phụ vật lý
HPHH	Hấp phụ hóa học

Để thuận tiện cho việc trình bày kết quả, chúng tôi dùng dấu chấm (.) thay cho dấu phẩy (,) trước phần thập phân của chữ số trong các hình về cấu trúc. Độ dài liên kết tính theo Angstrom (Å), góc liên kết tính theo độ (^{0}).

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU.....1
1. Lí do chọn đề tài 1
2. Mục đích 2
3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu 2
4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài 2
5. Những điểm mới của luận án 3
CHƯƠNG 1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT 5
1.1. Phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT: Density Functional Theory) 6
1.1.1. Mật độ trạng thái của electron 6
1.1.2. Mô hình Thomas – Fermi 6
1.1.3. Các định lý Hohenberg – Kohn 7
1.1.4. Phương trình Kohn-Sham.....8
1.1.5. Phiếm hàm mật độ phụ thuộc vào thời gian (TD-DFT).....12
1.2. Bộ hàm cơ sở 13
1.3. Bề mặt thế năng (Potential Energy Surface: PES).....15
1.4. Xúc tác 17
1.4.1. Hấp phụ.....17
1.4.2. Xúc tác 18
1.5. Vật liệu nano.....21
1.5.1. Vật liệu nano.....21
1.5.2. Tính chất của vật liệu nano 22
CHƯƠNG 2. HỆ CHẤT NGHIÊN CỨU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU 25
2.1. Hệ chất nghiên cứu 25
2.1.1. Cluster kim loại.....25
2.1.2. Cluster lưỡng kim loại 27
2.1.3. Khí đinitơ oxit.....28
2.1.4. Tình hình nghiên cứu trong nước và thế giới 29
2.2. Phương pháp nghiên cứu 31
2.2.1. Phần mềm tính toán.....31
2.2.2. Phương pháp tính toán 32
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 34
3.1. Cấu trúc và tính chất electron của cluster kim loại Ag_n (n=2–20) và lưỡng kim loại Ag_nM (n=1-9, M= Fe, Co, Ni, Cu, Au, Pd, Cd) 34
3.1.1. Cấu trúc và tính chất electron của cluster Ag_n (n=2–20).....34
3.1.1.1. Cấu trúc bền của cluster Ag_n (n=2–20).....34
3.1.1.2. Tính chất electron của cluster Ag_n (n=2–20) 43

3.1.2. Cấu trúc và tính chất electron của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Fe, Co, Ni).....51
3.1.2.1 Cấu trúc bền của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Fe, Co, Ni) 51
3.1.2.2 Tính chất electron của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Co, Fe, Ni) 54
3.1.3. Cấu trúc và tính chất electron của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Cu, Au, Pd, Cd) 59
3.1.3.1. Cấu trúc bền của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Cu, Au, Pd, Cd) 59
3.1.3.2. Tính chất electron của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Cu, Au, Pd, Cd) 62
3.2. Vai trò xúc tác của cluster kim loại 70
3.2.1. Phân hủy N_2O trong pha khí.....71
3.2.2. Vai trò xúc tác của cluster Ag_7 75
3.2.2.1. Phân hủy N_2O trên cluster Ag_7 75
3.2.2.2. Phân hủy gián tiếp N_2O bằng CO trên cluster Ag_7 81
3.2.3. Vai trò xúc tác của cluster Ag_7^+ 85
3.2.3.1. Phân hủy N_2O trên cluster Ag_7^+.....85
3.2.3.2. Phân hủy gián tiếp N_2O bằng CO trên cluster Ag_7^+ 88
3.2.4. Vai trò xúc tác của cluster Cu_7.....91
3.2.4.1. Phân hủy N_2O trên cluster Cu_7 91
3.2.4.2. Phân hủy gián tiếp N_2O bằng H_2 trên cluster Cu_7.....105
3.2.4.3. Phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 109
KẾT LUẬN 127
KIẾN NGHỊ NHỮNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO.....129
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ 130
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....131

DANH MỤC HÌNH

Trang

Hình 1.1. Bề mặt thế năng ba chiều của một phản ứng tạo thành hai sản phẩm.....16
Hình 1.2: Sự hấp phụ.....17
Hình 1.3: Chu trình xúc tác.....19
Hình 1.4: Ảnh hưởng của xúc tác tới năng lượng hoạt hóa phản ứng.....20
Hình 1.5: Cơ chế xúc tác dị thể.....21
Hình 1.6: Mô phỏng vật liệu khối (3D), màng nano (2D), dây nano (1D) và hạt (0D) nano 21
Hình 1.7: Mô hình vùng năng lượng trong chất bán dẫn.....22
Hình 3.1: Cấu trúc của cluster Ag_n (n=2–20).....40
Hình 3.2: Cấu trúc bền của cluster Ag_n (n=2–20).....43
Hình 3.3: Năng lượng $E_{Ag–Ag}$ (eV) của cluster Ag_n (n=2–20).....45
Hình 3.4: Năng lượng E_b (eV) của cluster Ag_n (n=2–20).....45
Hình 3.5: Năng lượng I_1 (eV) của cluster Ag_n (n=2–20).....46
Hình 3.6: Năng lượng E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV) và E_{gap} (eV) của cluster Ag_n (n=2–20) ...47
Hình 3.7: Hình ảnh HOMO và LUMO của cluster $Ag_{n.}$ (n=1, 7).....48
Hình 3.8: Phổ UV–VIS của Ag_4 tính theo phương pháp TD–DFT.....49
Hình 3.9: Phổ UV–VIS thực nghiệm của Ag_4 trong môi trường khí Argon ở 28K; (a) phổ hấp phụ; (b) phổ phát xạ 49
Hình 3.10: Phổ UV–VIS của cluster Ag_6 và Ag_8 do nhóm M.Harb xác định.....49
Hình 3.11: Phổ của cluster Ag_6 và Ag_8 xác định theo phương pháp TD–DFT.....49
Hình 3.12: Cấu trúc bền của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Fe, Co, Ni). 52
Hình 3.13: Năng lượng E_b (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Fe, Co, Ni).....54
Hình 3.14: Năng lượng E_{gap} (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Fe, Co, Ni).....55
Hình 3.15: Thành phần các obitan s, p, d tham gia vào HOMO và LUMO của cluster Ag_5M (M= Fe, Co, Ni). 55
Hình 3.16: Đồ thị biến thiên momen từ spin của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Fe, Co, Ni). 58
Hình 3.17: Giá trị momen từ spin trên obitan s, p, d của nguyên tử M trong cluster Ag_nM (n=1-9, M=Fe, Co, Ni).....58
Hình 3.18: Cấu trúc bền của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Cu, Au, Pd, Cd). 61
Hình 3.19: Năng lượng E_b (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M= Ag, Cu, Au).....64
Hình 3.20: Năng lượng E_b (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M= Ag, Pd, Cd). 64
Hình 3.21: Năng lượng $E_{Ag–M}$ (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M= Ag, Cu, Au). 64
Hình 3.22: Năng lượng $E_{Ag–M}$ (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M= Ag, Pd, Cd).....64

Hình 3.23: Năng lượng I_1 (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Ag, Cu, Au). 65
Hình 3.24: Năng lượng I1 (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Ag, Pd, Cd). 65
Hình 3.25: Năng lượng E_{gap} (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Ag, Cu, Au). 67
Hình 3.26: Năng lượng E_{gap} (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Ag, Pd, Cd). 67
Hình 3.27: Phổ UV–VIS của một số cluster Ag_3M và Ag_8M (M= Cu, Au, Pd và Cd) 69
Hình 3.29: Cấu trúc trạng thái chuyển tiếp, hợp chất trung gian và chất ban đầu của phản ứng N_2O + N_2O trong pha khí theo phương pháp BP86. 72
Hình 3.30: Bề mặt thế năng của phản ứng N_2O +N_2O trong pha khí theo phương pháp BP86. 74
Hình 3.31: Cấu trúc hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp của quá trình phân hủy N_2O trên cluster Ag_7 theo phương pháp BP86. 76
Hình 3.32: Bề mặt thế năng của quá trình phân hủy N_2O trên cluster Ag_7 theo phương pháp BP86. 79
Hình 3.33: Cấu trúc trạng thái chuyển tiếp giai đoạn phản ứng thứ hai của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CO trên cluster Ag_7 theo phương pháp BP86. 83
Hình 3.34: Bề mặt thế năng giai đoạn phản ứng thứ hai của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CO trên cluster Ag_7 theo phương pháp BP86. 83
Hình 3.35: Bề mặt thế năng quá trình phân hủy N_2O trên cluster cation Ag_7^+ theo phương pháp BP86. 86
Hình 3.36: Cấu trúc hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp giai đoạn phản ứng thứ hai của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CO trên cluster cation Ag_7^+ theo phương pháp BP86. 89
Hình 3.37: Bề mặt thế năng quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CO trên cluster Ag_7^+ theo phương pháp BP86. 92
Hình 3.38: Cấu trúc hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp của quá trình phân hủy N_2O trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86. 97
Hình 3.39: Bề mặt thế năng quá trình phân hủy N_2O trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86. 104
Hình 3.40: Cấu trúc hợp chất trung gian giai đoạn phản ứng thứ hai của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng H_2 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86. 107
Hình 3.41: Bề mặt thế năng giai đoạn phản ứng thứ hai của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng H_2 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86. 108
Hình 3.42: Cấu trúc hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp giai đoạn phản ứng thứ hai của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86. 110
Hình 3.43: Bề mặt thế năng giai đoạn phản ứng thứ hai quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86. 112

Hình 3.44: Cấu trúc trạng thái chuyển tiếp giai đoạn phản ứng thứ ba của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86. 114
Hình 3.45: Bề mặt thế năng giai đoạn phản ứng thứ ba của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86. 115
Hình 3.46: Cấu trúc hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp giai đoạn phản ứng thứ tư của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86. 117
Hình 3.47: Bề mặt thế năng giai đoạn phản ứng thứ tư của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86. 118
Hình 3.48: Cấu trúc hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp của giai đoạn phản ứng thứ năm của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86.....120
Hình 3.49: Bề mặt thế năng giai đoạn phản ứng thứ năm của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86. 122

DANH MỤC BẢNG

Trang

Bảng 2.1: Thông số độ dài liên kết Ag–Ag (A^0) và tần số dao động (cm^{-1}) của cluster Ag_2. 32

Bảng 2.2: Giá trị năng lượng điểm đơn (hartree), năng lượng dao động điểm không ZPE (kJ/mol), năng lượng tổng E (eV), năng lượng tương đối ΔE (eV) của Ag_2.....33

Bảng 3. 1: Giá trị năng lượng điểm đơn (hartree), năng lượng dao động điểm không ZPE (kJ/mol), năng lượng tổng E (eV), năng lượng tương đối ΔE (eV) của cluster Ag_n (n=2-20).....40

Bảng 3. 2: Giá trị năng lượng ion hóa thứ nhất I_1 (eV), năng lượng liên kết $E_{Ag–Ag}$ (eV) và năng lượng liên kết trung bình E_b (eV) của cluster Ag_n (n=2-20). 44

Bảng 3.3: Giá trị năng lượng E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV) và E_{gap} (eV) của cluster Ag_n (n=2-20) 47

Bảng 3.4: Giá trị các pic của cluster Ag_6 và Ag_8 theo kết quả tính toán và do nhóm M. Harb xác định. 50

Bảng 3.5: Thông số về (PG) nhóm điểm đối xứng, độ bội, năng lượng E_{gap} (eV), năng lượng liên kết trung bình E_b (eV) và điện tích q trên nguyên tử M của cluster Ag_nM (n=1-9, M=Fe, Co, Ni). 53

Bảng 3.6: Momen từ spin tổng, momen từ spin và điện tích trên nguyên tử M và trên AO nd, (n–1)s, (n–1)p của M trong cluster Ag_nM (n= 1–9, M= Co, Fe, Ni)……57

Bảng 3. 7: Thông số về (PG) nhóm điểm đối xứng, độ bội spin, năng lượng liên kết $E_{Ag–M}$ (eV), năng lượng liên kết trung bình E_b (eV) và thế ion hóa thứ nhất I_1 (eV) của cluster Ag_nM (n=1-9, M=Cu, Au, Pd, Cd).....63

Bảng 3.8: Thông số về nhóm điểm đối xứng (PG), độ bội spin, năng lượng E_{HOMO}, E_{LUMO} (eV) và E_{gap} (eV) của cluster Ag_nM (n=1-9, M=Cu, Au, Pd, Cd).....66

Bảng 3.9: Giá trị chênh lệch mức năng lượng LUMO–HOMO của một số vật liệu bán dẫn phổ biến hiện nay 67

Bảng 3.10: Pic đặc trưng (nm, eV) của cluster Ag_nM (n=3, 8; M=Cu, Au, Pd, Cd) 69
Bảng 3.11: Năng lượng tương quan ΔE (kcal/mol) của hợp chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp, chất tham gia và sản phẩm của phản ứng N_2O + N_2O trong pha khí theo phương pháp BP86.....73
Bảng 3.12: Năng lượng tương quan ΔE (kcal/mol) của hợp chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp, chất tham gia và sản phẩm của phản ứng phân hủy N_2O trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86.....100
Bảng 3.13: Giá trị năng lượng hấp phụ và năng lượng tương quan của trạng thái chuyển tiếp trong các quá trình phân hủy N_2O trên cluster theo phương pháp BP86.....124
Bảng 3.14: Giá trị năng lượng hấp phụ và năng lượng tương quan của trạng thái chuyển tiếp trong các quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CO, H_2 hoặc CH_4 trên cluster theo phương pháp BP86.....125

MỞ ĐẦU

1. Lí do chọn đề tài

Sự ra đời, phát triển nhanh chóng của khoa học nano đã tạo nên bước nhảy đột phá không những trong ngành hóa học vật liệu, điện tử, tin học, y sinh học mà nó còn được ứng dụng rộng rãi trong đời sống. Công nghệ nano làm thay đổi cuộc sống của chúng ta nhờ vào khả năng can thiệp của con người đối với vật liệu ở kích thước nanomet (nm). Tại quy mô đó, vật liệu nano thể hiện những tính chất đặc biệt và lý thú khác hẳn với tính chất của chúng ở kích thước nguyên tử hay dạng khối. Trong số các vật liệu có kích thước nano, cluster chiếm một vị trí rất quan trọng. Các cluster được định nghĩa là một tập hợp có từ hai nguyên tử đến hàng ngàn nguyên tử ở kích cỡ nm hoặc nhỏ hơn với tính chất vật lý và hóa học khác biệt. Minh chứng rõ ràng nhất là việc khám phá ra các cluster kim loại vàng. Vàng được biết đến với sự thụ động hóa học khi ở dạng khối, nhưng cluster vàng lại hoạt động hóa học mạnh và trở thành vật liệu xúc tác tuyệt vời cho nhiều phản ứng như oxi hóa CO, khử NO [36, 83, 95]... Điều này đã mở ra kỉ nguyên mới trong việc nghiên cứu và ứng dụng cluster vào nhiều lĩnh vực khác nhau. Cluster là chất xúc tác hữu ích cho nhiều quy trình công nghiệp, đáng chú ý là nó được sử dụng trong bộ chuyển đổi xúc tác của ô tô và xúc tác cho quá trình cacbonyl hóa metanol nhằm sản xuất axit axetic [8, 42, 43]. Cluster cũng được sử dụng trong khoa học và kĩ thuật hóa sinh để điều trị bệnh như đánh dấu vận chuyển thuốc trong việc điều trị ung thư, chẩn đoán hình ảnh [10, 42, 85, 93] ... Một nhược điểm đặt ra đối với loại vật liệu đầy tiềm năng này là sự kém bền về mặt nhiệt động học. Do vậy để tìm kiếm được những vật liệu mới với nhiều tính năng khác biệt, chúng ta phải xác định được cấu trúc bền cũng như tính chất hóa lý của cluster. Hóa học lượng tử là một công cụ hữu hiệu trong trường hợp này, đi trước và dẫn đường cho thực nghiệm, giúp xác định được cấu trúc cluster có tính chất phù hợp cho việc ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau. Đặc biệt, cluster thuộc nhóm kim loại quý: Cu, Ag, Au…và kim loại chuyển tiếp có phân lớp d chưa bão hòa thu hút được nhiều sự quan tâm, nghiên cứu của các nhà khoa học trong nước và trên thế giới. Những electron ở obitan d chưa bão hòa đóng vai trò quan trọng trong quá

trình hình thành liên kết hóa học và quyết định những đặc tính riêng biệt của cluster. Xuất phát từ thực tế về tầm quan trọng của cluster kim loại chuyển tiếp, cùng với mong muốn hiểu rõ tính chất và khả năng ứng dụng của các cluster trong khoa học cũng như trong đời sống, chúng tôi chọn đề tài: **“ *Nghiên cứu cấu trúc, một số tính chất của các cluster Ag_n và Ag_nM bằng phương pháp phiếm hàm mật độ*”.**

2. Mục đích

Áp dụng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) cùng bộ hàm phù hợp để nghiên cứu cấu trúc và một số tính chất electron như: năng lượng ion hóa, năng lượng liên kết, chênh lệch mức năng lượng LUMO-HOMO (E_{gap}), momen từ spin, tính bán dẫn, tính chất quang và tính xúc tác của các cluster kim loại, từ đó định hướng cho những nghiên cứu thực nghiệm. Cụ thể:

+ Nghiên cứu cấu trúc cluster Ag_n (n=2-20) và cluster lưỡng kim loại Ag_nM (n=1-9; M= Fe, Co, Ni, Cu, Au, Pd, Cd) để xác định dạng bền. Từ cấu trúc các dạng bền đưa ra tham số về cấu trúc cũng như xác định tính chất electron.

+ Nghiên cứu cơ chế phản ứng của quá trình phân hủy trực tiếp và gián tiếp N_2O bằng CO, H_2 hoặc CH_4 trên xúc tác cluster kim loại Ag_7, Ag_7^+ và Cu_7.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Khảo sát cấu trúc và một số tính chất electron của các cluster bao gồm:

- Cluster kim loại bạc Ag_n (n=1–20).
- Cluster lưỡng kim loại bạc Ag_nM (n=1–9, M=Fe, Co, Ni).
- Cluster lưỡng kim loại bạc Ag_nM (n=1–9, M= Cu, Au, Pd, Cd).

Nghiên cứu cơ chế phản ứng của các quá trình:

- Phân hủy N_2O trong pha khí và trên các cluster Cu_7, Ag_7 và Ag_7^+.
- Phân hủy gián tiếp N_2O với CO trên các cluster kim loại Ag_7, Ag_7^+; N_2O với H_2 hoặc CH_4 trên cluster kim loại Cu_7.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

Ý nghĩa khoa học

Đề tài góp phần làm sáng tỏ thêm về cấu trúc cũng như tính chất electron của

một số cluster kim loại và lưỡng kim loại bằng việc áp dụng lý thuyết hóa học lượng tử.

Giải thích và dự đoán một số vấn đề liên quan đến thực nghiệm như tính chất từ, tính bán dẫn, khả năng xúc tác, các sản phẩm ưu tiên …

Ý nghĩa thực tiễn

Việc nghiên cứu lý thuyết về cấu trúc và tính chất của các cluster kim loại mang đến cho chúng ta cái nhìn tổng quát, đánh giá được tiềm năng của cluster kim loại chuyển tiếp trong việc ứng dụng để tạo nên các vật liệu thế hệ mới với các đặc tính riêng biệt. Chẳng hạn: cluster lưỡng kim loại Ag_nFe có giá trị momen từ spin lớn nhất, các cluster Ag_7, Ag_7^+ và Cu_7 có khả năng xúc tác cho quá trình phân hủy N_2O và xử lý đồng thời CH_4, CO, N_xO_y đưa về N_2, CO_2 và H_2O.

Các kết quả tính toán lý thuyết phù hợp tốt sẽ định hướng cho nghiên cứu thực nghiệm, từ đó góp phần giảm thiểu những chi phí tốn kém, làm tăng hiệu quả kinh tế.

5. Những điểm mới của luận án

- Đã xác định được cấu trúc và một số tính chất electron của cluster kim loại Ag_n (n=1-20) và Ag_nM (n=1–9, M=Fe, Co, Ni, Cu, Au, Pd, Cd).
- Đã xác định được rằng sự pha tạp thêm nguyên tử Fe làm tăng cường giá trị momen từ spin của cluster Ag_nM. Khi pha tạp thêm một nguyên tử Cu hoặc Au, độ bền của cluster tăng lên, giá trị E_{gap} giảm đối với cluster Ag_3M và Ag_8M
- Đã xác định được cơ chế phản ứng của các quá trình phân hủy N_2O và phân hủy đồng thời N_2O với CO, H_2, CH_4 trên các cluster Ag_7, Ag_7^+ và Cu_7, làm rõ vai trò xúc tác của cluster.

Bố cục của luận án

Phần mở đầu: Giới thiệu lí do chọn đề tài, mục đích và phạm vi nghiên cứu, những điểm mới của luận án, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án.

Chương 1: Giới thiệu cơ sở lý thuyết hóa học lượng tử, sơ lược về xúc tác ...

Chương 2: Hệ nghiên cứu và phương pháp nghiên cứu

Chương 3: Kết quả và thảo luận. Đây là phần trọng tâm của luận án, xác định cấu trúc và một số tính chất electron của các cluster kim loại và tập trung giải thích khả năng xảy ra của các quá trình phản ứng.

Phần kết luận: Trình bày các kết quả nổi bật của luận án.

Các kết quả của luận án được công bố (bao gồm đã đăng, chờ in và đã gửi đăng) 13 bài báo trên các tạp chí chuyên ngành có uy tín trong và ngoài nước.

Luận án gồm 137 trang với 16 bảng số liệu, 58 hình, 108 tài liệu tham khảo và 5 trang phụ lục. Phần mở đầu: 4 trang; Cơ sở lí thuyết: 20 trang; Tổng quan về hệ nghiên cứu và phương pháp tính: 8 trang; Kết quả và thảo luận: 94 trang; Kết luận và kiến nghị: 3 trang; Danh mục công trình công bố: 1 trang; Tài liệu tham khảo : 7 trang.

CHƯƠNG 1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Phương trình Schrödinger là một phương trình cơ bản của cơ học lượng tử (CHLT) mô tả sự biến đổi trạng thái của một hệ lượng tử. Phương trình này được nhà vật lý người Áo Erwin Schrödinger thiết lập vào năm 1926 và phương trình có dạng [1, 60]:

$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r))\Psi(r) = E\Psi(r) \qquad (1.1)$$

Đây là phương trình vi phân cấp 2 phức tạp và chỉ giải được chính xác đối với một số trường hợp đơn giản như nguyên tử H và các ion giống nó. Đối với hệ nhiều electron thì phương trình Schrödinger không thể giải được chính xác, vì thế năng tương tác giữa các electron i và j không thể xác định một cách tường minh. Có nhiều phương pháp gần đúng khác nhau được áp dụng để giải phương trình Schrödinger cho bài toán hệ nhiều electron, bao gồm:

- *Phương pháp bán kinh nghiệm:* Các phương pháp bán kinh nghiệm bao gồm phương pháp Huckel mở rộng (HMO), CNDO, INDO, MINDO, MNDO, ZINDO, AM1, PM3,... Các phương pháp này có ưu điểm là tính nhanh, dễ sử dụng. Tuy nhiên nhược điểm là mức độ chính xác khá hạn chế. Hiện nay, đối với các hệ nghiên cứu nhỏ và vừa người ta ít sử dụng các phương pháp bán kinh nghiệm. Tuy nhiên chúng vẫn được sử dụng khá phổ biến khi nghiên cứu các hệ phân tử lớn trong y sinh như các protein.
- *Phương pháp tính từ đầu (ab-initio):* Phương pháp trường tự hợp Hartree Fock (HF) và các phương pháp Post-HF là các phương pháp tính từ đầu. So với phương pháp bán kinh nghiệm thì phương pháp HF cho kết quả gần đúng tốt hơn. Tuy nhiên, phương pháp này chưa tính đến năng lượng tương quan electron. Để loại bỏ sau sai số này, các phương pháp post-HF như phương pháp nhiễu loạn (MP), phương pháp tương tác cấu hình (CI) và phương pháp chùm tương tác (CC) đã xử lý thêm phần hiệu chỉnh tương quan vào mô hình HF. Kết quả tính theo những phương pháp này rất tốt, đặc biệt là phương pháp CCSD(T), tuy nhiên sự gia tăng nhanh chóng về số lượng phép tính cần thực

hiện đòi hỏi thời gian tính toán lớn cũng như hệ thống máy tính đủ mạnh. Vì vậy, việc áp dụng các phương pháp post-HF cho hệ nghiên cứu lớn như kim loại chuyển tiếp, hay các cụm kim loại gặp nhiều khó khăn.

- *Phương pháp phiếm hàm mật độ (Density Functional Theory - DFT)*: Trong lý thuyết DFT, các tính chất của hệ N electron được biểu diễn thông qua hàm mật độ electron của toàn bộ hệ. Mật độ electron chỉ phụ thuộc vào ba biến tọa độ không gian mà không phụ thuộc vào số electron trong hệ. Điều này khác với thuyết hàm sóng là một hàm sóng mô tả hệ N electron sẽ phải chứa 3N biến tọa độ không gian và N tọa độ spin. Với cách tiếp cận đó, việc áp dụng các phương pháp DFT không chỉ giảm thiểu thời gian tính mà còn khắc phục được phần năng lượng tương quan electron, do vậy kết quả thu được có độ chính xác cao. Hiện nay, các phương pháp DFT được sử dụng rộng rãi trong các tính toán hóa học lượng tử, đặc biệt cho hệ nghiên cứu lớn và phức tạp.

1.1. Phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT: Density Functional Theory)

1.1.1. Mật độ trạng thái của electron

Lý thuyết DFT cho phép mô tả trạng thái hệ N electron theo hàm mật độ $\rho(\vec{r})$ biểu thị số electron trên một đơn vị thể tích ở trạng thái cho trước, đây là khái niệm rất quan trọng trong DFT. Về mặt toán học biểu thức của mật độ electron được định nghĩa như sau:

$$\rho(r_1) = N\int...\int|(x_1, x_2, ..., x_N|^2 d\sigma_1 dx_2...dx_N \qquad (1.2)$$

Với x_i là tọa độ bao gồm tọa độ không gian r_i và tọa độ spin σ_i của electron *i*. ρ(*r*) xác định xác suất tìm thấy bất kì *N* electron trong thể tích nguyên tố *dr*. ρ(*r*) là hàm không âm của các biến không gian *x, y, z*; tích phân trong toàn bộ không gian sẽ cho ta toàn bộ số electron.

$$\int \rho(r)dr = N \qquad (1.3)$$

1.1.2. Mô hình Thomas – Fermi

Năm 1927, Thomas và Fermi chỉ ra sự tồn tại của một phiếm hàm năng lượng và tìm ra biểu thức năng lượng Thomas - Fermi cho nguyên tử dựa trên mật độ electron là:

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3}(r)dr - Z\int dr\frac{\rho(r)}{|R-r|} + \frac{1}{2}\int dr_1 dr_2 \frac{\rho(r_1)\rho(r_1)}{|r_1 - r_2|} \qquad (1.4)$$

Trong đó, *Z* là điện tích của hạt nhân, *R* là vectơ tọa độ của hạt nhân, *r* là vectơ tọa độ electron. Phương trình này chỉ dùng cho nguyên tử (có một hạt nhân). Điều này làm cho lý thuyết Thomas-Fermi được nhìn nhận như một mẫu quá đơn giản đối với việc tính toán định lượng trong nguyên tử, phân tử hay chất rắn.

1.1.3. Các định lý Hohenberg – Kohn

- *Định lý Hohenberg - Kohn thứ nhất*: Mật độ electron ρ(*r*) tương ứng xác định một thế ngoài *V*(*r*) với một hằng số thêm vào không đáng kể. Tương quan ánh xạ giữa mật độ ρ(*r*) và thế ngoài *V*(*r*) cho phép xác định hàm mật độ khi có một giá trị thế ngoài *V*(*r*). Từ đó, mật độ electron ρ(*r*) xác định được số electron (N) của hệ, hàm sóng Ψ ở trạng thái cơ bản và tất cả các tính chất của hệ.

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{en}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \qquad (1.5)$$

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int\rho(r)V_{en}dr + V_{ee}[\rho(r)]$$

$$E[\rho(r)] = \int\rho(r)V_{en}dr + F_{hk}[\rho(r)] \qquad (1.6)$$

với: $F_{hk}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$ (1.7)

Ta viết lại dạng của $V_{ee}[\rho(r)]$:

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + K[\rho(r)] = \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}}dr_1 dr_2 + K[\rho(r)] \qquad (1.8)$$

$K[\rho(r)]$ là số hạng phi cổ điển. $F_{hk}[\rho(r)]$ còn gọi là phiếm hàm Hohenberg - Kohn. Nếu biết giá trị của $F_{hk}[\rho(r)]$, tức là của $T[\rho(r)]$ và $V_{ee}[\rho(r)]$ thì chúng ta sẽ giải được phương trình Schrodinger. Vì phiếm hàm này có một dạng chung độc lập với kích

thước hệ nên rất thuận tiện khi áp dụng cho các hệ lớn. Nhiệm vụ chính của DFT hiện nay là đi tìm dạng cụ thể của T[ρ(*r*)] và K[ρ(*r*)].

- *Định lý thứ hai của Hohenberg - Kohn* được phát biểu dựa trên nguyên lí biến phân: Đối với một mật độ electron thử $\tilde{\rho}(r)$ cho trước thỏa mãn $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ và $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$ thì $E_0 \leq E\left[\tilde{\rho}(r)\right]$ (1.9)

Tức là năng lượng của hệ $E\left[\tilde{\rho}(r)\right]$ nhận được từ $\tilde{\rho}(r)$ không thể nhỏ hơn năng lượng ở trạng thái cơ bản E_0. Đây là kết quả được suy luận trực tiếp từ định lí thứ nhất.

1.1.4. Phương trình Kohn-Sham

Kohn và Sham đề xuất cách lập các phiếm hàm trên bằng cách đưa vào các obitan không tương tác. Trong đó mật độ ở trạng thái cơ bản của hệ không tương tác bằng với mật độ trạng thái cơ bản của hệ thống tương tác. Những obitan này được gọi là obitan Kohn - Sham (KS) hay hàm sóng KS. Động năng của hệ không tương tác $T_s[\rho(r)]$ sai khác với động năng của hệ thực T[ρ(*r*)] một lượng là: (T[ρ(*r*)] - $T_s[\rho(r)]$). Phần sai khác này cộng với K[ρ(*r*)] được gọi là số hạng năng lượng tương quan trao đổi $E_{xc}[\rho(r)]$.

Dùng nguyên lí biến phân cho $E[\rho]$ sẽ dẫn đến các phương trình KS có dạng:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \sum_{I=1}^{M}\frac{Z_I e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} + \int\frac{\rho(\vec{r}_2)e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{12}}d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1)\right\}\psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}_1) \qquad (1.10)$$

Theo đó, trong dấu móc của (1.10) thì:

- Số hạng thứ nhất biểu thị toán tử động năng của các electron.

- Số hạng thứ hai biểu thị toán tử năng lượng hút hạt nhân - electron, tổng này được lấy qua tất cả các hạt nhân theo chỉ số I, nguyên tử số là Z_I.

- Số hạng thứ ba biểu thị toán tử năng lượng tương tác Coulomb giữa 2 mật độ electron toàn phần (được lấy tổng qua tất cả các obitan) $\rho(\vec{r}_1)$, $\rho(\vec{r}_2)$ tại $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ tương ứng.

$\psi_i(\vec{r})$ là hàm không gian 1 electron, còn gọi là obitan KS. $\rho(\vec{r})$ là mật độ

điện tích hay mật độ electron trạng thái cơ bản tại vị trí $\vec{r}$.

ε_i là năng lượng obitan KS.

V_{XC} là thế trao đổi - tương quan, là đạo hàm của phiếm hàm năng lượng trao đổi $E_{XC}[\rho]$, có biểu thức:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (1.11)$$

Nếu $E_{XC}[\rho]$ đã được biết thì thu được $V_{XC}[\rho]$.

Giá trị $E_{xc}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]$ gồm hai thành phần là năng lượng trao đổi E_x và năng lượng tương quan E_c, tuy nhiên giá trị năng lượng trao đổi-tương quan E_{xc} mới có ý nghĩa vật lý. Vì vậy, ta kết hợp hai hàm E_x và E_c thành một hàm kết hợp E_{xc}.

$$E_{xc}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] = E_x\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] + E_c\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] = \int \varepsilon_x\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]\rho\left(\vec{r}\right)d\vec{r} + \int \varepsilon_c\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]\rho\left(\vec{r}\right)d\vec{r} \quad (1.12)$$

Sự phát triển của lí thuyết DFT ngày nay là tập trung vào việc làm sao để có phiếm hàm $E_{XC}[\rho]$ ngày càng tốt hơn. Các phương pháp DFT khác nhau ở dạng của $E_{XC}[\rho]$. Để xác định giá trị này, người ta dựa vào các sự gần đúng khác nhau. Cụ thể:

* *Sự gần đúng mật độ địa phương (LDA: Loal Density Approximation)*

Theo đó, giá trị $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ xấp xỉ với năng lượng tương quan trao đổi của một electron trong khí quyển electron đồng nhất có cùng mật độ electron $\rho(\vec{r})$ theo sự gần đúng địa phương:

$$E_{xc}^{LDA} = \left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] = \int \varepsilon_{xc}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]\rho\left(\vec{r}\right)d\vec{r} \quad (1.13)$$

Phiếm hàm này được sử dụng cùng với mô hình của Thomas-Fermi, và nó được gọi là phương pháp Thomas-Fermi-Dirac. Tuy nhiên, nó không tạo ra được cải tiến đáng kể nào đối với những sai sót trong việc lấy xấp xỉ phiếm hàm động năng trong mô hình Thomas-Fermi.

Sự gần đúng mật độ spin địa phương (LSDA: Loal Spin Density Approximation). Trong lý thuyết phân cực spin của Kohn-Sham, cùng với phương pháp gần đúng mật độ spin địa phương, năng lượng trao đổi-tương quan có dạng như sau:

$$E_{xc}^{LSDA}\left[\rho^{\alpha},\rho^{\beta}\right]=\int\rho\left(\vec{r}\right)\varepsilon_{xc}(\rho^{\alpha}(\vec{r}),\rho^{\beta}(\vec{r}))d\vec{r} \tag{1.14}$$

Ở đây, $\rho^{\alpha},\rho^{\beta}$ là mật độ spin up và spin down.

Những kết quả nhận được theo LSDA là tốt nhất khi áp dụng với hệ chất rắn, các tham số cấu trúc mạng cũng như các tính chất dao động thậm chí đạt độ chính xác cao chỉ sai khác so với thực nghiệm một vài phần trăm. Tuy nhiên, với hệ nguyên tử và phân tử, những hệ mà mô hình khí electron không đồng nhất, kết quả nhận được đương nhiên sẽ sai khác khá nhiều so với thực nghiệm (khoảng 20% lớn hơn lực liên kết, bởi vậy độ dài liên kết thường xuyên ngắn hơn so với thực nghiệm). Để khắc phục sai số này, ta thường sử dụng sự gần đúng gradient suy rộng.

** Sự gần đúng gradient tổng quát (Generalized Gradient Approximation: GGA)*

Phương pháp gần đúng gradient tổng quát (GGA - Generalized Gradient Approximation) là một phiếm hàm trao đổi-tương quan đang rất phổ biến trong vật lý chất rắn. Đối với một giá trị mật độ $\rho(\vec{r})$ bất kỳ, việc xác định chính xác giá trị năng lượng trao đổi-tương quan gặp nhiều khó khăn. Tuy nhiên, nếu như $\rho(\vec{r})$ thay đổi tương đối chậm thì ta có thể viết :

$$E_{xc}\left[\rho\right]=\int\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r}+\int\varepsilon_{xc}^{(2)}(\rho(\vec{r}))\left|\nabla\rho(\vec{r})\right|^{2}d\vec{r} \tag{1.15}$$

Trong đó, $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ là phần năng lượng tương quan trao đổi của số hạng thứ hai trong khai triển năng lượng theo toán tử gradient của mật độ.

Trong khai triển (1.15), nếu chỉ tính đến số hạng đầu tiên, ta có thể nhận ra ngay đó là năng lượng trao đổi-tương quan trong LDA, hàm này chỉ phụ thuộc vào $\rho(\vec{r})$. Còn nếu xét thêm đến số hạng thứ hai, ta sẽ thấy năng lượng trao đổi-tương quan sẽ phụ thuộc vào 2 biến là $\rho(\vec{r})$ và $\nabla\rho(\vec{r})$. Khi đó nó có thể được viết dưới dạng:

$$E_{xc}\left[\rho\right]=\int f(\rho(\vec{r}),\nabla\rho(\vec{r}))d\vec{r} \tag{1.16}$$

Đó chính là dạng đơn giản nhất của phương pháp GGA, có sự bao hàm gradient như là một biến mới. Về sau này, người ta đã cố gắng tìm được những sơ đồ tốt nhất

có thể để mô tả năng lượng tương quan-trao đổi trong phương pháp GGA, chẳng hạn như thêm vào các thông số về spin. Nhìn chung, dạng đầy đủ (tổng quát) của năng lượng trao đổi-tương quan trong phương pháp GGA có dạng:

$$E_{xc}^{GGA}\left[\rho^{\alpha},\rho^{\beta}\right]=\int f(\rho^{\alpha}(\vec{r}),\rho^{\beta}(\vec{r}),\nabla\rho^{\alpha}(\vec{r}),\nabla\rho^{\beta}(\vec{r}))d\vec{r} \qquad (1.17)$$

GGA tốt hơn so với LDA khi tính năng lượng nguyên tử, năng lượng liên kết và đặc biệt là liên kết hidro (năng lượng liên kết tính theo LDA luôn lớn hơn khá nhiều so với thực nghiệm), tuy nhiên khối lượng tính toán sẽ nhiều hơn do phải tính theo gradient các bậc. Một số dạng phiếm hàm GGA thường dùng như: PW (Perdew, Wang), BP86 (Beck-1988, Perdew-1986), PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof), BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr) [12] ...

Một số phương pháp DFT thường dùng

Mỗi một phương pháp DFT là sự kết hợp thích ứng giữa các dạng cụ thể của phiếm hàm trao đổi và phiếm hàm tương quan.

- Phương pháp BLYP là một phương pháp DFT thuần khiết, trong đó sử dụng phiếm hàm trao đổi B88 và phiếm hàm tương quan LYP.

- Phương pháp B3LYP chứa phiếm hàm hỗn hợp B3, trong đó phiếm hàm tương quan GGA là phiếm hàm LYP, ta có biểu thức:

$$E_{xc}^{B3LYP}=0.8E_{x}^{LSDA}+0.2E_{x}^{HF}+0.72E_{x}^{Becke}+0.81E_{C}^{LYP}+0.19E_{c}^{VWN} \qquad (1.18)$$

E_{x}^{LSDA}: là phần trao đổi trong phương pháp gần đúng mật độ spin địa phương,

E_{x}^{HF}: là phần trao đổi Hartree - Fock,

E_{x}^{Becke}: là hiệu chỉnh Gradient của hàm trao đổi Becke,

E_{e}^{LYP}: là tương quan của Lee, Yang và Parr,

E_{c}^{VWN}: là hàm tương quan của Vosko, Wilk và Nusair

- Phương pháp tính toán BP86 là phương pháp được sử dụng phổ biến nghiên cứu cấu trúc, tính chất các kim loại chuyển tiếp. Phiếm hàm BP86 nằm trong sự gần đúng GGA, nó bao gồm LDAX + B88X + VWN-5 + P86. Trong đó:

LDAX: phần trao đổi theo Diac trong sự gần đúng mật độ địa phương

B88X: phần trao đổi theo Beck xây dựng năm 1988 (dùng để hiệu chỉnh sai số tính theo LDA)

VWN-5: phần tương quan trong sự gần đúng mật độ địa phương được xây dựng bởi 3 nhà khoa học Vosko-Wilk-Nusair

P86: phần tương quan không cục bộ (non-local correlation) theo Perdew xây dựng năm 1986.

1.1.5. Phiếm hàm mật độ phụ thuộc vào thời gian (TD-DFT)

Nhiều nhà nghiên cứu đã phát triển lý thuyết về phiếm hàm mật độ phụ thuộc vào thời gian (TD-DFT) nhằm mở rộng các phương trình Kohn-Sham mô tả trạng thái kích thích của hệ. TD-DFT được mở rộng từ DFT với thế bên ngoài phụ thuộc vào thời gian, lúc này mọi tính chất đều được mô tả thông qua phiếm hàm mật độ phụ thuộc thời gian và trạng thái ban đầu [33].

Trong quang phổ, việc mô tả sự thay đổi hệ từ trạng thái này sang trạng thái khác là yếu tố quan trọng đóng vai trò quyết định. Để giải quyết vấn đề này, ta sử dụng phương trình Schrödinger phụ thuộc vào thời gian cho hàm sóng nhiều electron $\Psi(t)$:

$$\hat{H}(t)\Psi(t) = i\frac{\partial\Psi(t)}{\partial t},\ \hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}(t) \tag{1.19}$$

Trong đó: động năng và thế năng tương tác electron-electron được xác định thông qua phương trình sau:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 \ \text{ và } \ \hat{V}_{ee} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{1}{|r_i - r_j|} \tag{1.20}$$

Thế năng ngoài (external potential) là thế năng tương tác với hạt nhân và các tác nhân kích thích bên ngoài.

$$\hat{V}_{ext}(t) = \sum_{i=1}^{N} v_{ext}(r_I, t) \tag{1.21}$$

Phần lớn các tính toán TD-DFT hiện nay tập trung vào quang phổ, cho ra các tính chất đặc trưng và kích thích của nguyên tử, phân tử và chất rắn. Nhìn chung, kết quả TD-DFT cho năng lượng kích thích khá tốt. Định lý trung tâm của TD-DFT là định lý Runge-Gross, chứng minh rằng có sự tương tác tương ứng một thế ngoài phụ thuộc vào thời gian $v_{ext}(r,t)$ và mật độ electron $\rho(r,t)$, trong nhiều hệ chúng được phát triển từ trạng thái ban đầu Ψ_0. Mật độ $\rho(r,t)$ là xác xuất tìm thấy một electron với mọi spin σ tại vị trí r:

$$\rho(r,t) = N \sum_{\sigma_1,\sigma_2,\ldots,\sigma_n} \int d^3r_2 \ldots \int d^3r_N \left|\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2 \ldots r_N\sigma_N, t\right|^2 \quad (1.22)$$

Ý nghĩa của định lý này: nếu chúng ta biết được mật độ phụ thuộc vào thời gian của một hệ, phát triển từ một trạng thái ban đầu sau đó xác định toán tử Hamilton. Các phương trình Schrödinger phụ thuộc vào thời gian có thể giải và thu được các đặc trưng của hệ như là trạng thái ban đầu, mật độ điện tử đồng thời xác định các đặc tính khác của hệ tương tác nhiều electron.

1.2. Bộ hàm cơ sở

Độ chính xác của việc giải phương trình Schrödinger phụ thuộc đồng thời vào việc lựa chọn phương pháp tính toán và độ lớn của bộ hàm cơ sở. Bộ hàm cơ sở là một sự biểu diễn toán học của các obitan trong hệ. Có hai loại hàm cơ sở trong các bộ cơ sở được dùng trong tính toán cấu trúc electron: AO kiểu Slater (STO) và AO kiểu Gaussian (GTO) với biểu thức tương ứng trong hệ tọa độ cầu là:

$$\Psi^{STO} = \Psi_{\xi,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = N.Y_{l,m}(\theta,\varphi).r^{n-1}.\exp(-\xi.r) \quad (1.23)$$

$$\Psi^{GTO} = \Psi_{\alpha,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = N.Y_{l,m}(\theta,\varphi).r^{2n-2-l}.\exp(-\xi.r^2) \quad (1.24)$$

Trong đó: N là thừa số chuẩn hoá

$r = |r_{obitan} - R_A|$ với r_{obitan} là vectơ tọa độ obitan

R_A là tọa độ hạt nhân A

$Y_{l,m}$ là hàm cầu

ξ là thừa số mũ của các hàm STO và GTO tương ứng.

Để đạt độ chính xác như nhau, cần số hàm GTO gấp 3 lần số hàm STO. Tuy nhiên, GTO thuận lợi cho việc tính toán hơn STO vì dễ hội tụ hơn và cho kết quả tương đối tốt. Vì vậy, trong việc tính toán cấu trúc electron thì hàm cơ sở kiểu Gaussian (GTO) được dùng nhiều hơn. Nhiều hàm cơ sở chỉ tập trung vào việc mô tả vùng quan trọng về mặt năng lượng (vùng electron vỏ bên trong) mà ít quan tâm tới thành phần có ý nghĩa về mặt hóa học (vùng electron vỏ hóa trị). Nếu muốn mô tả tốt phần bên ngoài của hàm sóng đòi hỏi bộ cơ sở phải rất lớn và thời gian tính toán lâu hơn. Vì vậy, việc kết hợp bộ đầy đủ của những hàm cơ sở GTO ban đầu (PGTO) thành một bộ hàm nhỏ hơn là cần thiết. Sự tổ hợp tuyến tính như vậy gọi là sự rút gọn bộ cơ sở và hàm thu được là hàm GTO rút gọn (CGTO: Contracted GTO).

Tổ hợp tuyến tính các hàm Gaussian GTO thu được hàm Gaussian rút gọn (CGTO) và những hàm này được sử dụng để xây dựng hàm cơ sở. Các bộ hàm cơ sở thường gặp là:

– Bộ cơ sở tối thiểu chứa số hàm cơ sở cần thiết tối thiểu cho mỗi nguyên tử, bao gồm những obitan hoá trị và các obitan vỏ trong. Bộ cơ sở tối thiểu tiêu biểu là STO–3G tạo ra từ sự tổ hợp 1 hàm STO với 3 hàm GTO.

– Bộ cơ sở hoá trị tách gồm các obitan vỏ hoá trị và các obitan này được nhân lên nhiều lần, có thể nhân đôi, hai, ba, ... như dạng *k–nlmG* của Pople có 3–21G, 6–31G, và 6–311G. Để mô tả tốt hơn sự phân bố mật độ electron trong không gian đòi hỏi phải kể thêm những hàm phân cực, đó là việc thêm các hàm có momen góc khác, lớn hơn cho nguyên tử nặng và nguyên tử hiđro vào bộ cơ sở hóa trị tách. Ví dụ: 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(2df,p),... Để mô tả hàm sóng của các ion âm hoặc của các phân tử lớn có các electron nằm xa bên ngoài hạt nhân, người ta đưa thêm vào các hàm khuếch tán, thông thường là những hàm Gauss có số mũ nhỏ. Bộ cơ sở có hàm khuếch tán quan trọng với những hệ có electron liên kết lỏng lẻo với hạt nhân. Ví dụ: 6-311+G, 6-311++G.

Khai triển các cách tổ hợp ở trên chúng ta thu được rất nhiều bộ hàm cơ sở rút gọn khác nhau được dùng để xây dựng lý thuyết hoặc đưa vào chương trình tính. Hiện nay có nhiều bộ cơ sở khác nhau, tuy nhiên chúng tôi xin nêu một vài bộ cơ sở thường được sử dụng và cho kết quả tốt.

Bộ cơ sở kiểu Pople:

Bộ cơ sở STO-nG: tổ hợp STO với *n* PGTO, với n=2÷6. Thực tế $n > 3$, kết quả rất ít thay đổi so với trường hợp $n=3$, do đó bộ hàm được sử dụng rộng rãi nhất là STO-3G và cũng là bộ cơ sở cực tiểu.

Bộ cơ sở k-nlmG: Với *k* là số hàm PGTO dùng làm obitan lõi, bộ số *nlm* vừa chỉ số hàm obitan vỏ hoá trị được phân chia thành và vừa chỉ số hàm PGTO được sử dụng tổ hợp. Nếu chỉ có 2 số *nl* sau dấu gạch ngang là bộ hoá trị tách đôi, nếu 3 số *nlm* là bộ hoá trị tách ba. Mỗi bộ hàm lại có thể thêm hàm khuếch tán, hàm phân cực hoặc cả hai. Hàm khuếch tán thường là hàm s- và hàm p- đặt trước chữ G, kí hiệu bằng dấu "+" hoặc "++", dấu "+" thứ nhất chỉ ra rằng thêm 1 bộ hàm khuếch tán s-

và p- trên các nguyên tử nặng, dấu "+" thứ hai chỉ ra đã thêm hàm khuếch tán s- cho nguyên tử H. Hàm phân cực được chỉ ra sau chữ G, kí hiệu bằng chữ thường (hoặc dấu * và **). Như: 3-21G(d,p), 6-311+G(2df,2p), 6-311++G(3df,3pd) ...

Bộ cơ sở kiểu Dunning hay gọi là bộ cơ sở phù hợp tương quan (Correlation Consistent basis set):

Dunning và cộng sự đã đề nghị một bộ cơ sở PGTO nhỏ hơn mà kết quả mang lại đáng tin cậy. Bộ cơ sở này được xây dựng đặc biệt để dùng cho các phép toán có độ gần đúng tốt, có sử dụng các phương pháp xử lí tương tác của electron. Bộ cơ sở kiểu Dunning gồm: cc-pVnZ (n=2÷6) (Correlation Consistent Polarized Valence Double/Triple/Quadruple/Quintuple/Sextuple Zeta). Nhìn chung, các bộ trên được hình thành nhờ vào việc thêm các hàm phân cực nhằm gia tăng không gian phân cực để mô tả tốt hơn vị trí không gian của electron. Những bộ cơ sở cc sau đó được bổ sung những hàm khuếch tán và chúng được ký hiệu Aug-cc-pVDZ, Aug-cc-pVTZ, Aug-cc-pVQZ, Aug-cc-pV5Z. Chúng còn được dùng để ngoại suy đến bộ hàm cơ sở vô hạn (đầy đủ).

1.3. Bề mặt thế năng (Potential Energy Surface: PES)

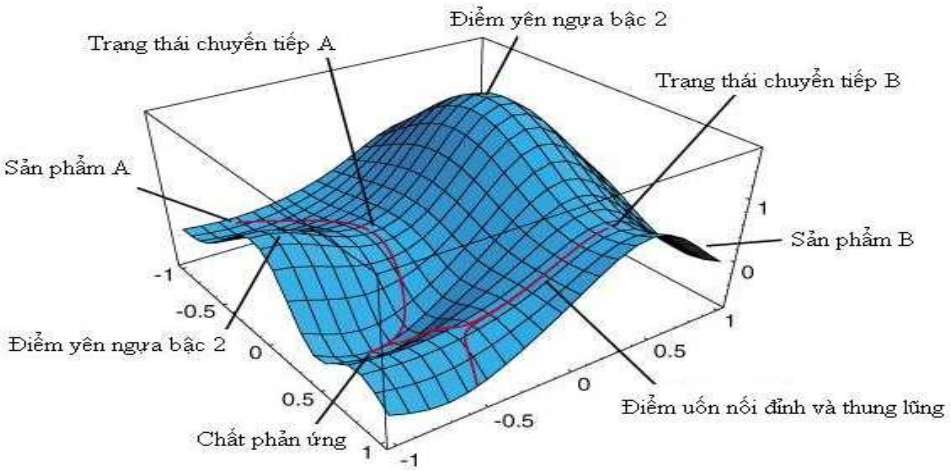
Bề mặt thế năng là hàm tổng thể mô tả sự biến thiên năng lượng của hệ theo tọa độ của các hạt nhân. Theo đó, PES được định nghĩa là bề mặt mô tả về năng lượng của một hệ chất, hay tập hợp các nguyên tử, phụ thuộc vào các thông số nhất định, thường về vị trí của các nguyên tử. Như vậy, năng lượng là hàm của một hoặc nhiều tọa độ phản ứng, nếu năng lượng chỉ phụ thuộc vào một tọa độ phản ứng thì PES được gọi là đường cong thế năng.

Năng lượng E của hệ thu được bằng cách giải phương trình Schrödinger trên. Trong sự gần dúng B-O thì hàm sóng Ψ_E được viết như sau:

$$\Psi_E = \Psi^{BO} = \Psi_E(r, \sigma, R).\phi(R) \qquad (1.25)$$

Khi đó hàm sóng $\Psi_E(r, \sigma, R)$ thu được từ lời giải phương trình Schrödinger với toán tử Hamilton electron:

$$-\left(\sum_{p=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_P^2 + \hat{V}(r, R)\right).\Psi_E(r, \sigma, R) = E_E(R).\Psi_E(r, \sigma, R) \qquad (1.26)$$



Hình 1.1. Bề mặt thế năng ba chiều của một phản ứng tạo thành hai sản phẩm

Khi này thế năng $\widehat{V}(r, R)$ của hệ chỉ còn phụ thuộc vào tọa độ hạt nhân, hàm sóng electron thì phụ thuộc vào tham số R, do đó trị riêng năng lượng E_e là hàm của toạ độ hạt nhân. Bằng cách thay thế Ψ_E bằng Ψ^{BO} trong phương trình Schrödinger của hệ đầy đủ, chúng ta thu được phương trình Schrödinger với hàm sóng hạt nhân.

$$\left(-\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 + E_e(R)\right).\phi(R) = E^{B.O}(R).\phi(R) \qquad (1.27)$$

Phương trình (1.27) ở trên cho ta thấy chuyển động của hạt nhân trong trường thế năng hiệu dụng là hàm của toạ độ các hạt nhân. Trong quá trình khảo sát một phản ứng hoá học thì việc xây dựng PES có ý nghĩa rất quan trọng.

Điểm dừng:

Không phải tất cả các điểm trên PES đều quan trọng như nhau mà chỉ có một số điểm tới hạn (điểm dừng) có ý nghĩa về mặt hóa học. Nhiệm vụ chính của hóa học tính toán là xác định vị trí các điểm dừng tương ứng hay cấu trúc, năng lượng của các phân tử, trạng thái trung gian và trạng thái chuyển tiếp (transition state) liên quan đến các phản ứng hóa học. Các điểm dừng trên bề mặt thế năng được đặc trưng bởi hai yếu tố:

+ Đạo hàm bậc nhất của năng lượng theo mỗi tham số hình học tại đó bị triệt tiêu:

$$\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0 \text{ (i=1-(3N-6)).}$$

+ Trị riêng của đạo hàm bậc hai: $\lambda_i = \frac{\partial^2 E}{\partial^2 q_i}$ (i= 1-(3N-6)).

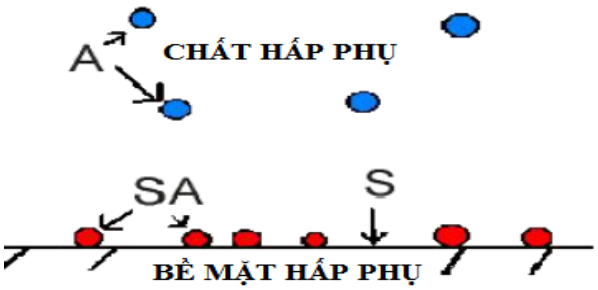
Nếu λ_i >0 thì điểm dừng đó được gọi là điểm cực tiểu, ứng với cấu trúc của hệ tại một trạng thái cân bằng nào đó. Nếu giá trị năng lượng tại đó là thấp nhất trong toàn bộ bề mặt PES thì đó là cực tiểu toàn phần, nếu giá trị năng lượng tại đó cao hơn cực tiểu toàn phần thì đó là các cực tiểu cục bộ.

Nếu một và chỉ một trị riêng λ_i<0, còn lại λ_j>0 với mọi i≠j, thì điểm dừng đó là điểm yên ngựa bậc một, hay tương ứng với trạng thái chuyển tiếp. Nó là điểm có năng lượng cao nhất trên đường năng lượng thấp nhất nối 2 cực tiểu (1 bên là chất tham gia – 1 bên là chất tạo thành).

1.4. Xúc tác

1.4.1. Hấp phụ

Hấp phụ là quá trình gia tăng lượng (nồng độ) chất trên pha bề mặt so với nồng độ chất đó trong pha thể tích. Chất bị thu hút vào pha bề mặt được gọi là chất bị hấp phụ. Chất có pha bề mặt thu hút chất bị hấp phụ được gọi là chất hấp phụ [2].



Hình 1.2: Sự hấp phụ

Sự hấp phụ xảy ra do các lực tương tác yếu Van der Waals giữa chất được hấp phụ liên kết với những tiểu phân (nguyên tử, phân tử, các ion …) ở bề mặt phân chia được gọi là hấp phụ vật lý (HPVL). Hấp phụ không tạo thành hợp chất hóa học (không hình thành các liên kết hóa học) mà chỉ ngưng tụ trên bề mặt phân chia pha và được giữ lại bằng lực liên kết phân tử yếu. Sự hấp phụ vật lý luôn thuận nghịch, nói cách khác quá trình ở trạng thái cân bằng động, hấp phụ và giải hấp, với nhiệt hấp phụ không lớn.

Sự hấp phụ xảy ra do hình thành liên kết hóa học được gọi là hấp phụ hóa học

(HPHH) liên kết những phân tử hấp phụ và những phân tử bị hấp phụ tạo thành những hợp chất hóa học trên bề mặt phân chia pha. Hấp phụ hóa học không phải bao giờ cũng là quá trình thuận nghịch tùy theo đặc tính mối nối liên kết hóa học mà tính chất thuận nghịch ở quá trình hấp phụ khác nhau. Có những quá trình hóa học khá bền vững, tạo thành các hợp chất hóa học ví dụ như hấp phụ oxy lên kim loại tạo oxit kim loại, hoặc khi hấp phụ lên than cho CO_2, CO. Với nhiệt hấp phụ có giá trị lớn.

Trên bề mặt vật rắn, một phần những lực gây ra liên kết giữa các tiểu phân không được bão hoà. Đối với đa số các chất rắn – kim loại, tinh thể cộng hoá trị và ion, các polime v.v… những lực đó đều có bản chất hoá học, nghĩa là đều bắt nguồn từ tương tác của các điện tử giữa các nguyên tử. Những tương tác đó dẫn đến hiện tượng hấp phụ hoá học. Tương tác trong hấp phụ hoá học có thể liên quan tới sự hình thành cặp điện tử từ những điện tử không ghép đôi của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, sự dịch chuyển điện tử giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Vì hấp phụ hoá học được gây ra bởi các lực hoá học, cho nên tác động của các lực đó giảm nhanh với khoảng cách. Do đó, sự di chuyển của các tiểu phân bị hấp phụ trên bề mặt đòi hỏi phải vượt qua một hàng rào năng lượng nhất định.

Khi giảm áp suất chất bị hấp phụ hoặc tăng nhiệt độ sẽ xảy ra hiện tượng ngược lại với quá trình hấp phụ - sự giải hấp. Hấp phụ đóng vai trò quan trọng trong công nghệ hóa học và xử lý môi trường tách (loại), phân riêng, làm sạch,… các hỗn hợp chất khí (hoặc lỏng). Đặc biệt, HPHH là một giai đoạn tiên quyết trong các phản ứng xúc tác dị thể.

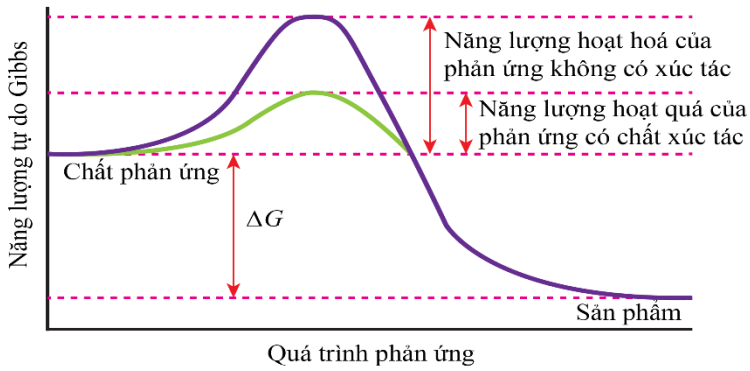
1.4. 2. Xúc tác

Từ thời thượng cổ, khái niệm về xúc tác chưa được biết đến nhưng nó đã được sử dụng trong cuộc sống như sự lên men rượu từ tinh bột, hòn đá triết học biến kim loại thành vàng thời giả kim thuật... Năm 1835 khi Berzelius phân tích hệ thống các kết quả và đưa ra thuật ngữ "xúc tác", để đặt tên cho hiện tượng làm tăng tốc độ phản ứng hóa học dưới tác động của một chất không tham gia vào phản ứng gọi là chất xúc tác. Ông ghi nhận rằng xúc tác có một ái lực nào đó đối với chất phản ứng, mở ra một kỷ nguyên mới cho khoa học xúc tác. Năm 1895, Oswald đưa ra định nghĩa, tới ngày nay vẫn còn nguyên ý nghĩa "xúc tác gia tốc phản ứng nhưng không làm thay đổi cân bằng hoá học". Một mặt, xúc tác được coi là không thay đổi sau phản ứng, mặt khác

nó phải tham gia vào tương tác với các chất phản ứng. Wilhelm Ostwald cho rằng chất xúc tác không gây ra phản ứng hóa học, nó chỉ tăng tốc hay kiềm hãm phản ứng mà thôi. Điều này có nghĩa là xúc tác đã thực hiện một chu kì: chất phản ứng tương tác với xúc tác tạo một dạng sản phẩm trung gian, hợp chất trung gian chuyển hoá tạo sản phẩm phản ứng, sản phẩm tách khỏi xúc tác, xúc tác trở về trạng thái đầu lại thực hiện chu kì mới-vòng quay mới với phân tử chất phản ứng tiếp theo và cứ thế. Bằng hình ảnh, quá trình xúc tác có thể được mô tả như hình 1.3.

Hình 1.3: Chu trình xúc tác

Các hợp chất trung gian Cat…R thường có thời gian sống rất ngắn, vì vậy không phải lúc nào cũng có thể ghi nhận được. Theo định nghĩa, xúc tác hoàn toàn không đổi sau phản ứng. Trong thực tế không hoàn toàn như vậy, xúc tác có thay đổi về mặt vật lí, thường là những thay đổi này làm chúng mất dần hoạt tính. Khi đó, chúng sẽ được tái sinh hoặc thay thế bằng xúc tác mới. Mặt khác, xúc tác còn có chức năng chính là tăng tốc độ phản ứng. Khả năng tăng tốc độ phản ứng của xúc tác được gọi là hoạt tính xúc tác. Trong các tài liệu cũ, nhất là các tài liệu có tính chất phổ biến khoa học thường đề cập đến khái niệm xúc tác dương, xúc tác âm. Trong thực tế, xúc tác chỉ có ý nghĩa nếu nó "dương", nghĩa là có khả năng tăng tốc độ phản ứng khi tham gia vào chu trình như hình 1.3. Để thực hiện được điều này, khi tương tác với chất phản ứng, nó phải có khả năng tạo trạng thái chuyển tiếp hay phức hoạt động ứng với mức năng lượng hoạt hóa Ea thấp hơn năng lượng hoạt hóa trong trường hợp phản ứng không xúc tác (hình 1.3). Có thể thấy rõ điều này trong phương trình Arrhenius $k = A.e^{-Ea/RT}$ với A được cho là hằng số.

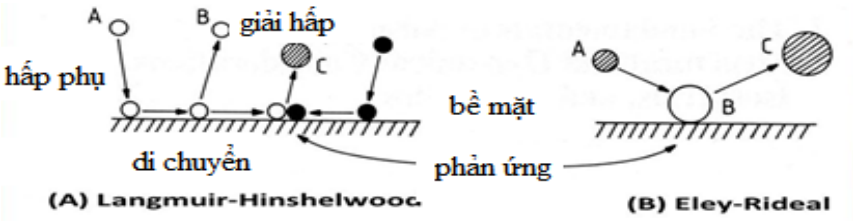


Hình 1.4: Ảnh hưởng của xúc tác tới năng lượng hoạt hóa phản ứng

Phân loại xúc tác: Về mặt vật lí, xét về khía cạnh phân bố theo pha, xúc tác được chia làm hai nhóm chính là xúc tác dị thể và xúc tác đồng thể. Nhờ khả năng phân bố đồng đều trong môi trường phản ứng nên xúc tác đồng thể có hiệu quả tới từng phân tử xúc tác, trong nhiều trường hợp nó có độ chọn lọc rất cao. Tuy nhiên, cũng do đặc điểm này người ta nói xúc tác đồng thể có tính công nghệ kém, nghĩa là nó khó tách được ra khỏi sản phẩm sau phản ứng. Do vậy, mặc dù hoạt tính và độ chọn lọc vượt trội so với xúc tác dị thể, số quá trình sử dụng xúc tác đồng thể trong thực tế vẫn còn rất ít. Để phát huy thế mạnh về hoạt tính và độ chọn lọc, khắc phục tính công nghệ kém của xúc tác đồng thể, gần đây người ta đẩy mạnh xu hướng dị thể hoá xúc tác loại này.

Phản ứng xúc tác dị thể xảy ra trên bề mặt phân cách pha, thông thường chất xúc tác nằm ở pha rắn còn chất phản ứng nằm ở pha lỏng hoặc pha khí. Phản ứng xúc tác dị thể thường xảy ra trên bề mặt trải qua các giai đoạn sau đây: khuếch tán chất phản ứng từ ngoài thể tích đến bề mặt chất xúc tác, hấp phụ chất phản ứng trên bề mặt, phản ứng trên bề mặt, giải hấp sản phẩm phản ứng khỏi bề mặt, khuếch tán sản phẩm từ bề mặt ra ngoài thể tích. Tốc độ toàn quá trình bị khống chế bởi giai đoạn chậm nhất gọi là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng. Cơ chế phản ứng xúc tác dị thể thường được phân thành 2 loại bao gồm cơ chế Langmuir–Hinshelwood và cơ chế Eley–Rideal. Động học Langmuir–Hinshelwood dựa trên giả thiết là hai phân tử A và B muốn phản ứng trước hết chúng phải hấp phụ lên bề mặt rồi mới tương tác ở trạng thái bị hấp phụ hoá học trên bề mặt. Đây là trường hợp hay gặp nhất trong xúc tác dị thể. Động học Eley–Rideal theo đó phản ứng xảy ra giữa một phân tử bị hấp

phụ và một phân tử chưa bị hấp phụ trong pha khí. Ví dụ đối với phản ứng pha khí A + B, phân tử B trong pha khí có thể phản ứng với phân tử A bị hấp phụ trên bề mặt (A*) hoặc ngược lại A + B*



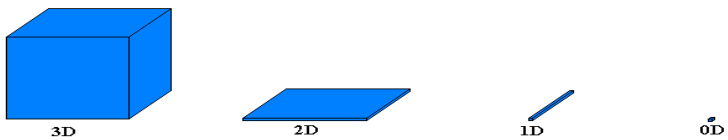
Hình 1.5: Cơ chế xúc tác dị thể

1.5. Vật liệu nano

1.5.1. Vật liệu nano

Vật liệu nano là vật liệu trong đó có ít nhất một chiều có kích thước nano mét. Về hình dáng vật liệu, người ta phân chia thành các loại sau: ba chiều có kích thước nano (hạt nano, đám nano), hai chiều có kích thước nano (màng mỏng), một chiều (dây mỏng). Ngoài ra, còn có vật liệu có cấu trúc nano hay nanocompozit, trong đó chỉ có một phần của vật liệu có kích thước nano hoặc cấu trúc của nó có nano không chiều.

Như vậy, nếu như ở vật liệu thông thường, chỉ một số ít nguyên tử nằm trên bề mặt, còn phần lớn các nguyên tử còn lại nằm sâu phía trong, bị các lớp ngoài che chắn thì trong cấu trúc của vật liệu nano, hầu hết các nguyên tử đều được "phơi" ra bề mặt hoặc bị che chắn không đáng kể. Do vậy, ở các vật liệu có kích thước nano mét, mỗi nguyên tử được tự do thể hiện toàn bộ tính chất của mình trong tương tác với môi trường xung quanh. Điều này đã làm xuất hiện ở vật liệu nano nhiều đặc tính nổi trội, đặc biệt là các tính chất điện, quang, từ, ….



Hình 1.6: Mô phỏng vật liệu khối (3D), màng nano (2D), dây nano (1D) và hạt (0D) nano

Sự điều chỉnh kích thước của hạt nano có thể dẫn tới những thay đổi về tính chất của các hạt, đây là nguyên nhân và chủ đề của nhiều nghiên cứu. Không giống

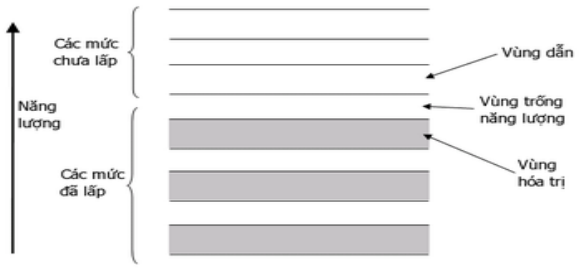
với vật liệu khối có những tính chất vật lý không thay đổi theo khối lượng, hạt nano cho thấy khả năng thay đổi những tính chất như điện, từ và quang học theo kích thước hạt. Ở vật liệu nano, đa số các nguyên tử đều nằm trên bề mặt, nguyên tử bề mặt có nhiều tính chất khác biệt so với các nguyên tử bên trong. Vì thế, các hiệu ứng có liên quan đến bề mặt như: khả năng hấp phụ, độ hoạt động bề mặt...của vật liệu nano sẽ lớn hơn nhiều so với các vật liệu dạng khối. Điều này đã mở ra những ứng dụng kỳ diệu cho lĩnh vực xúc tác cũng như nhiều lĩnh vực khác mà các nhà khoa học đã và đang quan tâm nghiên cứu.

1.5.2. Tính chất của vật liệu nano

a. Tính bán dẫn

Từ đầu những năm 1990 trở lại đây, vật liệu bán dẫn kích thước nano mét được tập trung nghiên cứu vì tính chất lý hóa cho thấy khả năng ứng dụng của chúng trong chế tạo linh kiện quang điện tử, trong kỹ thuật chiếu sáng với hiệu suất phát quang cao, trong đánh dấu huỳnh quang y–sinh,… Trong khoảng hơn hai thập kỷ qua, nhiều thành tựu nghiên cứu đã đạt được về mặt nghiên cứu tổng hợp vật liệu quang điện tử.

Tính chất dẫn điện của các vật liệu rắn được giải thích nhờ lý thuyết vùng năng lượng. Mô hình vùng năng lượng trong chất bán dẫn đưa ra một quan điểm rõ ràng hơn về quá trình phát sinh cặp electron – lỗ trống và sự điều chỉnh nồng độ các hạt tải điện bằng các tạp chất. Người ta chia ra làm 3 vùng là: vùng hóa trị, vùng dẫn và vùng cấm.



Hình 1.7: Mô hình vùng năng lượng trong chất bán dẫn

– Vùng hóa trị là vùng có năng lượng thấp nhất theo thang năng lượng, là vùng mà electron điện tử bị liên kết mạnh với nguyên tử và không linh động.

– Vùng dẫn là vùng có năng lượng cao nhất, là vùng mà các electron sẽ linh động như các electron tự do và electron ở vùng này sẽ là electron dẫn, nghĩa là chất có khả năng dẫn điện khi có các electron tồn tại trên vùng dẫn. Tính dẫn điện tăng khi mật độ electron trên vùng dẫn tăng.

– Vùng cấm là vùng nằm giữa vùng hóa trị và vùng dẫn, không có mức năng lượng nào, do đó electron không thể tồn tại trên vùng cấm. Nếu bán dẫn pha tạp có thể xuất hiện các mức năng lượng trong vùng cấm (mức pha tạp). Khoảng cách giữa đáy vùng dẫn và đỉnh vùng hóa trị gọi là độ rộng vùng cấm hay năng lượng vùng cấm. Tùy theo độ rộng vùng cấm lớn hay nhỏ mag chất có thể là dẫn điện hoặc không dẫn điện.

Trong cluster kim loại chuyển tiếp, tồn tại hai vùng là vùng các obitan phân tử bị chiếm cao nhất (HOMO) và obitan phân tử không bị chiếm thấp nhất (LUMO). Hai vùng HOMO và LUMO này tương ứng giống như hai vùng hóa trị và vùng dẫn trong chất bán dẫn. Ở trạng thái cơ bản, vùng HOMO có các electron được điền đầy trong khi vùng LUMO không có electron. Khi có tác nhân kích thích chẳng hạn như ánh sáng, nhiệt độ… các electron ở vùng HOMO nhận năng lượng chuyển sang trạng thái kích thích, nếu năng lượng đủ lớn, chúng có thể nhảy lên vùng LUMO, quá trình này cũng giống như quá trình electron từ vùng hóa trị nhảy lên vùng dẫn khi electron được kích thích trong vật liệu bán dẫn rắn. Ở nhiệt độ cao, các electron từ HOMO nhảy lên LUMO nhờ năng lượng chuyển động nhiệt của các electron. Trong trường hợp kích thích bằng ánh sáng, các electron hấp phụ photon để thu nhận đủ năng lượng và nhảy lên vùng LUMO. Như vậy, sẽ tồn tại sự xen phủ các đám mây electron giữa hai vùng HOMO và LUMO tạo nên tính bán dẫn của các cluster kim loại chuyển tiếp.

b. Tính chất quang

Tương tác giữa ánh sáng với vật là một lĩnh vực nghiên cứu khoa học quan trọng, cần được hiểu rõ để có thể chế tạo được các linh kiện quang điện tử cũng như những ứng dụng liên quan tới ánh sáng. Về bản chất, cần nghiên cứu các quá trình chuyển hoá năng lượng khi photon tới được vật liệu hấp phụ, sinh ra các hạt tải nóng (với động năng) tương tác với các photon để đạt trạng thái cân bằng nhiệt động rồi sau đó là sự chuyển hoá tiếp tục thành ánh sáng huỳnh quang và một phần biến đổi

thành nhiệt làm nóng mạng tinh thể. Có thể nghiên cứu các quá trình quang–điện tử của vật liệu nano liên quan mật thiết với các cơ chế kích thích và cơ chế chuyển hoá năng lượng xảy ra bên trong. Cơ chế kích thích cũng như cơ chế chuyển hoá năng lượng không chỉ phụ thuộc vào bản thân vật liệu (cấu trúc tinh thể, kích thước hạt, loại khuyết tật…) mà còn phụ thuộc vào trường bên ngoài như mật độ kích thích quang, nhiệt độ mẫu… Do đó, việc nghiên cứu tính chất quang của vật liệu trong mối liên hệ với cơ chế kích thích và truyền năng lượng của hạt tải điện không chỉ góp phần đem lại sự hiểu biết về vật liệu, mà còn có ý nghĩa quan trọng là cơ sở để phát triển nghiên cứu công nghệ, hiện thực hoá khả năng ứng dụng đa dạng của vật liệu.

c. Tính xúc tác

Hiện nay các hạt nano được sử dụng như chất xúc tác không đồng nhất có hiệu quả do có nhiều trạng thái oxy hóa nên các kim loại chuyển tiếp được xem như là vật liệu hoàn hảo cho quá trình xúc tác vì chúng có thể dễ dàng cho và nhận electron trong các quá trình chuyển hóa hóa học. Trong thời gian gần đây, các cluster có kích thước bé của các kim loại chuyển tiếp thu hút đáng kể sự chú ý trong việc tìm kiếm lựa chọn các vật liệu có triển vọng thay thế cho các vật liệu xúc tác hiện nay. Các chất xúc tác nano này sẽ cải thiện hoạt tính, độ chọn lọc và khả năng thu hồi so với các chất xúc tác truyền thống. Sở dĩ các phân tử nano có hoạt tính xúc tác cao bởi lẽ chúng sỡ hữu những tính chất khác biệt xuất phát từ cấu trúc nano, đó là (i) hệ số thể tích và bề mặt lớn, (ii) nhiều tâm phản ứng và hấp thụ hoạt động, (iii) số phối trí đa dạng và (iv) khả năng chuyển đổi và sắp xếp lại các nguyên tử dễ dàng để tạo điều kiện cho việc hình thành và phá vỡ liên kết hóa học. So với vật liệu rời, cluster có số lượng nguyên tử trên bề mặt nhiều hơn do đó chúng có nhiều đặc tính khác biệt hơn do có hiện tượng cộng hưởng bề mặt. Ví dụ, trái với đặc thù tính trơ của kim loại vàng ở dạng khối. Các hạt nano vàng hay vàng ở dạng bột mịn được phân tán trên các bề mặt oxit kim loại lại có khả năng hoạt động xúc tác độc đáo cho các phản ứng ở pha khí như quá trình oxy hóa CO, epoxy propilen, khử NO, tổng hợp methanol [82, 88, 91, 94, 97]…

CHƯƠNG 2. HỆ CHẤT NGHIÊN CỨU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hệ chất nghiên cứu

2.1.1. Cluster kim loại

Trong hóa học, cluster được định nghĩa là một tập hợp các nguyên tử liên kết với nhau và có kích cỡ nm hoặc nhỏ hơn. Những nghiên cứu về các cluster kim loại đã và đang phát triển không ngừng trong cả lĩnh vực học thuật và công nghiệp từ cuối những năm 1970 cho đến nay. Trong lĩnh vực này, lý thuyết về cấu trúc nguyên tử và cấu trúc electron của các cluster đã cung cấp những định hướng cơ bản cho việc tạo ra các vật liệu nano mới được ứng dụng trong công nghệ hiên đại và tương lai. Các phân tử và hợp chất có kích thước nano cũng mở ra những cơ hội tiềm năng cho các ứng dụng trong các lĩnh vực hóa học chất keo, y học, và đặc biệt là trong xúc tác. Đặc tính vật lý và hóa học của các cluster nhỏ và vừa (không chứa quá vài trăm nguyên tử, có đường kính từ 1–3 nm) phụ thuộc mạnh mẽ vào kích thước và hình dạng của chúng, và những đặc tính này sẽ hoàn toàn khác biệt so với các nguyên tử kim loại và tinh thể kim loại [55, 68, 89, 94].

Do có nhiều trạng thái oxy hóa nên các kim loại chuyển tiếp được xem như là vật liệu hoàn hảo cho quá trình xúc tác vì chúng có thể dễ dàng cho và nhận electron trong các quá trình chuyển hóa hóa học. Các chất xúc tác nano này sẽ cải thiện hoạt tính, độ chọn lọc và khả năng thu hồi so với các chất xúc tác truyền thống. Trạng thái giải tỏa mạnh của các electron hóa trị đã làm nên những đặc trưng quan trọng cho các cluster kim loại: sự hình thành của vỏ điện tử và việc xuất hiện của hiệu ứng vỏ kín tương tự như đối với các nguyên tử tự do. Các nguyên tố nhóm IB với kim loại kiềm được gây ra bởi lai hóa sp–d, và các hiệu ứng tương đối đặc biệt quan trọng đối với các nguyên tử nặng như vàng. Trong trường hợp đối với các cluster của các kim loại chuyển tiếp có phân lớp d chưa bão hòa, sự sắp xếp các nguyên tử có thể đóng một vai trò quan trọng hơn so với lớp vỏ electron, ngay cả với những cluster kích thước tương đối nhỏ. Các cluster của các kim loại chuyển tiếp điển hình thường không thấy các hiệu ứng vỏ electron rõ ràng như đối với các cluster kim loại nhóm IB vì các electron trên các obitan d chưa bão hòa ít giải tỏa hơn so với các electron s và p. Tuy

nhiên, những electron d cũng đóng vai trò quan trọng trong quá trình hình thành liên kết hóa học. Hơn nữa, các cluster kim loại khi tương tác với ánh sáng, chúng sẽ trải qua các chuyển mức năng lượng, hệ quả là xảy ra các hiện tượng hấp thụ, phát xạ ánh sáng và hiện tượng cộng hưởng bề mặt. Tính chất quang học của các hạt có kích thước nm của các kim loại đã được nghiên cứu trong những năm gần đây và được đưa vào ứng dụng có hiệu quả cao trong công nghiệp hiện đại được ứng dụng trong nghiên cứu về y học, vật liệu bán dẫn…. Do đó, việc nghiên cứu các tính chất độc đáo, khác biệt và khả năng ứng dụng rộng rãi của các cluster của nhiều kim loại chuyển tiếp đang là mối quan tâm của rất nhiều nhà khoa học trên thế giới. Các hình dạng và tính chất của cụm từ lâu đã hấp dẫn các nhà khoa học nói chung và nhà hóa học nói riêng. Với kích thước cluster, đã mở ra những khả năng mới cho việc tạo ra các vật liệu có tính chất được xác định rõ và phù hợp [9, 13, 50, 80]. Biến số mới được thêm vào khi có sự pha tạp với các kim loại khác, đặc biệt là bằng kim loại chuyển tiếp, cho phép tính chất của các cluster được điều chỉnh linh hoạt lên.

Kim loại bạc thuộc nhóm IB trong bảng hệ thống tuần hoàn, có cấu hình vỏ electron là: Ag (z=47) $[Kr]4d^{10}5s^{1}$. Bạc kim loại thường có cấu trúc tinh thể kiểu mạng lập phương tâm mặt, với thông số của ô cơ sở là: a=b=c= 4,08 $\mathring{A}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{o}$. Tùy điều kiện chế tạo mà nguyên tử bạc có thể xắp xếp theo các kiểu khác nhau và hình thành nên nhiều hình dạng của bạc thỏa mãn nguyên lý năng lượng cực tiểu như: hình cầu (sphere), que (rod), đĩa phẳng (plate), tam giác (triangle), dây (write), lập phương (cubic), dạng hoa (flower), hạt gạo (rice)… Hình dạng hay gặp nhất của bạc là hình cầu với đường kính từ vài tới vài chục nanomet.

Bạc là một kim loại quý con người đã sử dụng từ rất lâu. Người xưa dùng bạc kim loại để chế tạo những đồ trang sức, các vật dụng sinh hoạt như thìa, cốc, dụng cụ đựng thức ăn, tiền, dùng để thử độc…Ngày nay bạc được sử dụng và nghiên cứu rộng rãi trong nhiều lĩnh vực đời sống khoa học. Đặc biệt bạc ở kích thước nano, các cluster bạc này có nhiều đặc tính quan trọng có ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Khả năng diệt khuẩn của phân tử bạc nano được ứng dụng trong sản xuất các sản phẩm như: khẩu trang, bình sữa trẻ em, máy lọc nước, tủ lạnh…Với khả năng dẫn điện tốt và hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt hạt bạc trở nên lí tưởng để ứng dụng trong công nghệ sinh học, chẩn đoán và điều trị bệnh ung thư, công nghệ ảnh hóa,

nanophotonic và nanoelectronics…Bên cạnh đó hiệu ứng bề mặt và khả năng hấp phụ tốt các phân tử nhỏ mở ta ứng dụng lớn trong công nghệ vật liệu ứng dụng trong công nghệ bán dẫn, vật liệu xúc tác giảm ô nhiễm [32, 53, 73, 74, 84, 86, 104] ...

2.1.2. Cluster lưỡng kim loại

Khái niệm các "cluster lưỡng kim loại" (bimetallic cluster) lần đầu tiên được Sinfelt đưa ra năm 1977 và tiếp tục làm sáng tỏ trong những công trình sau đó. Theo Sinfelt, đó là những tập hợp các nguyên tử có kích thước khoảng 10Å, trong đó tất cả các nguyên tử đều có thể tham gia phản ứng xúc tác trên bề mặt chất mang. Các nguyên tử thuộc các kim loại khác nhau bình thường không thể tạo hợp kim vẫn có thể hình thành các cluster và tỉ lệ nguyên tử Pt/Me trong các cluster thường xấp xỉ 1/1. Nhiều kết quả thực nghiệm, thu được từ những nghiên cứu độc lập bằngcác phương pháp khác nhau, đã chứng minh sự hình thành các cluster lưỡng kim loại, bao gồm các nguyên tử Pt và các nguyên tử thuộc kim loại khác trên bề mặt chất mang Al_2O_3 trong những hệ xúc tác reforming phổ biến hiện nay. Đó là các hệ xúc tác mang các cặp kim loại Pt–Rh, Pd–Ag, Au–Ag... Việc phát hiện và đưa vào sử dụng ở quy mô công nghiệp các hệ xúc tác lưỡng kim loại để thay thế cho xúc tác đơn kim loại Pt/Al_2O_3 là một trong những thành tựu đáng kể nhất của khoa học và công nghệ xúc tác trong những thập niên vừa qua. Những hệ xúc tác này, ngoài platin, còn chứa một kim loại thứ hai nữa trên chất mang nhôm oxit và nhờ đó, có những tính chất ưu việt hơn xúc tác đơn kim loại Pt/Al_2O_3. Đóng vai trò kim loại thứ hai (kim loại phụ gia) có thể là các kim loại thuộc nhóm VII – VIII như crôm, sắt, coban, vonfram, niken, paladi, reni, iridi, ruteni, rhodi, urani, ... Những kim loại này tự chúng đã có hoạt tính xúc tác trong một số phản ứng chuyển hoá hiđrocacbon. Một số kim loại thuộc các nhóm I – V của Bảng tuần hoàn các nguyên tố thường không có hoạt tính xúc tác rõ rệt cũng có thể có vai trò tích cực với tư cách là kim loại thứ hai bên cạnh platin như Sn, Pb, Ge, La, Ba. Các kim loại phụ gia, mặc dù rất khác nhau về bản chất, trong những điều kiện nhất định, nói chung, đều thể hiện một tác dụng biến tính rất giống nhau là làm tăng độ chọn lọc đối với các phản ứng thơm hoá và đồng phân hoá, ức chế các phản ứng hiđro phân cũng như graphit hoá bề mặt platin và do đó, làm tăng độ bền hay tuổi thọ của xúc tác Pt/Al_2O_3 một cách đáng kể. Đến những năm 50, 60, xúc tác hợp kim được nghiên cứu mạnh mẽ trong khuôn khổ của thuyết điện tử

(Dowden, Volkenstein, Rienaker, Schwab, ...) và đã góp phần làm sáng tỏ nhiều vấn đề quan trọng trong lý thuyết xúc tác kim loại và các chất bán dẫn. Thật vậy, hiệu ứng lưỡng kim loại đã kích thích hàng loạt nghiên cứu mang tính cơ bản ra đời nhằm làm sáng tỏ bản chất của hiệu ứng đó và mở rộng ứng dụng sang nhiều lĩnh vực khác nhau [35, 49, 103].

2.1.3. Khí đinitơ mono ôxit

Ô nhiễm môi trường đã và đang ảnh hưởng nghiêm trọng đến đời sống của con người và hệ sinh thái. Trong số những thủ phạm gây ra sự ô nhiễm này phải kể đến sự có mặt của khí nitơ oxit (N_xO_y). N_xO_y là thuật ngữ chung cho các oxit của nitơ (NO, NO_2, N_2O…), được biết đến là những khí gây ô nhiễm môi trường, phá hủy tầng ozon và ảnh hưởng đáng kể đến sự nóng lên của trái đất. N_2O có mặt tự nhiên trong không khí như một phần của chu trình nitơ trên trái đất và vô số các nguồn tự nhiên. Ngoài ra, chúng còn được sinh ra trong các hoạt động sản xuất công nghiệp, nông nghiệp, các quá trình đốt cháy nhiên liệu và đặc biệt là trong các phương tiện giao thông vận tải do phản ứng của nitơ trong không khí với oxi ở nhiệt độ cao. Mặc dù N_2O được sử dụng trong y khoa như một loại thuốc an thần nhưng nếu nồng độ khí N_2O đi vào cơ thể vượt quá 50 ppm (theo viện quốc gia về hỗ trợ y tế NIOSH) có thể gây đau đầu, giảm khả năng nghe nhìn, tổn thương đến hệ thần kinh. Phụ nữ mang thai nếu tiếp xúc nhiều với N_2O có thể dẫn đến sẩy thai hoặc thai nhi bị dị tật bẩm sinh. N_2O còn được biết đến như một khí gây hiệu ứng nhà kính. Theo số liệu thống kê từ tổ chức bảo vệ môi trường Mĩ, N_2O làm gia tăng sự nóng lên toàn cầu gấp trên 300 lần so với CO_2 [81]. Bên cạnh đó, khí N_2O còn tồn tại đồng thời với nhiều tác nhân khác như khí CO, C_xH_y, H_2 ..., nhất là trong quá trình đốt cháy nhiên liệu ở các động cơ. Sự chuyển hóa các hợp chất NO_x thành các chất thân thiện với môi trường bao gồm N_2 đang nhận được sự quan tâm lớn của các nhà nghiên cứu [25, 45, 51, 64, 65, 71, 75-76, 87, 99, 108]. Trong đó, việc phân hủy các hợp chất của nitơ có thể theo con đường trực tiếp $2NO_x \rightarrow N_2 + xO_2$ hoặc gián tiếp bằng cách sử dụng các chất khử như CO, H_2 và CH_4. Tuy nhiên, điều kiện để phản ứng xảy ra và đạt hiệu suất cao thường đòi hỏi phải tiến hành trong những điều kiện khắc nghiệt như áp suất, nhiệt độ lớn. Sự chuyển hóa khí thải gây hại môi trường như N_2O, CO, C_xH_y thành những chất thân thiện với môi trường như N_2, CO_2 và H_2O đã và đang thu hút được sự quan

tâm của các nhà khoa học trong nước cũng như trên thế giới. Tuy nhiên, những nghiên cứu thực nghiệm cho thấy phản ứng phân hủy N_2O đòi hỏi phải tiến hành ở nhiệt độ cao, chẳng hạn như khi không có xúc tác cần nhiệt độ lên đến 1700–3000K [54], Năng lượng hoạt hóa cho quá trình phá vỡ liên kết N–O trong phân tử N_2O là 250–270 kJ/mol và nhiệt độ trên 900K để thu được sản phẩm $N_2 + O_2$. Một vài cơ chế phân hủy N_2O trên chất xúc tác đã được đề xuất [15, 19, 22, 47, 66] có thể được mô tả như sau: (1) sự hấp phụ của N_2O trên các bề mặt, (2) phân hủy dẫn đến sự hình thành của N_2 và một nguyên tử oxy trên bề mặt, và (3) phản ứng trực tiếp oxy bề mặt với một phân tử N_2O.

$$N_2O + M^* \rightarrow N_2O^* \quad (1)$$

$$N_2O^* \rightarrow N_2 + O^* \quad (2)$$

$$N_2O + O^* \rightarrow N_2 + O_2 + M^* \quad (3)$$

Cơ chế phân hủy gián tiếp N_2O và tác nhân khử như CO, H_2, CH_4 ... trên chất xúc tác đã được đề xuất có thể được mô tả như sau: (1) sự hấp phụ của N_2O trên các bề mặt, (2) phân hủy dẫn đến sự hình thành của N_2 và một nguyên tử oxy trên bề mặt, và (3) phản ứng trực tiếp oxy bề mặt với một tác nhân khử X.

$$N_2O + M^* \leftrightarrow N_2O^* \quad (1)$$

$$N_2O^* \rightarrow N_2 + O^* \quad (2)$$

$$X + O^* \rightarrow XO + M^* \quad (3)$$

2.1.4. Tình hình nghiên cứu trong nước và thế giới

Hiện nay, cluster kim loại ngày càng được sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học cả về lý thuyết và thực nghiệm. Nhiều kết quả khác nhau về cấu trúc và tính chất của cluster kim loại chuyển tiếp và lưỡng kim loại được báo cáo [4, 11, 14, 17, 28, 33, 34]. Lý thuyết về cấu trúc và tính chất electron của các cluster đã cung cấp những định hướng cơ bản cho việc tạo ra các vật liệu nano mới với hiệu năng cao, được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau của khoa học kĩ thuật [59, 70, 90, 100-102].

Nhưng ở trong nước vẫn chưa có nhiều nghiên cứu về cluster, các công bố chủ yếu về cấu trúc, tính chất đặc trưng của một số cluster như Rh_n (n=1-13), Pt_n (n=1-10), Si_n (1-10)... và một số cluster lưỡng kim loại của rhodium, silic ... Nhưng vẫn chưa có công trình nào nghiên cứu về cluster bạc với n=2-20 và cluster lưỡng kim

loại của chúng. Cũng như, cấu trúc bền và một số tính chất đặc trưng của cluster bạc khi có sự pha tạp thêm các nguyên tố M (M= Fe, Co, Ni, Cu, Au, Pd, Pt) dẫn đến sự thay đổi tính chất từ, chênh lệch mức năng lượng HOMO-LUMO ... cũng chưa được công bố.

Ngoài ra, do có nhiều trạng thái oxy hóa nên các kim loại chuyển tiếp được xem như là vật liệu hoàn hảo cho quá trình xúc tác vì chúng có thể dễ dàng cho và nhận electron trong các quá trình chuyển hóa hóa học. Các chất xúc tác nano này sẽ cải thiện hoạt tính, độ chọn lọc và khả năng thu hồi so với các chất xúc tác truyền thống. Với những đặc tính electron lý thú của mình, cluster bạc được quan tâm nhiều trong việc tìm kiếm vật liệu xúc tác mới. Nhiều nghiên cứu về khả năng hấp phụ của cluster bạc đối với các phân tử khí nhỏ đã được báo cáo như O_2, NO, CO, NCO, C_3H_6, $C_{10}H_8$ … [5, 7, 11, 23, 105-107]. Những kết quả này đã cung cấp thông tin đầu tiên về khả năng hấp phụ của cluster bạc, giai đoạn đầu tiên trong quá trình xúc tác không đồng thể. Sự tương tác của oxit nitơ với bề mặt rắn đã thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu. Chẳng hạn như, Wu Q. T. và cộng sự đã xác định mô hình hấp phụ của N_2O/Ag (110) bằng các nghiên cứu lí thuyết sử dụng quang phổ hấp thụ tia X gần. Tính toán MSC cho thấy rằng phân tử nitơ oxit được gắn vào nền bạc qua nguyên tử N^2 [96]. Masaya Matsuoka và cộng sự, điều tra cấu trúc địa của các chất xúc tác Ag^+/ZSM-5 được điều chế bằng phương pháp trao đổi ion và tia cực tím. Vai trò xúc tác của Ag^+/ ZSM-5 đối với sự phân hủy N_2O ở 298 K thành N_2 và O_2 đã được nghiên cứu [47,66]. Kočí, K [52] và các cộng sự đã xem xét rằng các màng TiO_2 và Ag-TiO_2 đã được điều chế thành công bằng cách nhúng lớp trên các ống thủy tinh và cho thấy hoạt tính xúc tác đầy hứa hẹn cho sự phân hủy N_2O. Bên cạnh đó, cluster đồng cũng thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu về cả thực nghiệm và lý thuyết. Đã có một số nghiên cứu về hoạt động xúc tác của các chất xúc tác nano đồng trong phản ứng của các phân tử nhỏ như CO, O_2 , H_2, N_2, NCO, H_2O và C_2H_2 [18, 24, 37-39, 48, 92]. Trong những năm gần đây, các chất xúc tác chứa đồng đã được sử dụng cho sự phân hủy trực tiếp của N_2O thành N_2 trên các hệ thống hỗn hợp oxit hoặc zeolit. Việc sử dụng các chất khử mỡ như CO, CH_4, NH_3 và cacbon để tăng tốc độ phân hủy N_2O trên bề mặt các chất xúc tác chứa đồng cũng đã được báo cáo [61, 62, 24, 98]. Các nghiên cứu động học của quá trình phân hủy N_2O trên hệ cluster/chất mang đã được

khảo sát với mục đích đạt được sự phân hủy xúc tác theo thời gian và làm rõ vai trò của các chất hỗ trợ trong hệ thống xúc tác [67, 93, 75,76]. Chất CuO/CeO_2 nano hóa cũng đã được tìm thấy như là một chất xúc tác hiệu quả để phân hủy N_2O, trong đó CuO được hỗ trợ làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng [102]. Một phản ứng oxi hóa xúc tác của N_2O và CO trên anion đồng nhất được chọn kích thước Cu_n^- trong pha khí đã được tìm hiểu bằng cách sử dụng phổ khối lượng tia ion. Nghiên cứu thực nghiệm này cho thấy phản ứng trên Cu_n^-, với kích thước n = 5-16, tiến hành hiệu quả nhất ở n = 7 [40]. Nhiều nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết về phản ứng hấp phụ và phân hủy N_2O trên các bề mặt bạc và đồng khác nhau đã được thực hiện. Tuy nhiên, các phản ứng hấp phụ và phân hủy N_2O trên các cluster bạc và đồng vẫn tương đối ít được biết đến. Do đó, sự mô tả chi tiết về cơ chế phản ứng ở cấp độ nguyên tử rất đáng được quan tâm.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu sử dụng phương pháp tính toán hóa học lượng tử, cụ thể dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) để xác định cấu trúc bền và tính chất đặc trưng của một số cluster kim loại bạc và lưỡng kim loại bạc. Xác định các cluster có tính chất phù hợp định hướng ứng dụng trong các vật liệu thế hệ mới. Cluster kim loại bạc được pha tạp thêm một nguyên tử M= Fe, Co, Ni để tăng cường từ tính, hay làm bền vững thêm khi M là Cu hoặc Au ... Cluster Ag_7, Ag_7^+ và Cu_7 được lựa chọn để khảo sát quá trình phân hủy trực tiếp N_2O và phân hủy gián tiếp N_2O với CO, H_2 hoặc CH_4. Đã xác định được chi tiết cơ chế quá trình phân hủy cũng như vai trò xúc tác của các cluster.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phần mềm tính toán

Để nghiên cứu các cluster kim loại và lưỡng kim loại (Ag_n, Cu_n và Ag_nM với M = Fe, Co, Ni, Cu, Au, Pd, Cd) bằng phương pháp hoá học lượng tử, chúng tôi đã sử dụng hai phần mềm chính là Gaussian 09 và GaussView. Phần mềm Gaussian 09 cho phép thực hiện các phương pháp tính ab–initio cũng như các phương pháp bán kinh nghiệm. Khi áp dụng phần mềm này tính cho chất nghiên cứu sẽ thu được nhiều kết quả. Dựa vào các kết quả này có thể dự đoán nhiều đặc tính đặc trưng cho các phân tử. Ví dụ: các tham số về cấu trúc hình học và tổng năng lượng của các phân tử; năng lượng liên kết, momen đa lực; điện tích nguyên tử; tần số dao động, phổ IR, phổ

UV–VIS, phổ hồng ngoại; khả năng phân cực... Phần mềm GaussView cho phép mô tả hình dạng cấu trúc phân tử, điện tích trên các nguyên tử, phổ và sự dao động phân tử. Do đó, giúp quan sát các chất một cách trực quan, dễ dàng. Ngoài ra, do mô tả trực quan cấu trúc phân tử, nên phần mềm Gaussview là công cụ hỗ trợ đắc lực cho việc xây dựng cấu trúc ban đầu để tạo file input cho phần mềm tính toán Gaussian 09. Chúng tôi sử dụng phần mềm Chemcraft để vẽ cấu trúc phân tử; phần mềm Excel để xử lí kết quả, …

2.2.2. Phương pháp tính toán

Phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) đã được rất nhiều nhà khoa học sử dụng để nghiên cứu lý thuyết về cluster kim loại nói chung và nhóm cluster kim loại quý nói riêng [16, 20, 29, 56, 69, 72]. Kết quả tính toán thu được có sự phù hợp tốt với thực nghiệm. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn khảo sát một số phương pháp trong khuôn khổ DFT để tìm ra phương pháp phù hợp cho hệ nghiên cứu. Bộ hàm chủ yếu được lựa chọn sử dụng là LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory Double Zeta): đây là bộ cở sở thường được dùng cho các kim loại chuyển tiếp. Do các kim loại này có số electron lớn trong khi các electron ở lõi gần như ảnh hưởng không đáng kể đến các tính chất hóa học của chúng. Do vậy, để giảm thiểu được thời gian và chi phí tính toán nhưng vẫn đảm bảo độ chính xác người ta thường sử dụng thế nặng hiệu dụng thay thế cho phần lõi electron. Kí hiệu DZ (Double Zeta) dùng chỉ bộ cơ sở hóa trị tách đôi được xây dựng theo mô hình của Dunning.

Một số phương pháp thường được sử dụng để xác định cấu trúc và tính chất của cluster kim loại như: B3LYP, B3PW91, PB86 [71, 72, 77, 78, 79]. Kết quả tính toán cho cluster Ag_2 được so sánh với số liệu thực nghiệm từ đó lựa chọn phương pháp phù hợp nhất đi nghiên cứu cấu trúc, tính chất của các cluster Ag_n và Ag_nM trong luận án này. Từ các tính toán trên ta thu được các giá trị trong bảng 2.1 và bảng 2.2.

Bảng 2.1: Thông số độ dài liên kết Ag–Ag (Å) và tần số dao động (cm^{-1}) của cluster Ag_2

Ag_2	BP86	B3LYP	B3PW91	Thực nghiệm
r(Å)	2,548	2,580	2,558	2,530
V(cm^{-1})	191,07	180,29	187,35	192,40

Bảng 2.2: Năng lượng điểm đơn (hartree), năng lượng dao động điểm không ZPE (kJ/mol), năng lượng tổng E (eV), năng lượng tương đối Δ E (eV) của Ag_2

Ag_2	HF(au/hartree)	ZPE(J/mol)	$E_{tổng}$ (eV)	Δ E (eV)
BP86	–294,1223558	1142,8	–8005,131	0,000
B3LYP	–294,0044169	1078,4	–8001,922	3,109
B3PW91	–294,0662947	1120,6	–8003,605	1,526

Phân tích các kết quả trên cho thấy việc sử dụng phương pháp BP86 cho kết quả tính toán về độ dài liên kết và tần số dao động không sai lệch nhiều với kết quả thực nghiệm (bảng 2.1). Như vậy, phương pháp BP86 là phương pháp phù hợp nhất, do vậy được sử dụng cùng bộ hàm cơ sở thích hợp để tối ưu hóa cấu trúc hình học, xác định năng lượng, một số tính chất electron của các cluster kim loại và lưỡng kim loại trong nghiên cứu này.

Việc xây dựng bề mặt thế năng (PES) cho quá trình phân hủy trực tiếp và gián tiếp khí N_2O được thực hiện bằng phương pháp BP86. Cùng với bộ hàm cơ sở cc-pVDZ-pp cho nguyên tử kim loại và Aug-cc-pVDZ cho nguyên tử N, O, H, C để tối ưu hóa cấu trúc và tính năng lượng cho bảy hệ phản ứng phân hủy N_2O trên các cluster kim loại khác nhau. Tất cả các hợp chất đều được kiểm tra tần số dao động, trong đó chất tham gia phản ứng (RA), sản phẩm (PR) và hợp chất trung gian (IS) đều có tất cả các tần số là thực; trạng thái chuyển tiếp (TS) đều có một tần số ảo duy nhất. Ngoài ra, trạng thái chuyển tiếp không chỉ được kiểm tra bằng tần số giao động, năng lượng, cấu trúc hình học (như độ dài, góc liên kết) mà còn được kiểm tra bằng kết quả tính IRC.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc và tính chất electron của cluster kim loại Ag_n (n=2–20) và lưỡng kim loại Ag_nM (n=1-9, M= Fe, Co, Ni, Cu, Au, Pd, Cd)

3.1.1. Cấu trúc và tính chất electron của cluster Ag_n (n=2–20)

Sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ BP86 cùng bộ hàm cơ sở LANL2DZ để nghiên cứu cấu trúc và tính chất electron của các cluster Ag_n được tiến hành như sau: đầu tiên xác định các dạng đồng phân có thể có của cluster kim loại bạc, với mỗi dạng cấu trúc xác định độ bội spin phù hợp cho năng lượng thấp nhất. Một cấu trúc thu được tương ứng không có giá trị tần số ảo tại trạng thái spin có năng lượng thấp nhất. Từ các dạng đồng phân xác định được, cấu trúc bền của mỗi cluster được lựa chọn là dạng hình học có năng lượng thấp nhất, có tính đối xứng cao. Các tham số về cấu trúc năng lượng, một số tính chất electron được xác định trên dạng bền tương ứng.

3.1.1.1. Cấu trúc bền của cluster Ag_n (n=2–20)

Một số dạng đồng phân có năng lượng thấp, tính đối xứng cao của các cluster Ag_n (n=2–20) được biểu diễn trong hình 3.1.1. Đối với các cluster có số nguyên tử nhỏ Ag_n (n=2–4), dạng bền của chúng đều có cấu trúc đồng phẳng. Cluster Ag_3 tồn tại dạng góc với độ bội spin là 2. Cấu trúc bền nhất của Ag_4 có dạng hình học C_{2v} với độ bội spin là 1. Hai dạng đồng phân lưỡng chóp tam giác (C_s) và hình thang phẳng (C_{2v}) được khảo sát cho cluster Ag_5. Trong đó dạng phẳng có năng lượng thấp hơn dạng lưỡng chóp tam giác là 0,582 eV tương ứng là cấu trúc bền cho cluster Ag_5. Với cluster Ag_6 kết quả tính đưa ra hai dạng cực tiểu năng lượng là dạng phẳng với nhóm điểm đối xứng C_{3v} và dạng chóp ngũ giác với nhóm điểm C_{5v}. Cấu trúc phẳng có năng lượng thấp hơn 0,282 eV. Cấu dạng C_{3v} là cấu trúc bền nhất của cluster Ag_6.

Cluster Ag_7 cho ba dạng cấu trúc có cực tiểu năng lượng, dạng lưỡng chóp ngũ giác D_{5h}, dạng C_{3v} và cấu trúc thứ ba ở dạng phẳng. Cấu trúc lưỡng chóp ngũ giác có đối xứng cao nhất và có năng lượng thấp nhất thấp hơn cấu trúc C_{3V} là 0,122 eV còn dạng phẳng là 0,351 eV. Vì vậy dạng D_{5h} được lựa chọn làm cấu trúc bền của cluster

Ag_7. Chúng tôi thu được ba dạng đồng phân bền đối với cluster Ag_8 là cấu trúc T_d (Ag_8–a), dạng C_{2v} có năng lượng cao hơn 0,132 eV, đồng phân thứ ba được phát triển từ cấu trúc Ag_7–a có năng lượng cao hơn 0,180 eV với nhóm điểm đối xứng là C_s. Dạng bền nhất đối với cluster Ag_8 có nhóm điểm T_d.

Ba dạng cấu trúc có năng lượng thấp đối với cluster Ag_9 được biểu diễn trong đó hai cấu trúc được phát triển từ Ag_8–b, đồng phân dạng C_{3v} có năng lượng cao hơn là cấu trúc Ag_9–c, còn dạng C_s có năng lượng thấp hơn 0,071 eV. Đồng phân có dạng C_{2v} (Ag_9–a) có năng lượng thấp nhất được chúng tôi lựa chọn là cấu trúc bền nhất cho cluster Ag_9. Khi xét cho cluster Ag_{10} thu được ba cấu trúc cho giá trị cực tiểu năng lượng đều có tính đối xứng cao là dạng D_{2d} (Ag_{10}–a), T_d (Ag_{10}–b) và C_{3v} (Ag_{10}–c) trong đó cấu trúc Ag_{10}–a cho giá trị năng lượng thấp nhất, thấp hơn T_d 0,244 và C_{3V} 0,599 eV là cấu trúc bền.

Đối với cluster Ag_{11} cho hai dạng đối xứng C_2 (Ag_{11}–b) và hai cấu trúc dạng C_{2v} trong đó cấu trúc Ag_{11}–c cao hơn cấu trúc Ag_{11}–a 0,599 eV và Ag_{11}–b cao hơn Ag_{11}–a 0,244 eV. Do vậy, cấu trúc có độ bền lớn nhất là Ag_{11}–a. Khi khảo sát cấu trúc bền cho cluster Ag_{12} có ba dạng đối xứng được xét là dạng C_{2v} với năng lượng cao nhất, tiếp theo là đồng phân có dạng D_{3d}. Cấu trúc có năng lượng thấp nhất được lựa chọn làm cấu trúc bền có dạng C_2.

Cluster Ag_{12} cho hai dạng cấu trúc đó là cấu trúc C_s (Ag_{12}–a) với năng lượng thấp nhất, tương ứng với sự liên kết thêm một nguyên tử bạc từ cấu trúc bền của Ag_{11}, tiếp theo là dạng D_{3d} với năng lượng cao hơn Ag_{12}–a là 0,389 eV. Kết quả tính toán cho thấy đồng phân dạng C_s là cấu trúc bền của cluster Ag_{12}. Chúng tôi cũng thu được ba dạng đồng phân bền đối với cluster Ag_{13} là dạng C_1 (Ag_{12}–b), dạng C_{2v} (Ag_{12}–b) và dạng C_s (Ag_{12}–c). Kết quả cho thấy dạng C_1 có năng lượng thấp nhất, thấp hơn dạng C_{2v} 0,136 eV và dạng C_s 0,448 eV được lựa chọn là cấu trúc bền nhất đối với cluster Ag_{13}.

Đối với cluster Ag_{14}, chúng tôi thu được bốn dạng đồng phân, trong đó dạng đối xứng O_h, có năng lượng cao nhất. Dạng C_{2v} có hai cấu trúc Ag_{14}–b và Ag_{14}–c trong đó cấu trúc Ag_{14}–b có năng lượng thấp hơn 0,207 eV so với cấu trúc Ag_{14}–c.

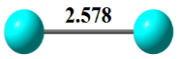
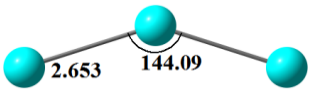
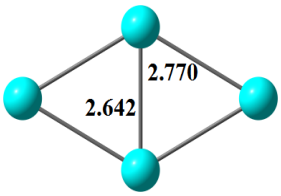
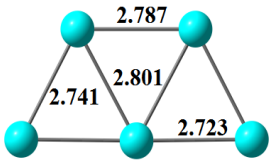
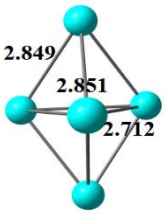
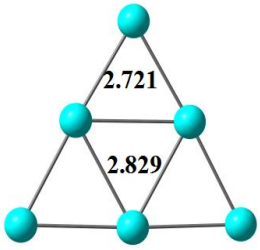
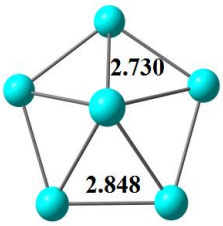
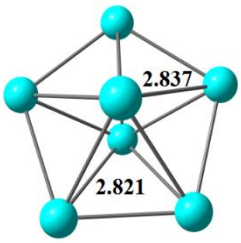
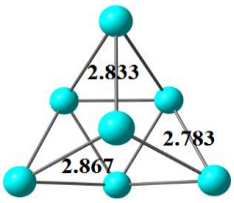
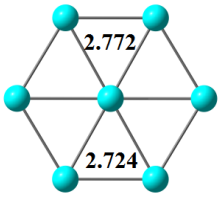
Cấu trúc Ag_{14}–a có nhóm điểm đối xứng C_2 với năng lượng thấp nhất là cấu trúc bền của cluster Ag_{14}. Khi xét cluster Ag_{15}, thu được hai dạng C_s có hai cấu trúc Ag_{15}–a và Ag_{15}–c và C_{2V} có một cấu trúc Ag_{15}–b. Trong đó, dạng đồng phân Ag_{15}–a là cấu trúc bền có năng lượng thấp nhất, thấp hơn dạng Ag_{15}–b là 0,027 eV và Ag_{15}–c là 0,343 eV.

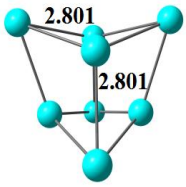
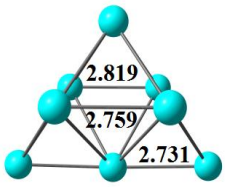
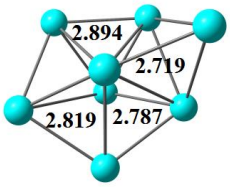
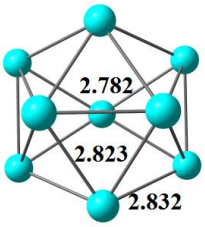
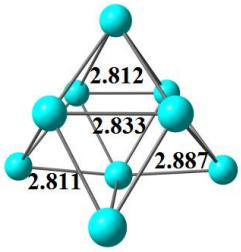
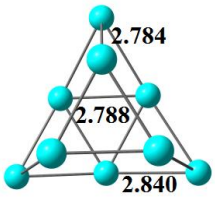
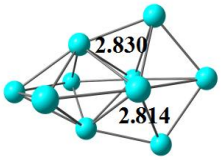
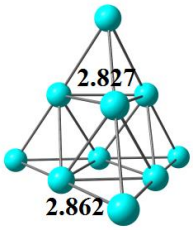
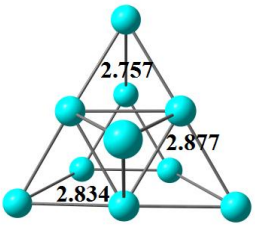
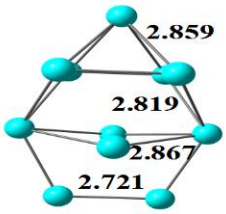
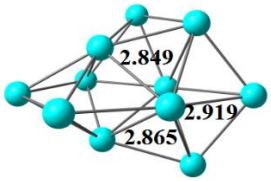
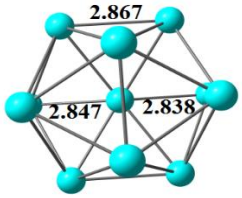
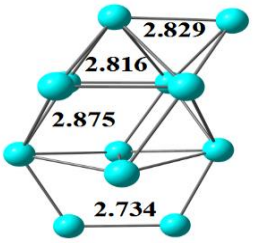
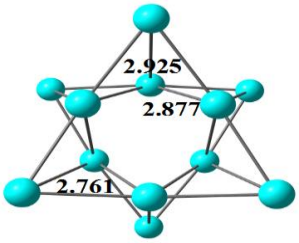
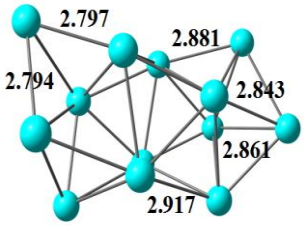
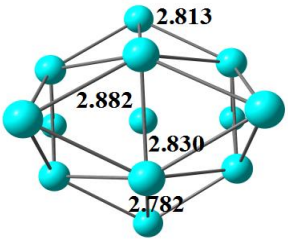
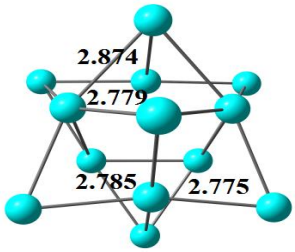
Chúng tôi lựa chọn hai cấu trúc có năng lượng bền để xét cho cấu trúc cluster Ag_{16}. Cấu trúc Ag_{16}–a với nhóm điểm đối xứng D_{2h} đồng thời có năng lượng thấp nhất được lựa chọn làm cấu trúc bền. Cấu trúc C_{3V} có năng lượng cao hơn dạng D_{2h} là 0,352 eV. Khi khảo sát cluster Ag_{17}, thu được ba cấu trúc có năng lượng cực tiểu đó là dạng D_{5h} (Ag_{17}–a) và dạng C_s có hai đồng phân Ag_{17}–b và Ag_{17}–c. Trong đó, đồng phân Ag_{17}–a có đối xứng cao nhất và có năng lượng thấp nhất, thấp hơn hai cấu trúc ở dạng C_s là 0,290 và 0,627 eV, do đó được lựa chọn làm cấu trúc bền nhất cho Ag_{17}.

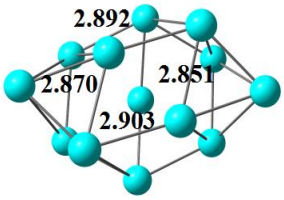
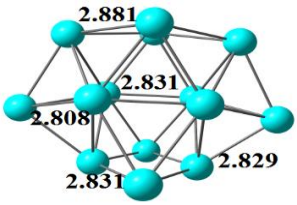
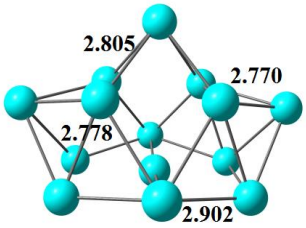
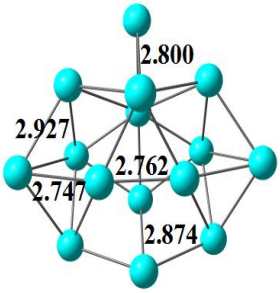
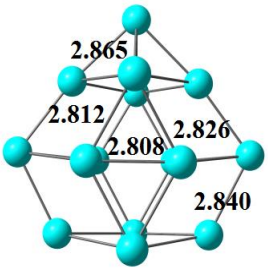
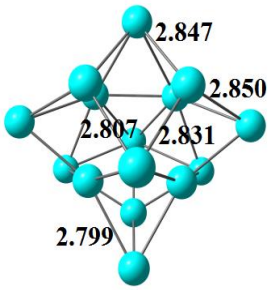
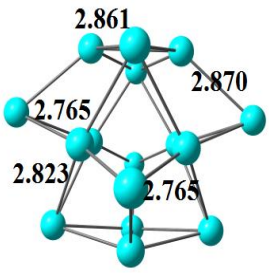
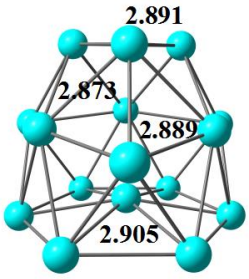
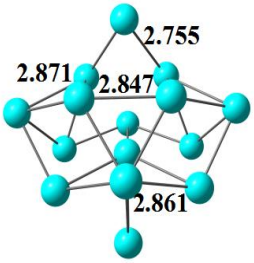
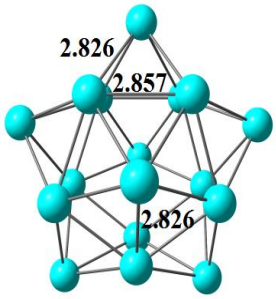
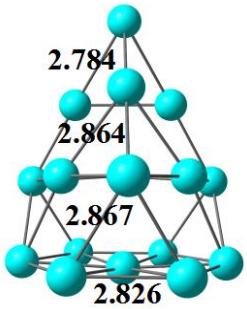
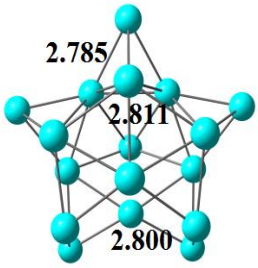
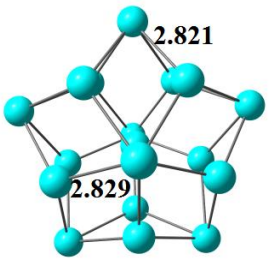
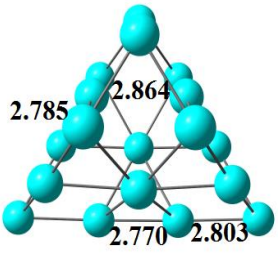
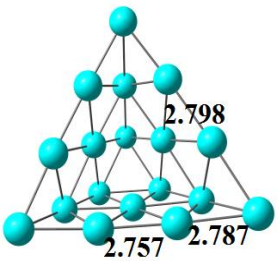
Nghiên cứu về cấu trúc bền của cluster Ag_{18} thu được ba đồng phân đều có tính đối xứng cao. Trong đó cấu trúc có tính đối xứng cao nhất Ag_{18}–a có dạng D_{5h}, được phát triển từ việc liên kết thêm một nguyên tử bạc vào tâm cấu trúc Ag_{17}–a cấu trúc thu được có năng lượng thấp nhất. Đồng phân thứ hai có dạng C_{2v}, có năng lượng cao hơn dạng D_{5h} là 0,380 eV. Dạng cấu trúc thứ ba thu được là C_{3v} có năng lượng cao hơn là 1,015 eV. Từ kết quả thu được cho thấy cấu trúc bền của cluster Ag_{18} là đồng phân có tính đối xứng cao nhất D_{5h}. Đối với cluster Ag_{19}, chúng tôi cũng thu được ba dạng cấu trúc khác nhau, cấu trúc với đối xứng C_{2v} có năng lượng cao nhất, đồng thời cấu trúc kém đối xứng nhất là dạng C_1 (Ag_{19}–b) có năng lượng cao hơn cấu trúc Ag_{19}–a là 0,053 eV. Cluster Ag_{19}–a là cấu trúc có năng lượng thấp nhất đồng thời có tính đối xứng nhất là C_{3v} được lựa chọn là cấu trúc bền của Ag_{19}.

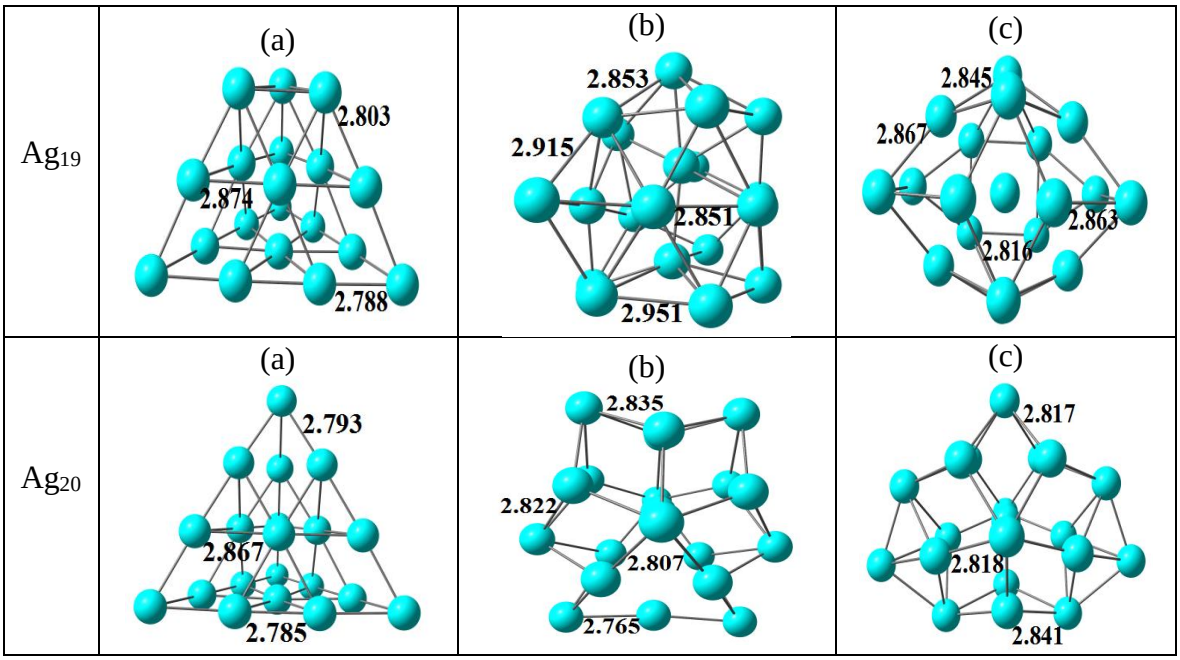
Cluster Ag_{20} cho nhiều dạng đồng phân khác nhau, chúng tôi lựa chọn khảo sát ba cấu trúc cho cực tiểu năng lượng, dạng C_{2v} cho hai cấu trúc Ag_{20}–b và Ag_{20}–c trong đó cấu trúc Ag_{20}–c có năng lượng cao hơn 0,067 eV, dạng cấu trúc có tính đối xứng cao T_d cho một đồng phân Ag_{20}–a có năng lượng thấp nhất, thấp hơn Ag_{20}–b là

0,787 eV. Dựa trên kết quả về năng lượng và tính đối xứng dạng T_d được lựa chọn là cấu trúc bền của Ag_{20}.

Ag_2			
Ag_3			
Ag_4			
Ag_5	(a) 	(b) 	
Ag_6	(a) 	(b) 	
Ag_7	(a) 	(b) 	(c) 

Ag_8	(a)  	(b)  	(c) 
Ag_9	(a)  	(b)  	(c) 
Ag_{10}	(a)  	(b)  	(c) 
Ag_{11}	(a)  	(b)  	(c) 
Ag_{12}	(a)  	(b)  	
Ag_{13}	(a)  	(b)  	(c) 

Ag_{14}	(a)  	(b)  	(c) 
Ag_{15}	(a)  	(b)  	(c) 
Ag_{16}	(a)  	(b)  	(c) 
Ag_{17}	(a)  	(b)  	(c) 
Ag_{18}	(a)  	(b)  	(c) 



Hình 3.1: Cấu trúc cluster Ag_n (n=2–20)

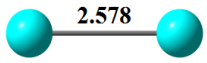
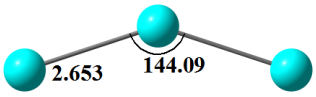
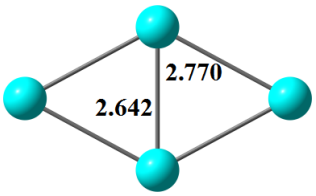
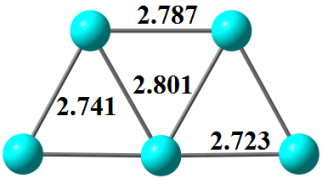
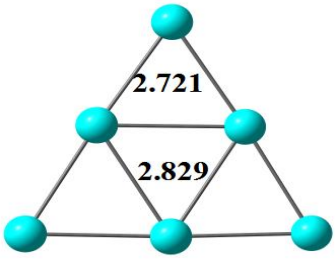
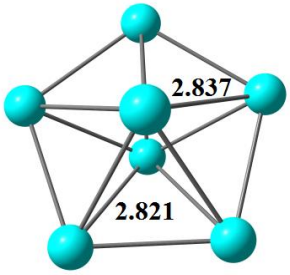
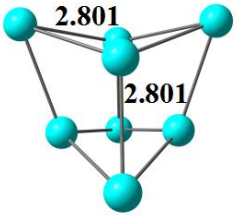
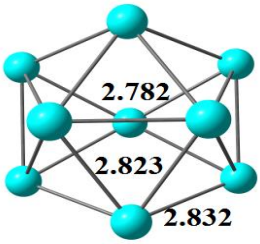
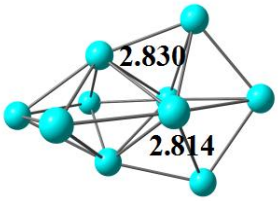
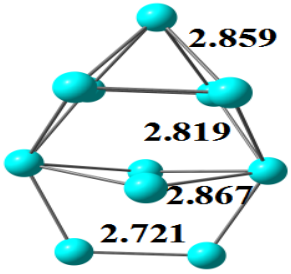
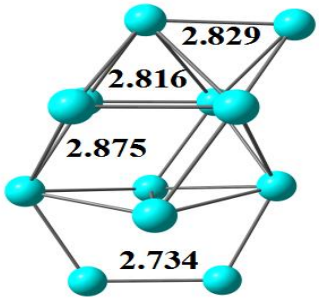
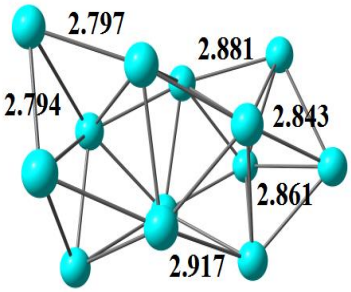
Từ những tính toán bước đầu về cấu trúc, ta xác định được thông số về năng lượng của các dạng đồng phân trên của các cluster Ag_n. Kết quả thu được trong bảng 3.1.

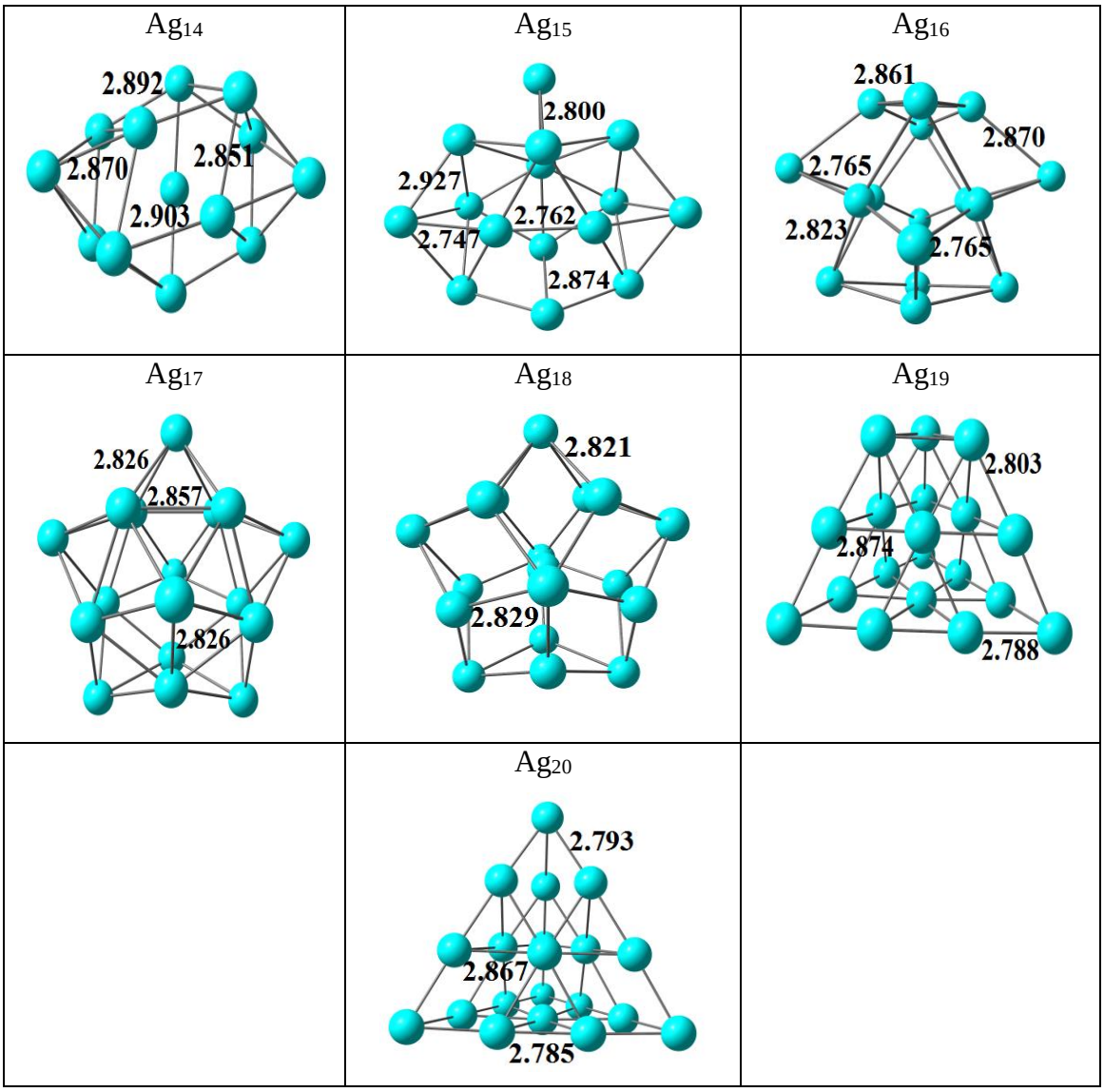
Bảng 3. 1: Giá trị năng lượng điểm đơn (hartree), năng lượng dao động điểm không ZPE (J/mol), năng lượng tổng E (eV), năng lượng tương đối $\Delta E(eV)$ của các cluster Ag_n (n=2-20)

Ag_n		HF(au/hartree)	ZPE(J/mol)	$E_{tổng}$ (eV)	ΔE (eV)
Ag_2		–294,1223558	1142,8	–8005,131	0,000
Ag_3		–441,1823938	1993,5	–12007,662	0,000
Ag_4		–588,2851472	4057,9	–16011,344	0,000
Ag_5	(a)	–729,2554234	5335,5	–19848,125	0,000
	(b)	–729,2339412	5060,9	–19847,544	0,582
Ag_6	(a)	–882,4903178	7217,6	–24018,708	0,000
	(b)	–882,4799446	7169,5	–24018,426	0,282
Ag_7	(a)	–1029,574016	9154,8	–28021,872	0,000
	(b)	–1029,569534	9114,6	–28021,750	0,122
	(c)	–1029,560549	7659,2	–28021,521	0,351
Ag_8	(a)	–1176,685561	10942,5	–32025,795	0,000
	(b)	–1176,680654	10770,8	–32025,664	0,132

	(c)	–1176,678759	10487,8	–32025,615	0,180
Ag_9	(a)	–1312,74044	11972,8	–35728,797	0,000
	(b)	–1312,737785	11883,9	–35728,726	0,071
	(c)	–1312,735151	11756,9	–35728,655	0,142
Ag_{10}	(a)	–1458,621998	13947,3	–39699,242	0,000
	(b)	–1458,612864	13476,5	–39698,999	0,244
	(c)	–1458,599709	13192,3	–39698,643	0,599
Ag_{11}	(a)	–1604,484958	15201,9	–43669,189	0,000
	(b)	–1604,475528	14943,5	–43668,935	0,254
	(c)	–1604,460556	14988,0	–43668,527	0,662
Ag_{12}	(a)	–1750,366584	16395,2	–47639,644	0,000
	(b)	–1750,352513	16963,8	–47639,255	0,389
Ag_{13}	(a)	–1896,225301	18352,7	–51609,467	0,000
	(b)	–1896,220171	18016,6	–51609,331	0,136
	(c)	–1896,208677	17950,8	–51609,019	0,448
Ag_{14}	(a)	–2042,118019	20378,2	–55580,216	0,000
	(b)	–2042,102661	20227,1	–55579,799	0,416
	(c)	–2042,0949459	19886,0	–55579,593	0,623
	(d)	–2042,087989	19668,3	–55579,406	0,810
Ag_{15}	(a)	–2187,991655	22261,5	–59550,446	0,000
	(b)	–2187,990494	21811,5	–59550,419	0,027
	(c)	–2187,97894	21969,9	–59550,103	0,343
Ag_{16}	(a)	–2333,866419	23751,2	–63520,711	0,000
	(b)	–2333,853145	22904,2	–63520,359	0,352
Ag_{17}	(a)	–2479,748023	25427,7	–67491,161	0,000
	(b)	–2479,73717	24867,2	–67490,871	0,290
	(c)	–2479,724841	25054,7	–67490,534	0,627
Ag_{18}	(a)	–2625,639246	27031,8	–71461,873	0,000
	(b)	–2625,625171	26720,3	–71461,493	0,380
	(c)	–2625,601628	26188,6	–71460,857	1,015
Ag_{19}	(a)	–2771,512519	28954,3	–75432,093	0,000
	(b)	–2771,510437	28569,3	–75432,040	0,053
	(c)	–2771,495523	28331,9	–75431,637	0,456
Ag_{20}	(a)	–2917,405219	31050,6	–79402,840	0,000
	(b)	–2917,375913	30008,4	–79402,053	0,787
	(c)	–2917,373577	30348,4	–79401,986	0,854

Kết quả tính toán cho phép xác định được cấu trúc bền của các cluster Ag_n được biểu diễn trong hình 3.2. Các dạng bền đều có tính đối xứng cao trong nhóm cấu trúc có năng lượng thấp. Với số nguyên tử nhỏ ($n \leq 6$) đều có cấu trúc phẳng, cluster có số nguyên tử bạc lớn hơn 7 không còn ở dạng phẳng, một số cấu trúc có tính lặp lại như Ag_7 và Ag_9, hay Ag_8 và Ag_{10}… Khi số lượng lớn nguyên tử trong cấu trúc tăng lên, cấu trúc biến đổi phức tạp.

Ag_2 	Ag_3 	Ag_4 
Ag_5 	Ag_6 	Ag_7 
Ag_8 	Ag_9 	Ag_{10} 
Ag_{11} 	Ag_{12} 	Ag_{13} 



Hình 3.2: Cấu trúc bền của cluster Ag_n (n=2–20)

3.1.1.2. Tính chất electron của cluster Ag_n (n=2–20)

a. Năng lượng liên kết và thế ion hóa thứ nhất

Từ cấu trúc bền của các cluster Ag_n đã được xác định ở trên ta đi tính toán một số thông số như: năng lượng ion hóa thứ nhất (I_{Agn}), năng lượng liên kết Ag–Ag (E_{Ag-Ag}) và năng lượng liên kết trung bình (E_b). Kết quả được biểu thị trong bảng 3.2.

Với $I_{Agn} = E(Ag_n^+) - E(Ag_n)$

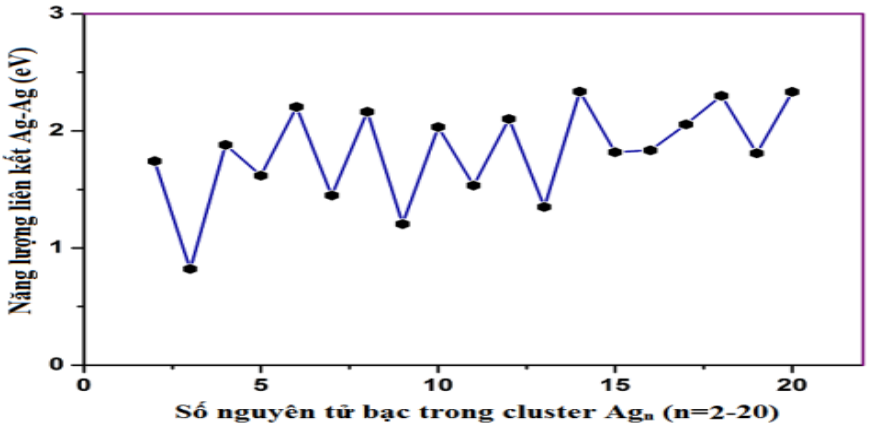
$E_{Ag-Ag} = E(Ag_{n+1}) - E(Ag) - E(Ag_n)$

$E_b = n.E(Ag) - E(Ag_n)/n$

Bảng 3. 2: Giá trị năng lượng ion hóa thứ nhất I_{Agn} (eV), năng lượng liên kết Ag–Ag (eV) và năng lượng liên kết trung bình (eV) của cluster Ag_n (n=2-20)

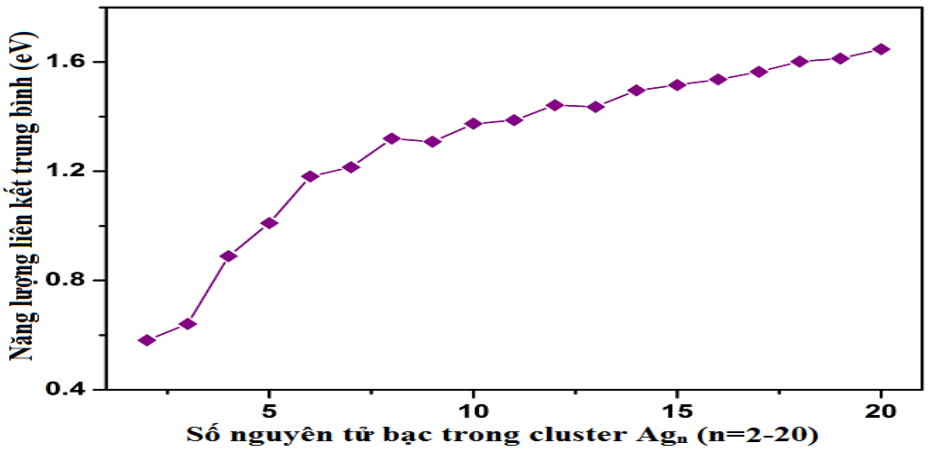
Ag_n	Độ bội spin	Nhóm điểm đối xứng	I_{Agn} (eV)	I_{Agn}^1 (eV)	$E_{Ag–Ag}$ (eV)	E_b (eV)
Ag	Singlet		7,926	7,57		
Ag_2	Doublet	$D_{\infty h}$	8,049	7,6	1.742	0.871
Ag_3	Singlet	C_{2v}	7,044	6,2	0,821	0,854
Ag_4	Doublet	D_{2h}	6,693	6,65	1,881	1,111
Ag_5	Singlet	C_{2v}	6,382	6,35	1,618	1,213
Ag_6	Doublet	C_{3v}	7,243	7,15	2,205	1,378
Ag_7	Singlet	D_{5h}	6,160	6,4	1,449	1,388
Ag_8	Doublet	T_d	6,588	7,1	2,004	1,465
Ag_9	Singlet	C_{2v}	6,098	6,0	1,383	1,456
Ag_{10}	Doublet	D_{2d}	6,040	6,25	2,013	1,512
Ag_{11}	Singlet	C_{2v}	5,931	6,3	2,102	1,387
Ag_{12}	Doublet	C_2	6,407	6,5	1,351	1,442
Ag_{13}	Singlet	C_1	5,863	6,34	2,336	1,436
Ag_{14}	Doublet	C_2	6,326	6,73	1,818	1,496
Ag_{15}	Singlet	C_{2v}	5,882	6,4	1,834	1,516
Ag_{16}	Doublet	D_{2d}	6,077	6,57	2,055	1,536
Ag_{17}	Singlet	D_{5h}	6,016	6,45	2,299	1,564
Ag_{18}	Doublet	D_{5h}	6,123	6,53	1,809	1,602
Ag_{19}	Singlet	C_{3v}	5,834	6,2	2,333	1,613
Ag_{20}	Doublet	T_d	6,392	6,45	1,742	1,647

Từ số liệu thu được ta xây dựng đồ thị hình 3.3, cho thấy giá trị năng lượng liên kết Ag-Ag phụ thuộc vào sự biến đổi số lượng các nguyên tử có trong cluster và tính chẵn lẻ của chúng quyết định trực tiếp tới giá trị thu được. Các cluster có số nguyên tử bạc chẵn có giá trị năng lượng lớn hơn so với các cluster có số nguyên tử lẻ liền kề nó. Điều này có thể hiểu rõ từ việc hình thành Ag_n từ Ag_{n-1}, khi số nguyên tử trong Ag_{n-1} lẻ tương ứng có độ bội spin 2 nó dễ dàng kết hợp thêm một nguyên tử bạc và liên kết được hình thành có độ bền tốt hơn so với trường hợp cluster có số nguyên tử chẵn.



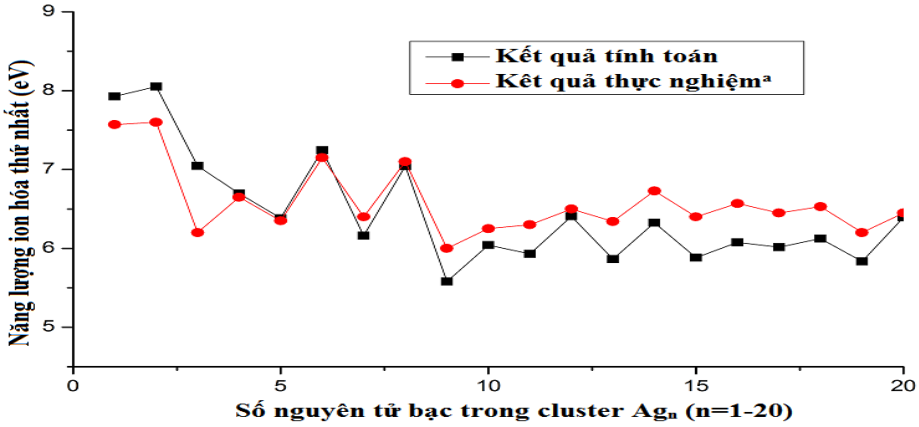
Hình 3.3: Năng lượng $E_{Ag–Ag}$ (eV) của cluster Ag_n (n=2-20)

Kết quả về năng lượng liên kết trung bình hình 3.4 cho biết khi số lượng nguyên tử bạc trong cluster tăng lên kéo theo sự gia tăng lực liên kết trung bình. Điều này phù hợp với sự tăng lên của số lượng liên kết hình thành giữa các nguyên tử bạc trong cluster. Năng lượng liên kết trung bình có giá trị trong khoảng 0,581 đến 1,647 eV tương ứng với các cluster Ag_2 và Ag_{20}. Năng lượng liên kết trung bình của các cluster có số nguyên tử chẵn tăng nhanh hơn so với cluster có số nguyên tử lẻ. Khi số nguyên tử càng lớn thì độ tăng năng lượng liên kết Ag-Ag giảm. Điều này một lần nữa khẳng định sự phụ thuộc mật thiết giữa độ bền của cluster vào kích thước của chúng. Cluster lớn có số lượng nguyên tử nhiều hơn nên số liên kết hình thành giữa chúng tăng nhanh, từ đó sự bền vững của cluster được cải thiện.



Hình 3.4: Năng lượng E_b (eV) của cluster Ag_n (n=2-20)

Giá trị năng lượng ion hóa thứ nhất của các cluster kim loại bạc được thực hiện ở cùng phương pháp và bộ hàm đối với các cấu trúc bền, kết quả thu được ở hình 3.5. Giá trị năng lượng ion hóa nằm trong khoảng từ 5,580 đến 8,051 eV. Cluster Ag_9 với cấu trúc C_{2v} có khả năng giải phóng electron dễ nhất với năng lượng ion hóa 5,580 eV, sự cho electron khó xảy ra nhất đối với cluster Ag_2.



Hình 3.5: Năng lượng I_1 (eV) của cluster Ag_n (n=2-20)

So sánh kết quả tính toán năng lượng ion hóa thứ nhất với số liệu thực nghiệm của nhóm nghiên cứu C. Jackschath và các cộng sự [46], ta nhận thấy nhiều giá trị thế ion hóa của cluster có sự sai khác rất bé như Ag_4, Ag_5, Ag_6, Ag_7, Ag_{12}, Ag_{20} … cho thấy phương pháp BP86 có sự phù hợp tốt với thực nghiệm. Kết quả tính toán và thực nghiệm đều cho thấy tính chẵn lẽ của số nguyên tử bạc trong các cluster Ag_n ảnh hưởng tới giá trị thế ion hóa.

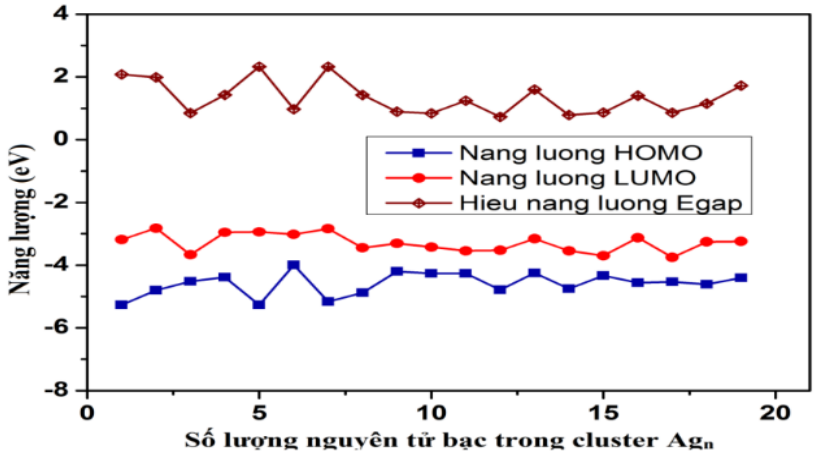
b. Năng lượng HOMO – LUMO và năng lượng E_{gap}

Giá trị năng lượng band gap đóng vai trò quan trọng trọng việc ứng dụng vật liệu nano nói chung và cluster kim loại nói riêng. Giá trị này là một trong những yếu tố đánh giá về khả năng bán dẫn và tương tác với ánh sáng. Nghiên cứu này nhằm mục đích cung cấp các số liệu cũng như những tiên đoán lý thuyết cho các nhà nghiên cứu thực nghiệm tiến hành lựa chọn ra các vật liệu có tính ứng dụng cao. Để xác định năng lượng E_{gap} ta sử dụng bộ hàm cơ sở LANL2DZ để tính toán các giá trị năng

lượng các MO của cluster Ag_n. Năng lượng E_{gap} được tính bằngchênh lệch mức năng lượng của LUMO và HOMO. Ta thu được kết quả ở bảng 3.3.

Bảng 3.3: Giá trị năng lượng E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV) và E_{gap} (eV) của cluster Ag_n (n=2-20)

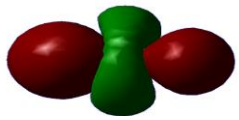
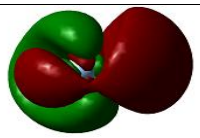
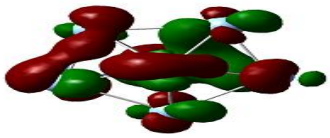
Ag_n	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
Ag_2	–5,269	–3,188	2,081
Ag_3	–4,806	–2,818	1,988
Ag_4	–4,519	–3,668	0,851
Ag_5	–4,384	–2,954	1,429
Ag_6	–5,267	–2,941	2,326
Ag_7	–3,994	–3,018	0,976
Ag_8	–5,163	–2,838	2,325
Ag_9	–4,879	–3,450	1,429
Ag_{10}	–4,201	–3,309	0,892
Ag_{11}	–3,425	–4,265	0,840
Ag_{12}	–3,546	–4,791	1,245
Ag_{13}	–3,528	–4,253	0,725
Ag_{14}	–3,158	–4,756	1,598
Ag_{15}	–3,546	–4,333	0,787
Ag_{16}	–3,70	–4,563	0,863
Ag_{17}	–3,126	–4,533	1,407
Ag_{18}	–3,752	–4,614	0,862
Ag_{19}	–3,257	–4,408	1,151
Ag_{20}	–3,243	–4,965	1,722



Hình 3.6: Năng lượng E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV) và E_{gap} (eV) của cluster Ag_n (n=2-20)

Phân tích số liệu thu được ta có E_{gap} biến đổi không đều. Giá trị cao nhất của cluster Ag_6 là 2,326 eV và thấp nhất của cluster Ag_{13} 0,725 eV. Các cluster có giá trị E_{gap} nằm trong vùng vật liệu dán dẫn, với chênh lệch giá trị năng lượng LUMO-HOMO không lớn cho thấy khả năng dẫn điện và dẫn nhiệt tốt của bạc. Đáng chú ý là cluster Ag_{13}, Ag_{15} và Ag_4 có giá trị E_{gap} thấp nhất, từ đó có thể định hướng cho các nghiên cứu về khả năng ứng dụng trong công nghệ bán dẫn.

Xem xét một số hình ảnh của HOMO và LUMO của Ag_n hình 3.7, kiểu lai hóa chủ yếu của HOMO là sd, điều này thể hiện rõ ở nguyên tử Ag. Tuy nhiên, khi số nguyên tử tăng lên, sự lai hóa này ngày càng phức tạp hơn do số MO tổ hợp ngày càng tăng như ở cluster Ag_7.

	Hình ảnh của HOMO	Hình ảnh của LUMO
Ag		
Ag_7		

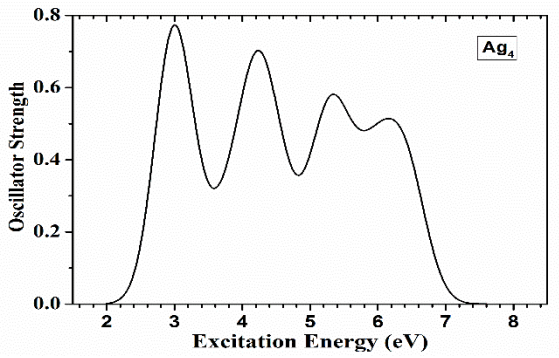
Hình 3.7: Hình ảnh HOMO và LUMO của cluster Ag_n (n=1, 7)

c. Phổ UV–VIS của một số cluster kim loại bạc

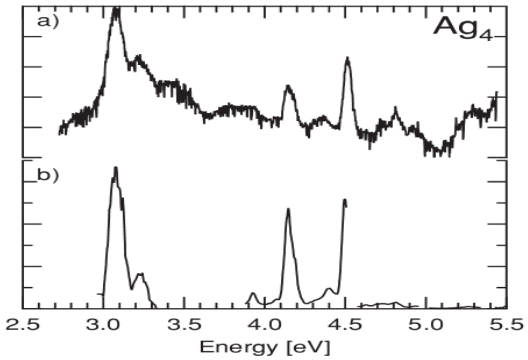
Các thông số về phổ là một trong những cơ sở quan trọng để so sánh giữa kết quả thực nghiệm và kết quả tính toán, cho phép xác định độ phù hợp của phương pháp tính toán đã lựa chọn. Vì vậy chúng tôi lựa chọn phổ UV–Vis của một số cluster Ag_n để so sánh với kết quả từ thực nghiệm và tính toán lý thuyết đã công bố. Phương pháp phiếm hàm mật độ phụ thuộc vào thời gian (TD–DFT) (time–dependent density functional theory) cùng bộ hàm LANL2DZ được lựa chọn để tính toán phổ UV–Vis.

Kết quả phổ UV-Vis tính toán được của các cluster được so sánh với kết quả từ thực nghiệm (được xác định trong môi trường khí Argon). Phân tích phổ hấp thụ thực nghiệm thu được bởi M. Harb và các cộng sự tiến hành thí nghiệm trong Argon ở 28K của Ag_4 ta thấy có ba pic có cường độ mạnh, pic hẹp lần lượt

ở 3,07 eV; 4,15 eV và 4,50 eV [34]. Ngoài ra còn một số pic rộng, cường độ thấp hơn ở 3,25 eV và 4,85 eV. Trong đó pic ở 3,07 eV có cường độ mạnh nhất. Bên cạnh đó, kết quả phổ UV–Vis tính toán cho Ag_4 với cấu trúc D_{2h} cho thấy xuất hiện pic có cường độ mạnh là 3,00 eV; 4,20 eV và 5,35 eV. Một số pic có cường độ yếu ở 6,25 eV. Tương ứng pic tính toán có cường độ mạnh nhất ở 3,00 eV xấp xỉ giá trị của phổ theo thực nghiệm là 3,07 eV.

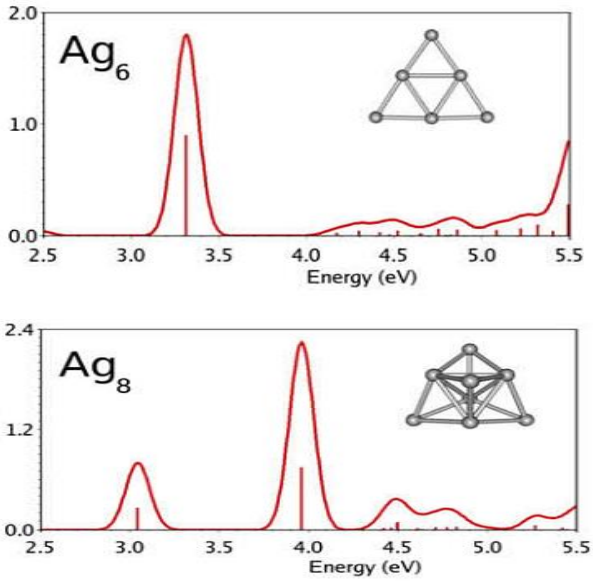


Hình 3.8: Phổ UV–VIS của Ag_4 tính theo phương pháp TD–DFT

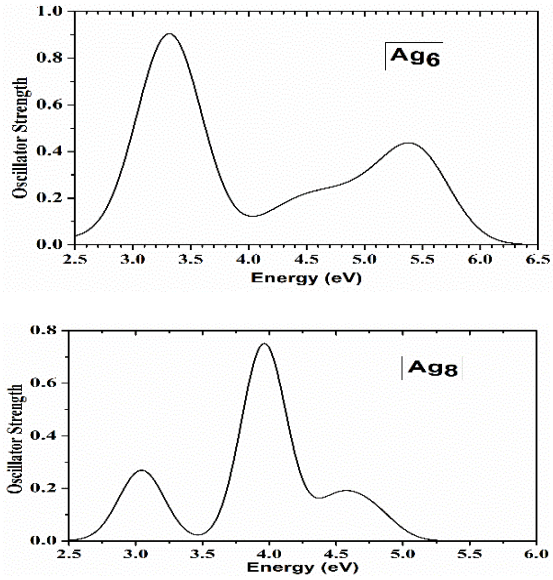


Hình 3.9: Phổ UV–VIS thực nghiệm của Ag_4 trong môi trường khí Argon ở 28K; (a) phổ hấp phụ; (b) phổ phát xạ

Vậy có sự tương quan giữa phổ xác định bằng thực nghiệm và tính toán lý thuyết. Điều đó giúp chúng ta khẳng định được sự phù hợp tốt của phương pháp và bộ hàm này đối với những tính toán lý thuyết cho các cluster Ag_n



Hình 3.10: Phổ UV–VIS của cluster Ag_6 và Ag_8 do nhóm M.Harb xác định



Hình 3.11: Phổ của cluster Ag_6 và Ag_8 xác định theo phương pháp TD-DFT

So sánh phổ xác định được của cluster Ag_6 và Ag_8 với kết quả của nhóm nghiên cứu M. Harb và cộng sự (hình 3.10) [63]. Một số pic phổ đặc trưng được so sánh tại bảng 3.4. Từ các số liệu thu được ta thấy sự tương đồng giữa giá trị các pic cũng như về cường độ của chúng. Như cluster Ag_6 có một pic có cường độ lớn 3,30 (eV), trong tính toán của chúng tôi thu được pic 3,31 (eV) có cường độ lớn 0,9. Một số pic yếu hơn cũng có giá trị năng lượng tương đương. Trong phổ của cluster Ag_8 cũng thu được hai pic mạnh lần lượt ở 3,95 (eV) và 3,05 (eV) chỉ chênh lệch nhau 0,01 (eV). Như vậy, kết quả trên một lần nữa chứng minh phương pháp đã sử dụng cho kết quả phù hợp với thực nghiệm và tính toán lý thuyết của các nghiên cứu tin cậy.

Bảng 3.4: Giá trị các pic của cluster Ag_6 và Ag_8 theo kết quả tính toán và do nhóm M. Harb xác định

Cluster Ag_n	Các pic tham khảo [63]		Các pic tính toán	
	Pic mạnh (eV)	Pic yếu (eV)	Pic mạnh (eV)	Pic yếu (eV)
Ag_6	3,30	4,53 4,75 5,50	3,31 (0,9)	4,5 (0,04) 4,86 (0,06) 5,32 (0,09)
Ag_8	3,05 3,95	4,50 4,85 5,25	3,04 (0,2) 3,96 (0,7)	4,4 (0,02) 4,5 (0,08) 4,8 (0,03)

Nhận xét:

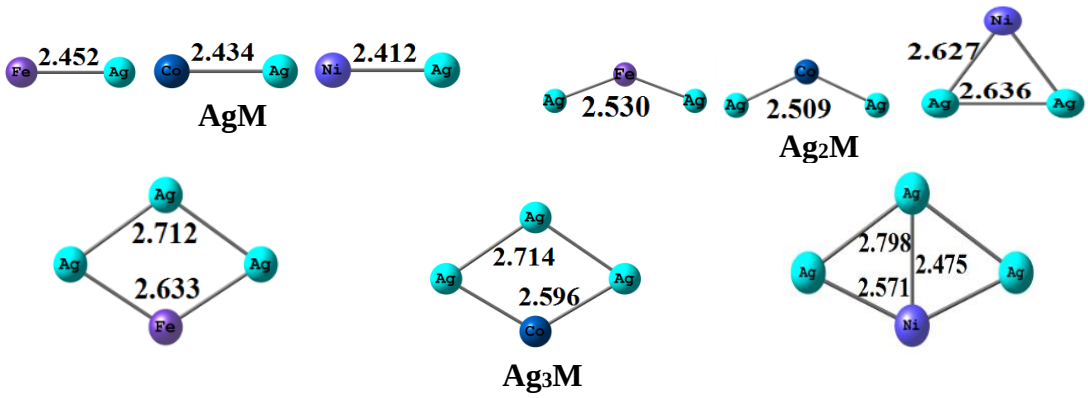
Cấu trúc và tính chất electron của cluster Ag_n (n=1-20) được xác định bằng phương pháp BP86 cùng bộ hàm LANL2DZ. Kết quả về thông số cấu trúc, năng lượng ion hóa và kết quả phổ UV-Vis được so sánh với thực nghiệm. Sự phù hợp giữa hai kết quả này một lần nữa khẳng định việc lựa chọn phương pháp và bộ hàm là phù hợp. Kết quả tính toán thu được cho thấy cluster càng bền khi số nguyên tử trong cluster tăng lên. Đồng thời, cluster bạc có giá trị E_{gap} từ 0,725 eV đến 2,326 eV rất có tiềm năng trong việc ứng dụng làm vật liệu xúc tác.

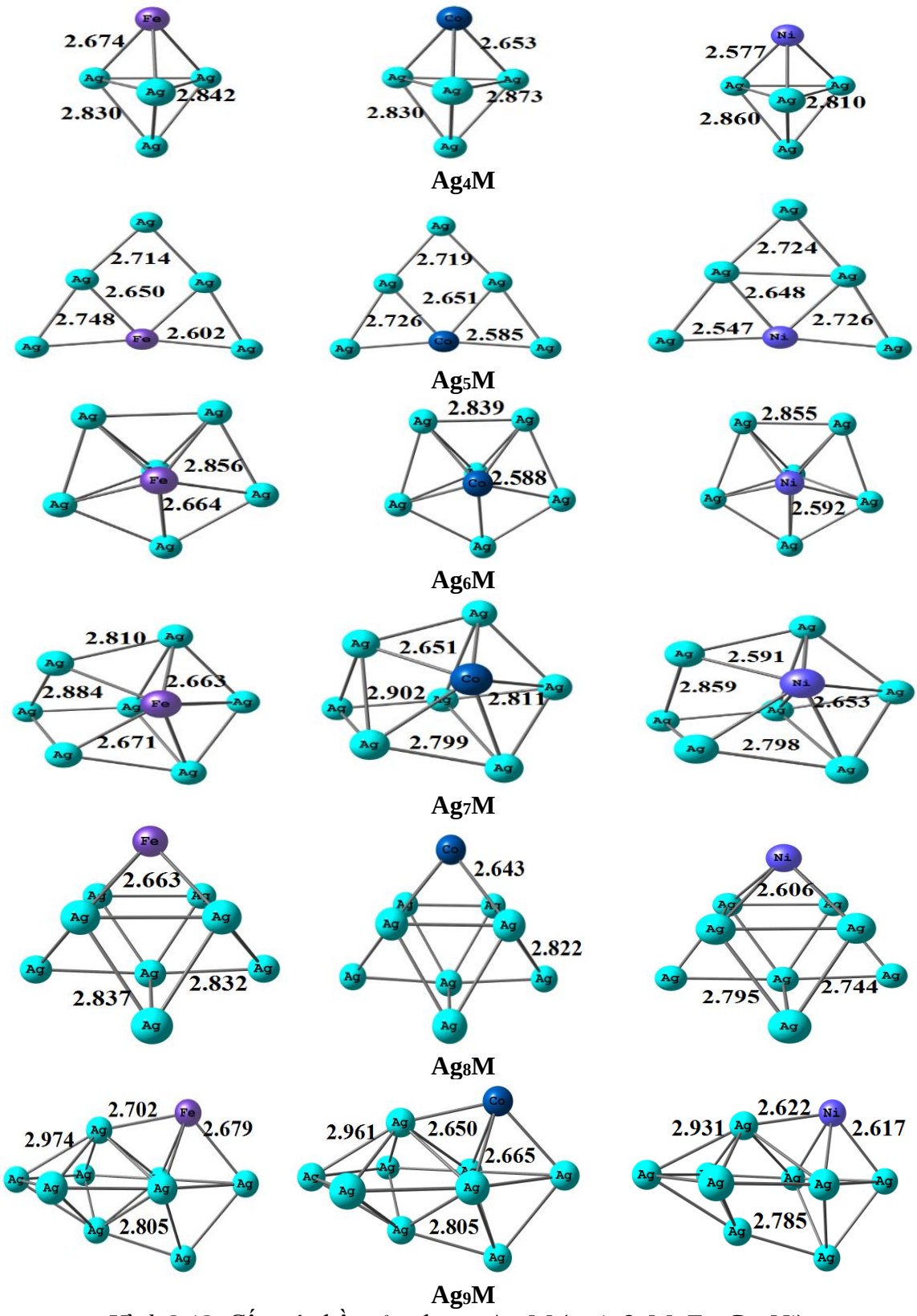
3.1.2. Cấu trúc và tính chất electron của cluster Ag_nM(n=1–9, M=Fe, Co, Ni)

Cấu trúc trúc bền và tính chất electron của cluster Ag_nM (n=1-9, M=Fe, Co, Ni) được xác định bằng phương pháp phiếm hàm mật độ BP86 cùng bộ hàm cơ sở LANL2DZ. Đây là một trong những phương pháp đáng tin cậy trong nghiên cứu lý thuyết về cluster kim loại và lưỡng kim loại, đã được xác nhận thông qua những kết quả của cluster bạc. Cấu trúc bền được xác định bằng cách, xuất phát từ cấu trúc bền của cluster bạc pha tạp thêm một nguyên tử của nguyên tố M (M= Fe, Co, Ni) đi tối ưu hóa các dạng đồng phân có thể có. Với mỗi dạng hình học xác định độ bội spin phù hợp cho năng lượng thấp nhất. Một cấu trúc thu được tương ứng không có giá trị tần số ảo ở trạng thái spin có năng lượng thấp nhất. Cuối cùng, so sánh các cấu trúc tìm ra được cấu trúc bền của mỗi cluster là dạng có năng lượng thấp nhất, tính đối xứng cao. Các tham số về cấu trúc, năng lượng và một số tính chất electron được xác định trên dạng bền tương ứng.

3.1.2.1 Cấu trúc của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Fe, Co, Ni)

Khảo sát cấu trúc cluster thu được nhiều dạng hình học của các cluster Ag_nM (n=1–9, M= Fe, Co, Ni), mỗi cấu trúc đều khảo sát các trạng thái spin tương ứng giá trị năng lượng thấp nhất. Trong các đồng phân thu được, cấu trúc có năng lượng thấp nhất là dạng bền của các cluster lưỡng kim loại Ag_nM (được biểu diễn ở hình 3.12). Từ cấu trúc bền, ta xác định các thông số về nhóm điểm đối xứng, số lượng tử spin, năng lượng E_{gap}, năng lượng liên kết trung bình cũng như điện tích trên nguyên tử M của chúng. Kết quả được trình bày ở bảng 3.5.





Hình 3.12: Cấu trúc bền của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Fe, Co, Ni)

Cluster AgM có cấu trúc ở dạng $C_{\infty v}$, độ bội spin tương ứng với các nguyên tử M= Fe, Co, Ni lần lượt là 4, 3 và 2 hay cluster còn 3, 2 và 1 electron độc thân, điều này hoàn toàn phù hợp với quy tắc VSEPR. Dạng bền nhất của cluster Ag_2M có cấu trúc phẳng dạng C_{2v} và độ bội spin tương ứng là 5, 4 và 3. Khi chuyển sang cấu trúc của Ag_3M số lượng liên kết tăng dẫn đến có sự kích thích electron từ phân lớp ns lên np của nguyên tử M (M= Fe, Co, Ni) hình thành hai liên kết với hai nguyên tử bạc.

Bảng 3.5: Thông số về nhóm điểm đối xứng (PG), độ bội, năng lượng liên kết trung bình E_b (eV), năng lượng ion hóa thứ nhất I_1 (eV), năng lượng E_{gap} (eV) và điện tích nguyên tử M của cluster Ag_nM (n=1-9, M= Fe, Co, Ni)

Ag_nM	PG	Độ bội	E_b (eV)	I_1 (eV)	E_g (eV)	q_M ($\bar{e}$)
AgFe	$C_{\infty v}$	Quartet	0,680	6,889	2,31	0,142
Ag_2Fe	C_{2v}	Quintet	1,021	6,945	2,62	0,171
Ag_3Fe	C_{2v}	Sextet	1,111	6,355	2,67	0,111
Ag_4Fe	C_{3v}	Triplet	1,159	6,109	1,97	0,181
Ag_5Fe	C_{2v}	Quartet	1,407	7,085	2,96	–0,146
Ag_6Fe	C_{5v}	Triplet	1,465	6,729	1,42	–0,693
Ag_7Fe	C_s	Quartet	1,532	6,018	2,01	–0,334
Ag_8Fe	C_s	Triplet	1,478	5,628	2,25	0,188
Ag_9Fe	C_s	Quartet	1,550	6,183	1,47	0,286
AgCo	$C_{\infty v}$	Triplet	0,895	8,029	3,08	0,087
Ag_2Co	C_{2v}	Quartet	1,023	6,907	2,56	–0,013
Ag_3Co	C_{2v}	Quintet	1,109	6,289	2,26	–0,035
Ag_4Co	C_{3v}	Doublet	1,176	6,696	1,60	0,047
Ag_5Co	C_{2v}	Triplet	1,463	7,062	2,98	–0,151
Ag_6Co	C_{5v}	Doublet	1,499	6,578	2,37	–0,725
Ag_7Co	C_s	Triplet	1,551	6,418	2,04	–0,386
Ag_8Co	C_s	Doublet	1,527	6,277	2,33	0,019
Ag_9Co	C_s	Triplet	1,565	6,071	1,70	0,269
AgNi	$C_{\infty v}$	Doublet	0,981	7,892	3,10	0,072
Ag_2Ni	C_{2v}	Triplet	0,986	5,965	2,78	0,251
Ag_3Ni	C_{2v}	Doublet	1,262	6,667	1,82	0,017
Ag_4Ni	C_{3v}	Singlet	1,234	6,552	1,49	–0,150
Ag_5Ni	C_{2v}	Doublet	1,491	7,263	2,99	–0,190
Ag_6Ni	C_{5v}	Singlet	1,577	6,585	2,13	–0,869
Ag_7Ni	C_s	Doublet	1,582	6,370	1,91	–0,678
Ag_8Ni	C_s	Singlet	1,550	5,761	1,64	– 0,058
Ag_9Ni	C_s	Doublet	1,584	6,145	1,71	0,215

Đối với phân tử Ag_4M, cấu trúc bền có dạng lưỡng chóp tam giác, M liên kết đồng thời với ba nguyên tử khác. Trong đó liên kết giữa Ag–Ni có độ dài thấp nhất

là 2,571 Å. Cấu trúc bền nhất của cluster Ag_5M có dạng C_{2v}, cấu trúc dạng phẳng tương tự cluster Ag_6. Dạng hình học lưỡng chóp ngũ giác C_{5v} tương ứng là cấu trúc bền của Ag_6M, với độ bội spin tương ứng của M = Fe, Co, Ni là 2, 3, 1. Trong cấu trúc Ag_6M, liên kết Ag–Co có độ dài ngắn nhất với giá trị 2,588 Å. Cluster Ag_7M cho cấu trúc bền dạng C_1, với giá trị spin 3, 4, 2 tương ứng là của M=Co, Fe, Ni, liên kết hình thành giữa Ag–Ni có độ dài bé nhất. Chúng tôi thu được cấu trúc bền dạng C_s với các giá trị spin 2, 3, 1 cho cluster Ag_8M (M=Co, Fe, Ni). Cluster Ag_9M sau khi khảo sát nhiều dạng cấu trúc khác nhau thu được dạng bền tương ứng nhóm điểm C_1, có sự lồng ghép hai lưỡng chóp ngũ giác. Dạng bền của các cluster lưỡng kim loại được phát triển từ cấu trúc bền của cluster Ag_n. Các dạng bền của các Ag_nM tương ứng đều có cấu trúc khá đối xứng. Khoảng cách liên kết M–Ag đạt giá trị nhỏ nhất khi M là Ni giảm dần theo thứ tự từ Fe, Co, Ni.

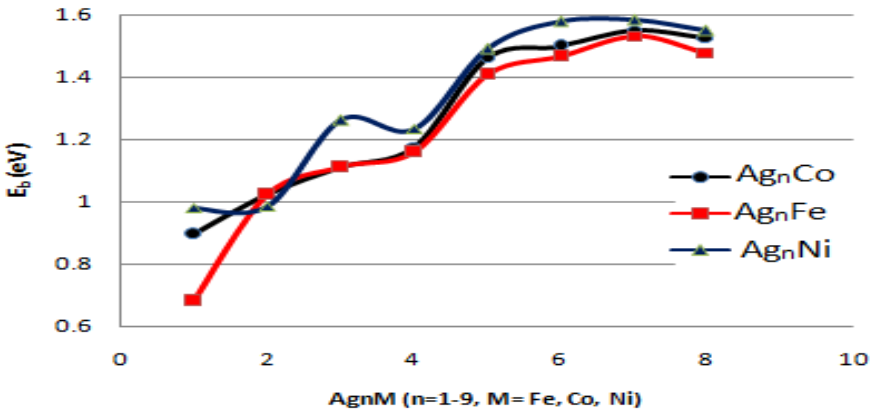
3.1.2.2 Tính chất electron của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Co, Fe, Ni)

a. Năng lượng liên kết và chênh lệch mức năng lượng LUMO-HOMO

Từ các cluster Ag_nM bền đã xác định ở trên ta thu được các thông số (bảng 3.5) về số lượng tử spin,chênh lệch mức năng lượng LUMO-HOMO, điện tích trên nguyên tử M cũng như nhóm điểm đối xứng. Ngoài các thông số cấu trúc thu được, chúng tôi khảo sát các tính chất đặc trưng như: giá trị năng lượng ion hóa thứ nhất (I), năng lượng liên kết trung bình (E_b) .theo biểu thức:

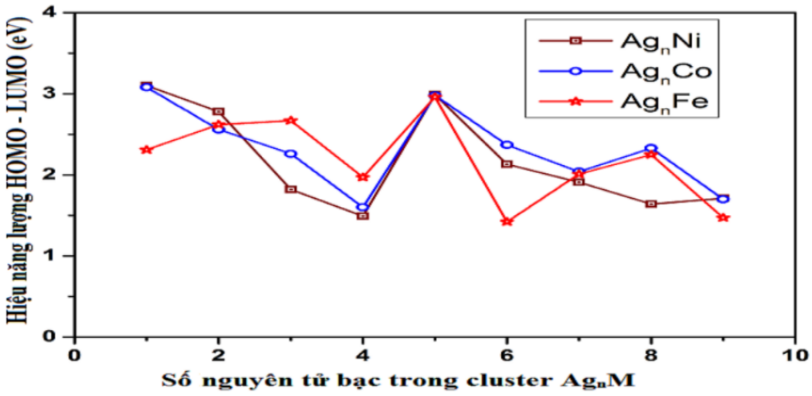
$$I_{AgnM} = E(Ag_nM^+) - E(Ag_nM)$$

$$E_b = (n.E_{Ag} + E_M - E_{AgnM})/(n+1)$$



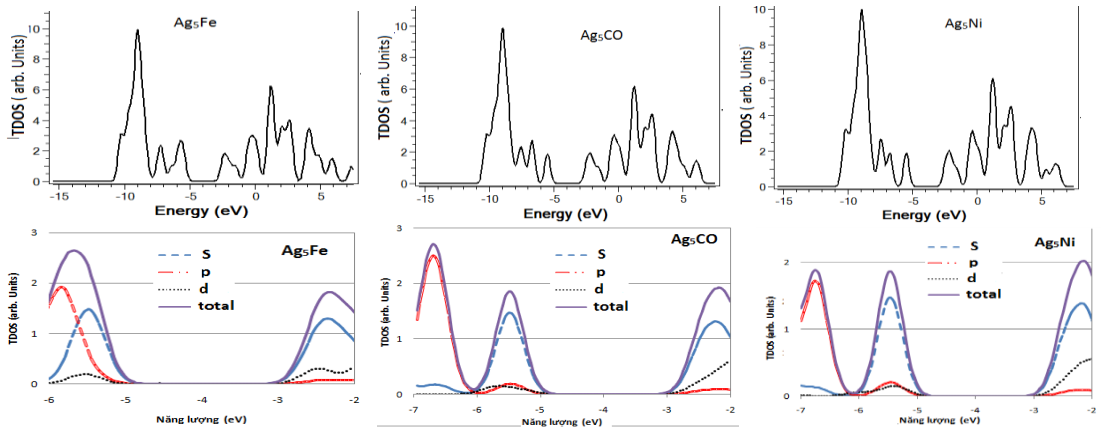
Hình 3.13: Năng lượng E_b (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Fe, Co, Ni)

Xuất phát từ giá trị năng lượng E_b ở bảng 3.5, chúng tôi xây dựng đồ thị biểu diễn sự biến thiên của E_b theo số nguyên tử Ag trong cluster (hình 3.13). Đồ thị cho thấy rằng giá trị năng lượng liên kết trung bình trong các cluster Ag_nM (M=Fe, Co, Ni) tăng dần theo số nguyên tử cluster khi n tăng từ 1 đến 9 ngoại trừ n = 8 có giá trị thấp hơn so với hai cluster bên cạnh. Từ số liệu bảng 3.5 cho thấy các cluster có giá trị năng lượng ion hóa thứ nhất trong khoảng từ 6 đến 8 eV, không khác nhiều so với giá trị của cluster bạc. Kết quả về E_{gap} được biểu thị trong bảng 3.5, giá trị chênh lệch mức năng lượng biến đổi không đều, giá trị cao nhất là cluster AgNi 3,1 eV và thấp nhất là cluster Ag_6Fe 1,4 eV.



Hình 3.14: Năng lượng E_{gap} (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Fe, Co, Ni)

Phân tích mật độ đóng góp của các AO trong HOMO và LUMO của cluster Ag_5M, là cấu trúc có giá trị năng lượng E_{gap} lớn. Kết quả cho thấy sự đóng góp của obitan s và d là lớn nhất.



Hình 3.15: Thành phần các obitan s, p, d tham gia vào HOMO và LUMO của cluster Ag_5M (M=Fe, Co, Ni)

b. Tính chất từ của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Co, Fe, Ni)

Cluster kim loại chuyển tiếp là một vật liệu mới đầy tiềm năng thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu từ các nhà khoa học nghiên cứu về cả lý thuyết và thực nghiệm. Tính chất từ cũng không nằm ngoài xu thế đó, đây là một tính chất đặc trưng quan trọng của cluster kim loại chuyển tiếp. Những ứng dụng mang tính đột phá trong trong vật liệu và y tế như: nghiên cứu về sự vận chuyển thuốc chữa bệnh ung thư bằng việc sử dụng tính chất từ của các cluster vàng, hay thế hệ con chíp siêu vi với bộ nhớ lên tới TB và rất nhiều ứng dụng khác nhau đã đánh dấu bước ngoặt lớn cho sự phát triển khoa học công nghệ. Vì vậy, nghiên cứu về tính chất từ là một trong những đặc trưng của cluster kim loại, cho phép đánh giá sơ bộ phục vụ cho những nghiên cứu sâu hơn và gần thực tiễn hơn. Nhiều công trình nghiên cứu khác nhau đã chỉ ra tính chất từ đặc trưng của các nguyên tố 3d thuộc nhóm B chu kì 4. Do đó, việc lựa chọn một số nguyên tố điển hình nhất như Co, Fe, Ni pha tạp vào các cluster bạc nhằm tăng cường tính chất từ của cluster Ag_n và khảo sát sự biến đổi khi thay thế một nguyên tử bạc bằng các nguyên tố này. Sử dụng các cấu trúc bền đã thu được ở trên để xem xét tính chất từ cho toàn bộ cluster Ag_nM và xét cụ thể giá trị momen từ spin địa phương trên từng nguyên tử và trên từng AO. Bằng việc sử dụng các tính toán trên phần mềm $Dmol^3$ [26] thu được các kết quả về momen từ spin địa phương trên obital, nguyên tử cũng như tổng momen từ spin của cluster Ag_nM. Kết quả cụ thể được trình bày ở bảng 3.6.

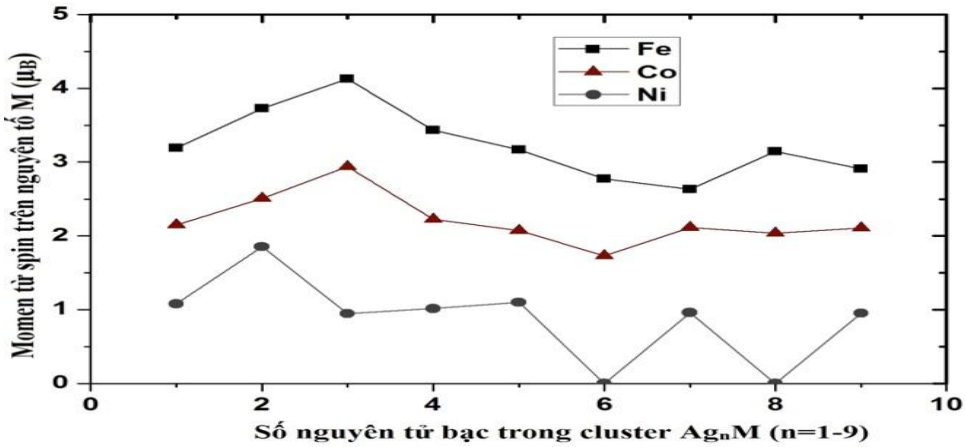
Kết quả tính toán giá trị momen từ spin cho thấy, cấu trúc Ag_3Fe có giá trị tổng momen từ spin lớn nhất $6\mu_B$. Cluster AgM và Ag_2M (M=Fe, Co, Ni) có cấu trúc phân tử phẳng tương ứng với giá trị tổng momen từ spin là 3, 2, 1 μ_B và 4, 3, 2 μ_B. Điều này hoàn toàn phù hợp với thuyết liên kết hóa trị. Ngoài ra, một số cluster như Ag_6Ni và Ag_8Ni không thể hiện tính chất này khi không còn electron độc thân trong cluster. Từ các giá trị momen từ spin trên nguyên tố M của cluster Ag_nM thu được, xây dựng đồ thị biểu diễn sự biến thiên momen từ spin (hình 3.16). Kết quả khi pha tạp các nguyên tố vào cluster Ag_n thì giá trị momen từ spin của chúng được tăng cường theo chiều từ Fe, Co, Ni.

Bảng 3.6: Momen từ spin tổng, momen từ spin và điện tích trên nguyên tử M và trên AO (n-1)d, ns, np của M trong cluster AgnM (n= 1–9, M= Co, Fe, Ni)

Ag_nM	μ_{tot}	μ_M	(n–1)d		ns		np	
			Q	μ_{spin}	q	μ_{spin}	q	μ_{spin}
AgFe	3	3,190	6,843	2,862	1,040	0,327	0,038	0,001
Ag_2Fe	4	3,730	6,483	3,468	1,031	0,197	0,192	0,068
Ag_3Fe	5	4,128	6,461	3,484	1,084	0,532	0,233	0,115
Ag_4Fe	2	3,431	6,623	3,229	0,131	–0,014	1,184	0,218
Ag_5Fe	4	3,167	6,761	2,992	0,782	0,141	0,215	0,037
Ag_6Fe	2	2,770	6,741	2,898	0,696	–0,158	0,309	0,032
Ag_7Fe	3	2,629	6,820	2,725	0,667	–0,109	0,277	0,015
Ag_8Fe	2	3,143	6,779	2,984	0,915	0,147	0,171	0,014
Ag_9Fe	3	2,907	6,825	2,789	0,860	0,138	0,163	–0,018
AgCo	2	2,149	7,950	1,934	0,987	0,.218	0,042	–0,001
Ag_2Co	3	2,506	7,585	2,366	1,088	0,071	0,182	0,070
Ag_3Co	4	2,936	7,608	2,327	1,069	0,505	0,233	0,106
Ag_4Co	1	2,223	7,702	2,128	1,193	0,125	0,143	–0,029
Ag_5Co	2	2,072	7,848	1,938	0,818	0,115	0,232	0,021
Ag_6Co	1	1,728	7,852	1,837	0,669	–0,116	0,350	0,009
Ag_7Co	2	2,113	7,766	1,994	0,867	0,085	0,300	0,037
Ag_8Co	1	2,036	7,849	1,941	0,949	0,095	0,185	0,002
Ag_9Co	2	2,109	7,827	1,998	0,906	0,086	0,216	0,026
AgNi	1	1,079	8,790	1,112	1,179	–0,031	0,036	–0,001
Ag_2Ni	2	1,853	8,671	1,206	1,236	0,622	0,106	0,025
Ag_3Ni	1	0,946	8,871	0,984	0,784	–0,056	0,171	0,018
Ag_4Ni	0	1,015	8,789	0,963	1,153	0,068	0,113	–0,015
Ag_5Ni	1	1,099	8,736	1,044	0,900	0,050	0,204	0,006
Ag_6Ni	0	0,000	9,007	0,000	0,539	0,000	0,265	0,000
Ag_7Ni	1	0,960	8,797	0,850	0,809	0,095	0,273	0,016
Ag_8Ni	0	0,000	9,075	0,000	0,750	0,000	0,282	0,000
Ag_9Ni	1	0,952	8,857	0,897	0,908	0,040	0,168	0,015

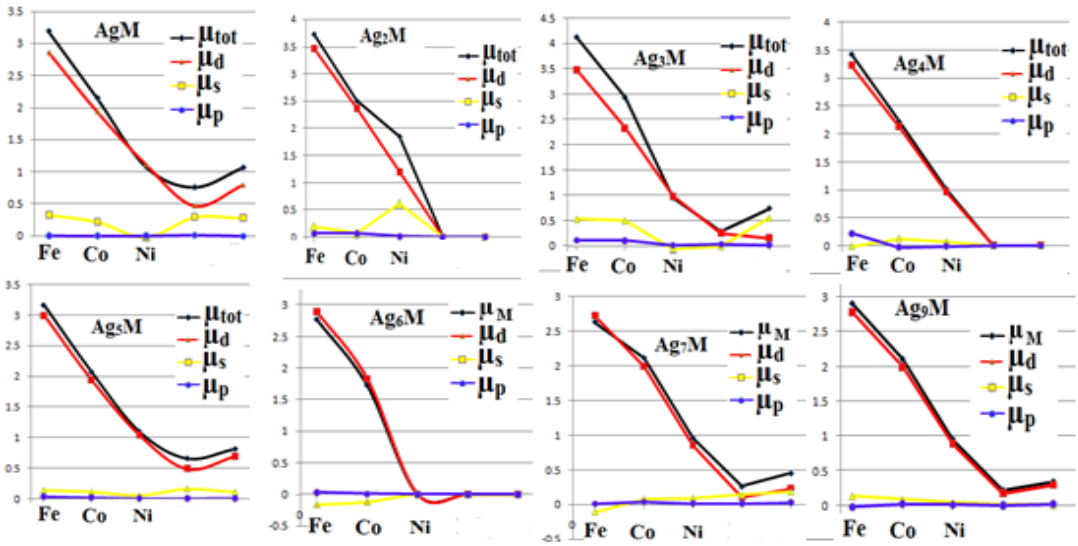
Đồ thị cho thấy, momen từ spin trên nguyên tố Fe trong cluster Ag_nM có giá trị lớn nhất. Đối với các cluster có cùng số nguyên tử bạc thì thứ tự độ lớn momen từ spin của M là Fe, Co, Ni. Với cluster Ag_3M, momen từ spin của nguyên tử Fe có giá trị lớn nhất là 4,218 μ_B. Cho thấy từ tính chủ yếu tập trung trên nguyên tử M trong mỗi cluster. Để biết chi tiết hơn ta xét các obital của các phân lớp bên ngoài (n–1)d, ns, np của kim loại M (bảng 3.6). Từ giá trị tính toán thu được ta xây dựng đường biểu thị thành phần momen từ spin địa phương trên từng obitan trong nguyên tử M (

hình 3.17). Từ đồ thị ta có thể đánh giá sự đóng góp của các obitan vào giá trị monen từ của nguyên tố M.



Hình 3.16: Đồ thị biến thiên momen từ spin của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Fe, Co, Ni)

Số liệu thu được ở bảng 3.6 chỉ ra rằng phân lớp (n–1)d có giá trị momen từ spin là lớn nhất, phân lớp ns đóng góp một phần còn np thì hầu như không đáng kể. Điều này hoàn toàn phù hợp với đặc điểm vỏ e của các nguyên tố M do phân lớp (n–1)d chứa nhiều electron cũng như số lượng electron độc thân lớn. Do đó giá trị momen từ spin của nguyên tố M cũng như cluster Ag_nM được quyết định bởi phân lớp (n-1)d này.



Hình 3.17: Giá trị momen từ spin trên obitan s, p, d của nguyên tử M trong cluster Ag_nM (n=1-9, M=Fe, Co, Ni)

Những tính toán về cấu trúc và tính chất electron của các cluster lưỡng kim loại Ag_nM (M=Fe, Co, Ni) hình thành từ việc pha tạp một nguyên tử nguyên tố Fe, Co, Ni vào cluster bạc được thực hiên bằng phương pháp BP86/LANL2DZ. Kết quả thu được từ nghiên cứu trên cho biết giá trị E_b lớn nhất khi pha tạp thêm nguyên tố Ni, hay kim loại này làm tăng độ bền của cluster, trừ Ag_2Ni có giá trị thấp hơn các cluster khác. Một thông số quan trọng để đánh giá khả năng ứng dụng của cluster lưỡng kim loại Ag_nM này là giá trị momen từ spin. Khi pha tạp các nguyên tố Fe, Co, Ni từ tính của cluster bạc được tăng lên đặc biệt là với nguyên tố Fe. Sự phân tích giá trị cụ thể cho từng nguyên tố và obitan của M cho biết, momen từ chủ yếu được quyết định bởi nguyên tử M và obitan (n-1)d của M. Trong đó, cluster Ag_3Fe có giá trị momen từ lớn nhất.

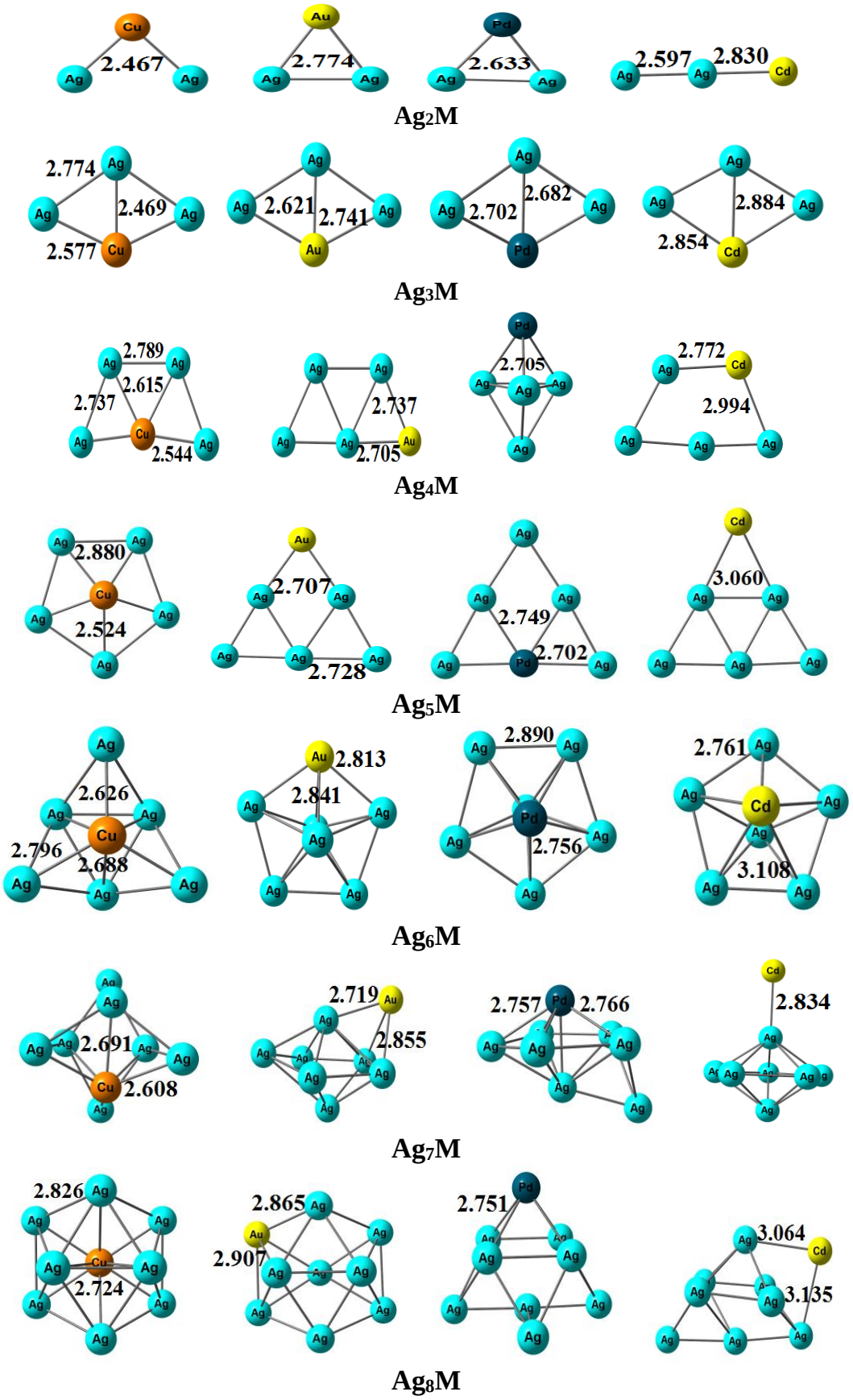
3.1.3. Cấu trúc và tính chất electron của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Cu, Au, Pd, Cd)

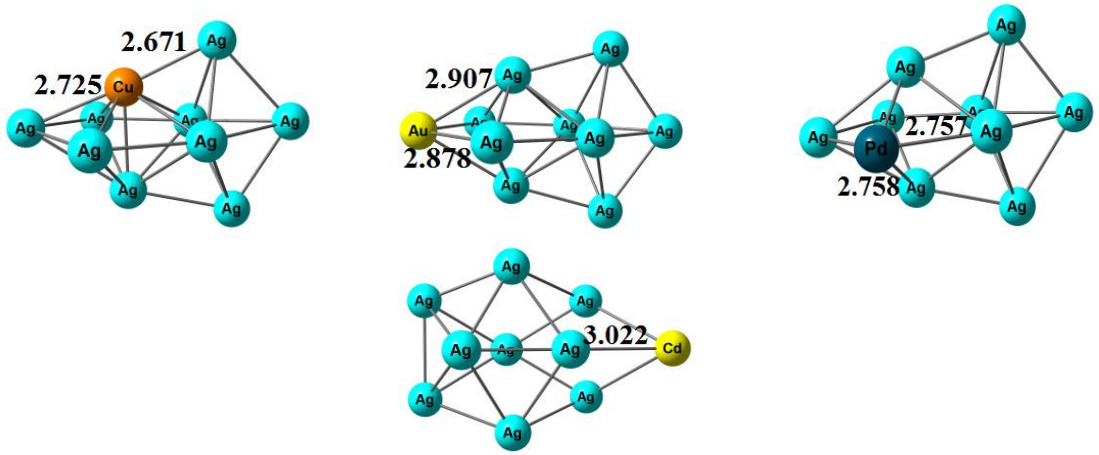
Xuất phát từ các cấu trúc bền của các cluster bạc, pha tạp thêm một nguyên tử nguyên tố M (M=Cu, Au, Pd, Cd) thu được các dạng đồng phân. Từ đây, ta đi tối ưu hóa các đồng phân ở các trạng thái spin khác nhau. Cấu trúc bền là cấu trúc có năng lượng thấp nhất, thường có tính đối xứng cao. Các tham số về cấu trúc và tính chất electron được xác định trên cấu trúc bền. Tính toán về cấu trúc và tính chất của cluster này được thực hiện bằng phương pháp phiếm hàm mật độ BP86 cùng bộ hàm cơ sở LANL2DZ.

3.1.3.1. Cấu trúc của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Cu, Au, Pd, Cd)

Khảo sát cấu trúc bền của cluster được tiến hành trên hai phương diện: thứ nhất về các dạng đồng phân có thể tồn tại, thứ hai về các trạng thái spin khác nhau. Chúng tôi đã xác định được nhiều dạng hình học của cluster Ag_nM (n=1–9, M= Au, Cu, Pd, Cd). Trong các đồng phân thu được, cấu trúc có năng lượng thấp nhất và có tính đối xứng cao tương ứng là dạng bền của các cluster lưỡng kim loại Ag_nM (được biểu diễn ở hình 3.18).

AgM


Cu
2.467
Ag
Au
2.774
Pd
2.633
2.597
2.830
Cd
Ag2M
2.774
2.469
2.577
2.621
2.741
2.682
2.702
2.884
2.854
Ag3M
2.789
2.615
2.737
2.544
2.705
2.772
2.994
Ag4M
2.880
2.524
2.707
2.728
2.749
2.702
3.060
Ag5M
2.626
2.796
2.688
2.813
2.841
2.890
2.756
2.761
3.108
Ag6M
2.691
2.608
2.719
2.855
2.757
2.766
2.834
Ag7M
2.826
2.724
2.865
2.907
2.751
3.064
3.135
Ag8M



Ag_9M

Hình 3.18: Cấu trúc bền của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Cu, Au, Pd, Cd)

Cluster AgM có cấu trúc ở dạng $C_{\infty v}$. Khi một nguyên tử kim loại chuyển tiếp thay thế một nguyên tử bạc trong cluster Ag_2, ta thấy khoảng cách liên kết Ag–M thay đổi tùy thuộc vào bán kính của nguyên tử M và tính chất của chúng. Với nguyên tố trong cùng phân nhóm Cu và Au, khoảng cách liên kết giảm đáng kể khi M=Cu với giá trị độ dài liên kết là 2,401 Å, đối với vàng thì không thay đổi nhiều. Nhưng với nguyên tố cùng chu kì Pd và Cd độ dài liên kết tăng lên tương ứng là 2,582 và 2,805 Å. Dạng bền nhất của cluster Ag_2M có cấu trúc tam giác đều dạng C_{2v} đối với M=Cu, Au và Pd. Đối với cluster Ag_2Cd thì cấu trúc bền nhất có dạng thẳng. Xét cluster Ag_3M số lượng liên kết tăng dẫn đến có sự kích thích electron của nguyên tử M (M= Cu, Au, Pd, Cd). Trong cluster Ag_3M, M hình thành liên kết với ba nguyên tử bạc cho cấu trúc phẳng dạng hình bình hành.

Đối với phân tử Ag_4M, cấu trúc bền có dạng lưỡng chóp tam giác đối với nguyên tử Pd, khi M=Cu, Au, Cd thì cluster có dạng phẳng. Trong đó liên kết giữa Ag–Cd có độ dài ngắn nhất là 2,994 Å. Cấu trúc bền nhất của cluster Ag_5M (M=Au, Pd và Cd) có dạng C_{2v}, cấu trúc phẳng tương tự cluster Ag_6. Riêng cluster Ag_5Cu có dạng C_{5v}. Dạng lưỡng chóp ngũ giác với nhóm điểm đối xứng C_{5v} là dạng hình học bền đối với cluster Ag_6M (M=Pd, Cd, Au), trong khi Ag_6Au lại bền ở dạng C_{2V}, đối với M=Cu thì cấu trúc cluster có dạng C_{3v}. Trong cấu trúc Ag_6M, liên kết Ag–Cu có độ dài ngắn nhất với giá trị 2,626 Å.

Khi số lượng nguyên tử trong cluster tăng lên, sự biến đổi về cấu trúc xảy ra phức tạp hơn. Cluster Ag_7M chỉ duy nhất M=Cu với dạng hình học C_{3v} được hình thành từ việc

thay thế một nguyên tử Ag bằng Cu có cấu trúc tương tự Ag_8 , với M=Au, Pd cấu trúc có nhóm điểm đối xứng C_S. Nguyên tử Cd hình thành một liên kết duy nhất với một nguyên tử bạc của cluster Ag_7, hình thành cluster Ag_7Cd có dạng C_{5v} với độ dài liên kết hình thành giữa Ag–Cd có giá trị lớn nhất trong Ag–M. Chúng tôi thu được cấu trúc bền dạng C_s cho cluster Ag_8M (M=Pd, Cd) dạng C_1 đối với Au và C_{2v} với Cu. Cluster Ag_9M sau khi khảo sát nhiều dạng cấu trúc khác nhau thu được dạng bền tương ứng nhóm điểm C_S, có sự lồng ghép hai lưỡng chóp ngũ giác.

3.1.3.2. Tính chất electron của các cluster Ag_nM (n=1–9, M=Cu, Au, Pd, Cd)

a. Năng lượng liên kết và năng lượng ion hóa

Từ cấu trúc bền của cluster Ag_nM đã xác định ở trên ta thu được các thông số về nhóm điểm đối xứng, số lượng tử spin và đi tính toán một số thông số đặc trưng như năng lượng liên kết Ag–M, năng lượng liên kết trung bình, năng lượng ion hóa thứ nhất, giá trị năng lượng HOMO, LUMO và năng lượng E_{gap}. Các kết quả tính toán được trình bày ở bảng 3.7.

Kết quả tính toán cho thấy cấu trúc Ag_nM đều được phát triển từ cấu trúc bền của cluster Ag_n, dạng bền của các Ag_nM tương ứng có cấu trúc khá đối xứng với độ bội spin tương ứng có giá trị 1 và 2 điều này hoàn toàn phù hợp với cấu hình nguyên tử các nguyên tố với lớp (n–1)d bão hòa, khi hình thành các liên kết trong cluster việc kích thích electron sẽ tạo nên các trạng thái spin tương ứng. Tính chất đặc trưng của các cluster kim loại Ag_nM được khảo sát để đánh giá về độ bền của các cluster như: giá trị năng lượng ion hóa thứ nhất (I), năng lượng liên kết trung bình (E_b) .theo biểu thức:

$$E_b = (n.E_{Ag} + E_M - E_{AgnM})/(n+1)$$

$$E_{Ag-M} = (E_{Agn} + E_M - E_{AgnM})/(n+1)$$

$$I_{AgnM} = E(Ag_nM^+) - E(Ag_nM)$$

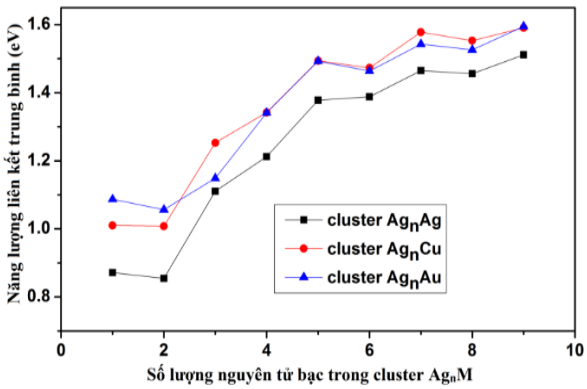
Xuất phát từ giá trị năng lượng E_b ở bảng 3.7, chúng tôi xây dựng đồ thị biểu diễn sự biến thiên của E_b theo số nguyên tử Ag trong cluster (hình 3.19 và hình 3.20). Đồ thị cho thấy rằng giá trị năng lượng liên kết trung bình trong các cluster Ag_nM (M=Ag, Cu, Au) tăng dần theo số nguyên tử cluster khi n tăng từ 1 đến 9 nhưng với n chẵn sự tăng không nhiều.

Bảng 3. 7: Thông số về (PG) nhóm điểm đối xứng, độ bội spin, năng lượng liên kết E_{Ag-M} (eV), năng lượng liên kết trung bình E_b (eV) và năng lượng ion hóa thứ nhất I_1 (eV) của cluster Ag_nM (n=1-9, M=Cu, Au, Pd, Cd)

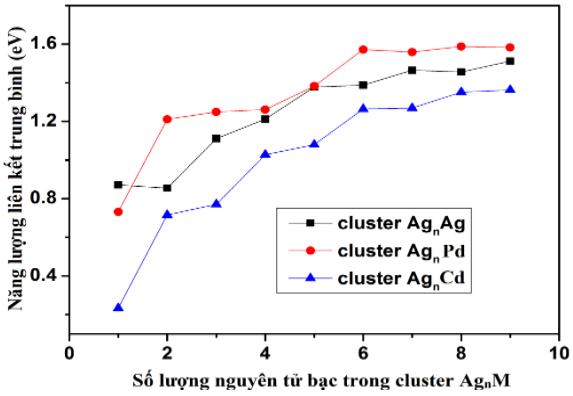
Ag_nM	PG	Độ bội	E_{Ag-M} (eV)	E_b (eV)	I_1 (eV)
AgCu	$C_{\infty v}$	1	2,021	1,010	8,093
Ag_2Cu	C_{2v}	2	1,283	1,008	6,297
Ag_3Cu	C_{2v}	1	2,450	1,253	6,761
Ag_4Cu	C_{3v}	2	2,264	1,342	6,429
Ag_5Cu	C_{2v}	1	2,901	1,494	7,143
Ag_6Cu	C_{5v}	2	2,045	1,473	6,205
Ag_7Cu	C_1	1	2,907	1,578	7,073
Ag_8Cu	C_s	2	2,257	1,553	5,462
Ag_9Cu	C_1	1	2,808	1,591	6,051
AgAu	$C_{\infty v}$	1	2,174	1,087	8,928
Ag_2Au	C_{2v}	2	1,424	1,056	6,651
Ag_3Au	C_{2v}	1	2,033	1,149	6,739
Ag_4Au	C_{3v}	2	2,261	1,341	6,690
Ag_5Au	C_{2v}	1	2,895	1,493	7,487
Ag_6Au	C_{5v}	2	1,979	1,464	6,202
Ag_7Au	C_1	1	2,630	1,543	6,700
Ag_8Au	C_s	2	2,010	1,526	5,871
Ag_9Au	C_1	1	2,848	1,595	6,459
AgPd	$C_{\infty v}$	1	1,462	0,731	7,791
Ag_2Pd	C_{2v}	2	1,891	1,211	7,470
Ag_3Pd	C_{2v}	1	2,433	1,249	6,586
Ag_4Pd	C_{3v}	2	1,861	1,261	6,366
Ag_5Pd	C_{2v}	1	2,234	1,383	7,046
Ag_6Pd	C_{5v}	2	2,738	1,572	6,750
Ag_7Pd	C_1	1	2,756	1,559	6,130
Ag_8Pd	C_s	2	2,567	1,588	6,488
Ag_9Pd	C_1	1	2,725	1,583	6,014
AgCd	$C_{\infty v}$	1	0,466	0,233	6,578
Ag_2Cd	C_{2v}	2	0,404	0,715	7,151
Ag_3Cd	C_{2v}	1	0,522	0,771	6,764
Ag_4Cd	C_{3v}	2	0,697	1,028	6,675
Ag_5Cd	C_{2v}	1	0,417	1,080	5,710
Ag_6Cd	C_{5v}	2	0,581	1,264	6,800
Ag_7Cd	C_1	1	0,437	1,269	5,623
Ag_8Cd	C_s	2	0,447	1,352	6,495
Ag_9Cd	C_1	1	0,522	1,363	5,629

Khi so sánh kết quả của M=Cu, Au với các cluster Ag_n ban đầu ta thấy quy luật biến đổi tương tự nhau. Điều này có thể được giải thích do sự tương tự nhau của lớp vỏ electron,sự pha tạp M=Cu, Au làm gia tăng độ bền của các cluster. Khi xét cho hai nguyên

tố cùng chu kì Pd và Cd, ta nhận thấy nguyên tử Cd tạo liên kết yếu với nguyên tử bạc do bán kính lớn, năng lượng liên kết trung bình có giá trị trong khoảng 0,233 eV đến 1,363 eV thấp nhất so với các nguyên tố khác.

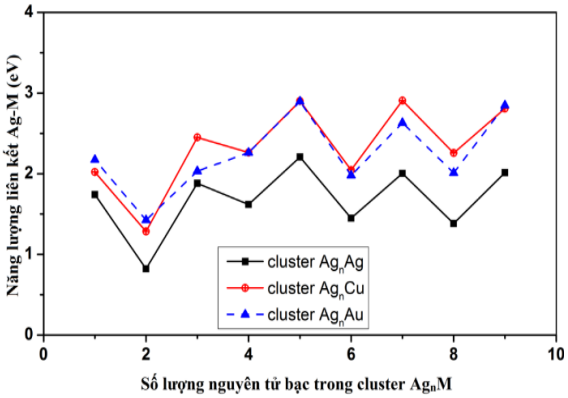


Hình 3.19: Năng lượng E_b (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M= Ag, Cu, Au)

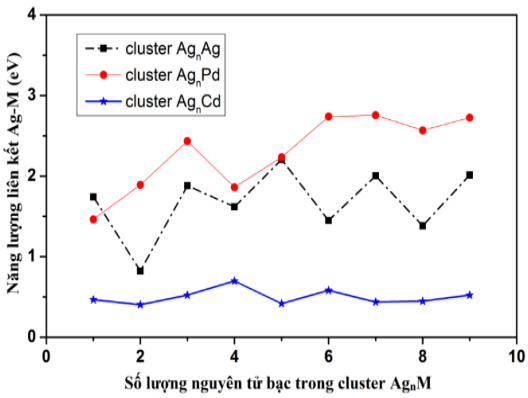


Hình 3.20: Năng lượng E_b (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M= Ag, Pd, Cd)

Một thông số đánh giá về sự ảnh hưởng khi pha tạp một nguyên tử của nguyên tố khác lên cluster bạc là thông số về năng lượng liên kết Ag–M, là sựchênh lệch mức năng lượng giữa các cluster Ag_nM và cluster Ag_n cùng với nguyên tử M. Từ kết quả tính toán trong bảng 3.7, đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa năng lượng liên kết Ag–M và số nguyên tử bạc trong các cluster Ag_nM được xây dựng trong hình 3.21 và 3.22. Quy luật biến đổi của năng lượng liên kết Ag–M tương tự năng lượng liên kết trung bình. Các giá trị $E_{Ag–M}$ thường biến đổi theo tính chẵn lẻ của số nguyên tử trong cluster Ag_nM. Khi pha tạp các nguyên tố Cu, Au, Pd năng lượng liên kết Ag–M trong Ag_nM lớn hơn so với liên kết Ag–Ag trong cluster Ag_{n+1}.

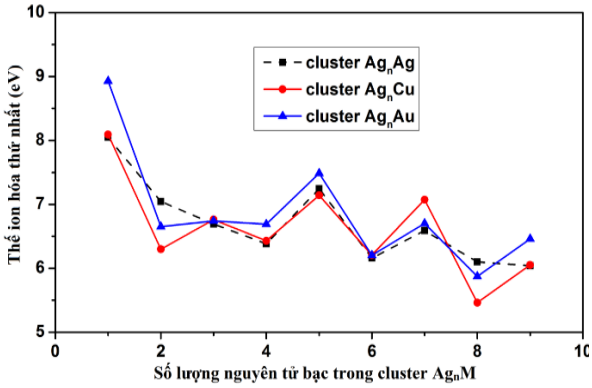


Hình 3.21: Năng lượng $E_{Ag–M}$ (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M= Ag, Cu, Au)

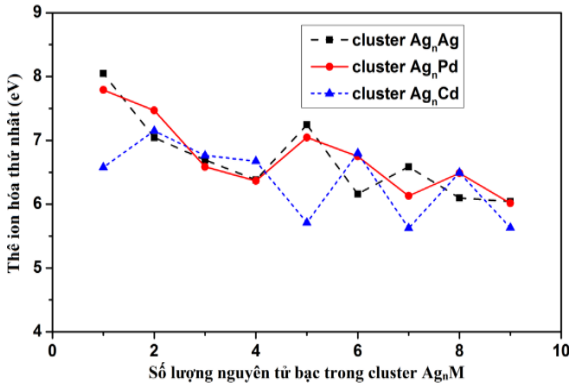


Hình 3.22: Năng lượng $E_{Ag–M}$ (eV) của cluster Ag_nM với (n=1–9, M= Ag, Pd, Cd)

Đồ thị biểu thị sự biến thiên của năng lượng ion hóa thứ nhất (hình 3.23 và hình 3.24) được xây dựng từ các số liệu I_1 thu được. Đồ thị cho thấy các cluster có giá trị năng lượng ion hóa thứ nhất trong khoảng từ 5 đến 9 eV.



Hình 3.23: Năng lượng I_1 (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Ag, Cu, Au)



Hình 3.24: Năng lượng I_1 (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Ag, Pd, Cd)

b. Tính chất quang của các cluster Ag_nM (n=1–9, M=Cu, Au, Pd, Cd)

Vật liệu nano được quan tâm nghiên cứu bởi tính chất lý hóa riêng biệt với khả năng ứng dụng lớn trong việc chế tạo linh kiện quang điện tử, trong kỹ thuật chiếu sáng với hiệu suất phát quang cao, trong đánh dấu huỳnh quang y–sinh,… Ở trạng thái cơ bản, vùng HOMO có các electron được điền đầy trong khi vùng LUMO không có electron. Khi có tác nhân kích thích chẳng hạn như ánh sáng, nhiệt độ… các electron ở vùng HOMO nhận năng lượng chuyển sang trạng thái kích thích, nếu năng lượng đủ lớn, chúng có thể nhảy lên vùng LUMO, quá trình này cũng giống như quá trình electron từ vùng hóa trị nhảy lên vùng dẫn khi electron được kích thích trong vật liệu bán dẫn rắn. Ở nhiệt độ cao, các electron từ HOMO nhảy lên LUMO nhờ năng lượng chuyển động nhiệt của các electron. Trong trường hợp kích thích bằng ánh sáng, các electron hấp thụ photon để thu nhận đủ năng lượng và nhảy lên vùng LUMO. Như vậy, sẽ tồn tại sự xen phủ giữa các đám mây electron giữa hai vùng HOMO và LUMO tạo nên tính bán dẫn của các cluster kim loại chuyển tiếp.

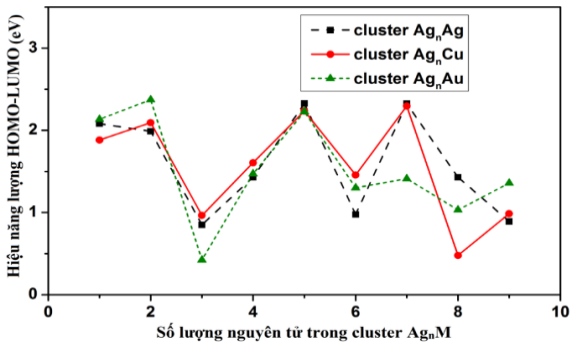
Vì vậy, nghiên cứu về năng lượng HOMO, LUMO và chênh lệch giữa mức năng lượng LUMO- HOMO (E_{gap}) của các cluster là yếu tố quan trọng trong việc xét khả năng ứng dụng tính chất quang. Kết quả tính toán được trình bày ở bảng 3.8 cho

thấy chênh lệch mức năng lượng giữa LUMO – HOMO biến đổi không đều, giá trị cao nhất là cluster AgCd với 2,4 eV và thấp nhất là cluster Ag_3Au với 0,4 eV.

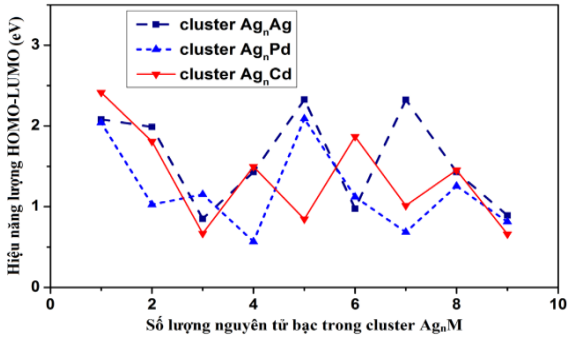
Bảng 3.8: Thông số về nhóm điểm đối xứng (PG), độ bội spin, năng lượng E_{HOMO}, E_{LUMO} (eV) và E_{gap} (eV) của cluster Ag_nM (n=1-9, M=Cu, Au, Pd, Cd)

Ag_nM	PG	Độ bội	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
AgCu	$C_{\infty v}$	Singlet	–3,031	–4,914	1,883
Ag_2Cu	C_{2v}	Doublet	–3,546	–5,639	2,093
Ag_3Cu	C_{2v}	Singlet	–3,579	–4,542	0,964
Ag_4Cu	C_{3v}	Doublet	–2,791	–4,397	1,606
Ag_5Cu	C_{2v}	Singlet	–2,868	–5,104	2,236
Ag_6Cu	C_{5v}	Doublet	–2,833	–4,289	1,456
Ag_7Cu	C_1	Singlet	–2,839	–5,136	2,296
Ag_8Cu	C_s	Doublet	–3,262	–3,740	0,478
Ag_9Cu	C_1	Singlet	–3,328	–4,314	0,986
AgAu	$C_{\infty v}$	Doublet	–3,773	–5,907	2,134
Ag_2Au	C_{2v}	Singlet	–3,862	–6,235	2,373
Ag_3Au	C_{2v}	Doublet	–4,154	–4,576	0,422
Ag_4Au	C_{3v}	Singlet	–3,189	–4,661	1,472
Ag_5Au	C_{2v}	Doublet	–3,230	–5,457	2,227
Ag_6Au	C_{5v}	Singlet	–3,909	–5,209	1,300
Ag_7Au	C_1	Doublet	–3,419	–4,830	1,411
Ag_8Au	C_s	Singlet	–3,859	–4,890	1,031
Ag_9Au	C_1	Doublet	–3,339	–4,698	1,358
AgPd	$C_{\infty v}$	Singlet	–2,986	–5,029	2,043
Ag_2Pd	C_{2v}	Doublet	–3,186	–4,212	1,026
Ag_3Pd	C_{2v}	Singlet	–3,265	–4,416	1,152
Ag_4Pd	C_{3v}	Doublet	–3,700	–4,268	0,568
Ag_5Pd	C_{2v}	Singlet	–5,080	–2,991	2,089
Ag_6Pd	C_{5v}	Doublet	–4,705	3,584	1,121
Ag_7Pd	C_1	Singlet	–4,004	–4,689	0,685
Ag_8Pd	C_s	Doublet	–3,357	–4,612	1,255
Ag_9Pd	C_1	Singlet	–4,029	–4,841	0,812
AgCd	$C_{\infty v}$	Doublet	–4,150	–1,737	2,413
Ag_2Cd	C_{2v}	Singlet	–4,827	–3,019	1,808
Ag_3Cd	C_{2v}	Doublet	–4,752	–4,084	0,668
Ag_4Cd	C_{3v}	Singlet	–4,644	–3,148	1,497
Ag_5Cd	C_{2v}	Doublet	–3,897	–3,052	0,845
Ag_6Cd	C_{5v}	Singlet	–4,820	–2,951	1,869
Ag_7Cd	C_1	Doublet	–3,861	–2,848	1,013
Ag_8Cd	C_s	Singlet	–4,721	–3,268	1,453
Ag_9Cd	C_1	Doublet	–3,975	–3,315	0,661

Từ số liệu trong bảng 3.8 ta xây dựng đồ thị biểu diễn sự thay đổi giá trị năng lượng E_{gap} theo số nguyên tử bạc trong cluster Ag_nM trong hình 3.25 và hình 3.26. Khi pha tạp các nguyên tử Cu, Au vào cluster bạc, giá trị E_{gap} của chúng biến đổi theo tính chẵn lẽ của số nguyên tử trong cluster. Giá trị E_{gap} thấp nhất khi pha tạp Cu thuộc về cluster Ag_8Cu với giá trị là 0,5 eV, còn khi pha tạp Au giá trị thấp nhất là 0,4 eV tương ứng cluster Ag_3Au.



Hình 3.25: Năng lượng E_{gap} (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Ag, Cu, Au)



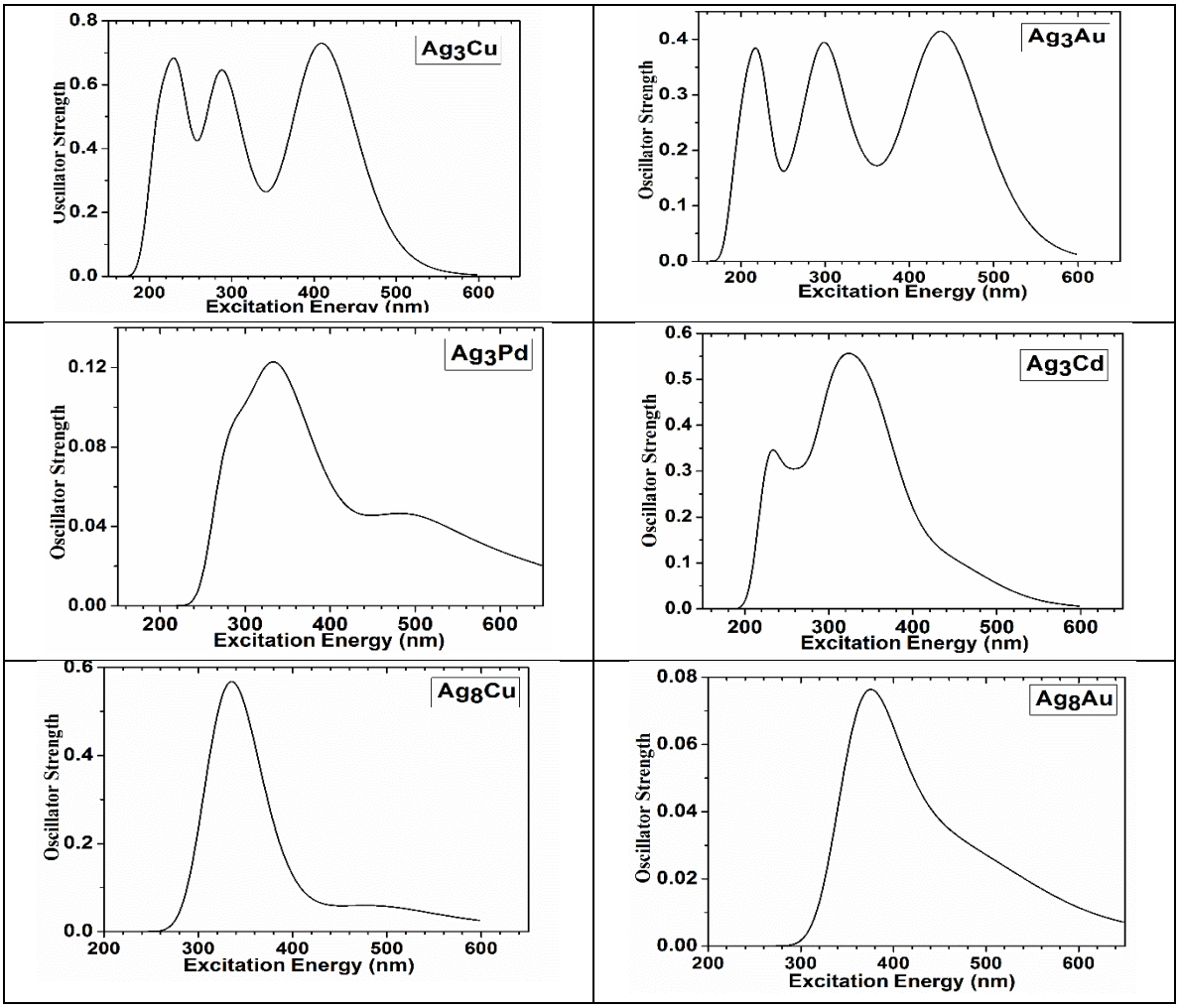
Hình 3.26: Năng lượng E_{gap} (eV) của cluster Ag_nM (n=1–9, M=Ag, Pd, Cd)

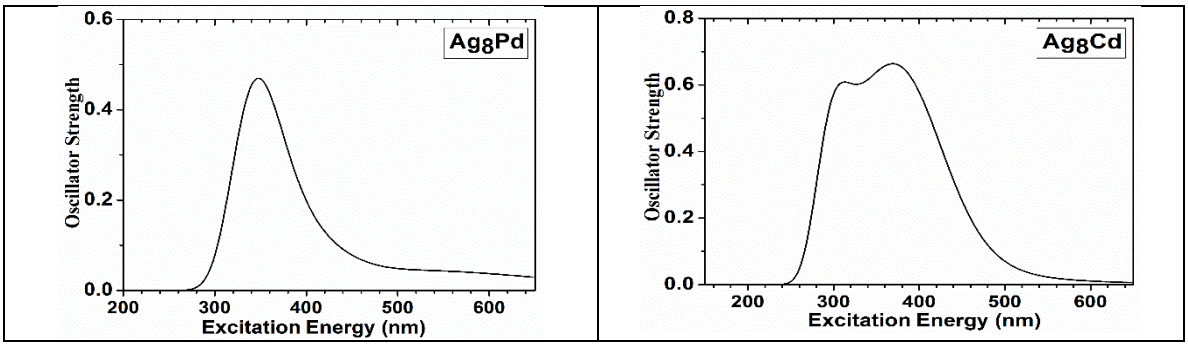
Bảng 3.9: Giá trị chênh lệch mức năng lượng LUMO–HOMO của một số vật liệu bán dẫn phổ biến hiện nay

STT	Một số vật liệu bán dẫn phổ biến	ΔE_{gap} (eV)	Ứng dụng
1	Si	1,11	Làm các mạch tích hợp…
2	GaAs	1,43	Làm chất nền cho các vật liệu bán dẫn III–IV (InGaAs và GaInNAs), được sử dụng trong đèn LED hồng ngoại…
3	SiC	2,30 – 3,00	Sử dụng trong đèn LED
4	InN	0,7	Sử dụng trong tế bào năng lượng mặt trời…
5	GaN	3,44	Sử dụng trong đèn LED xanh, lase xanh…
6	BN	5,96 – 6,36	Sử dụng trong đèn LED UV
7	ZnTe	2,25	Sử dụng trong tế bào năng lượng mặt trời, đèn LED, laser…
8	TiO_2	3,20	Được sử dụng làm xúc tác quang GaAs.

Khi pha tạp nguyên tử Pd và Cd, các cluster Ag_nM (trừ AgM) thường có giá trị E_{gap} nhỏ hơn so với cluster Ag_{n+1}. Điều này cho thấy khi có sự thay thế một nguyên tố khác trong cluster bạc, sự tương tác electron giữa chúng làm giảm sựchênh lệch mức năng lượng HOMO và LUMO, tức là làm giá trị E_{gap} giảm. So sánh với mức năng lượng LUMO–HOMO của một số vật liệu bán dẫn được sử dụng phổ biến hiện nay (bảng 3.9), ta có thể dự đoán rằng các cluster Ag_nM sẽ trở thành vật liệu đầy tiềm năng trong công nghệ bán dẫn, đặc biệt là các cluster Ag_3Cd, Ag_3Pd, Ag_3Au và Ag_8Cu.

Để nghiên cứu rõ hơn cấu trúc electron và các bước kích thích electron trong cluster, ta cần xác định phổ UV–VIS của một số phân tử có giá trị E_{gap} bé. Dựa vào kết quả tính toán, chúng tôi lựa chọn cluster Ag_3M và Ag_8M (M=Cu, Au, Pd, Cd) là đối tượng tính phổ UV–VIS cũng như xem xét các bước kích thích electron quan trọng. Kết quả phổ UV–VIS được trình bày trong hình 3.27.





Hình 3.27: Phổ UV–VIS của một số cluster Ag_3M và Ag_8M (M= Cu, Au, Pd và Cd)

Xét các pic đặc trưng cluster Ag_3M trong phổ UV–Vis, ta thấy vùng pic nằm trong khoảng 200–600 nm thuộc vùng tử ngoại – khả kiến. Cluster Ag_3M và Ag_8M hấp thụ bức xạ có bước sóng cực đại trong khoảng 300 – 490 nm tương ứng vùng bức xạ màu tím. Kết quả phân tích các pic phổ của cluster cho thấy, các bước kích thích chính chủ yếu xuất phát từ các electron ở vùng gần HOMO kích thích lên vùng LUMO. Điều này cho thấy sự gần nhau của năng lượng kích thích (E_{kt}) với biến thiên năng lượng HOMO–LUMO (ΔE_{H-L}) của các cluster.

Bảng 3.10: Pic đặc trưng (nm, eV) của cluster Ag_nM (n=3, 8; M=Cu, Au, Pd, Cd)

Cluster	Pic	Số sóng	Cường độ
Ag_3Cu	I	234 (5,3)	0,30
	II	306 (4,1)	0,14
	III	411 (3,0)	0,73
Ag_3Au	I	436 (2,8)	0,41
	II	303 (4,1)	0,30
	III	225 (5,5)	0,28
Ag_3Pd	I	498 (2,5)	0,13
	II	377 (3,3)	0,13
	III	330 (3,8)	0,12
Ag_3Cd	I	359 (3,45)	0,35
	II	319 (3,88)	0,34
	III	301 (4,11)	0,50
Ag_8Cu	I	342 (3,63)	0,56
	II	321 (3,86)	0,11
	III	316 (3,92)	0,21
Ag_8Au	I	364 (3,41)	0,05
	II	381 (3,25)	0,08
	III	511 (2,42)	0,05

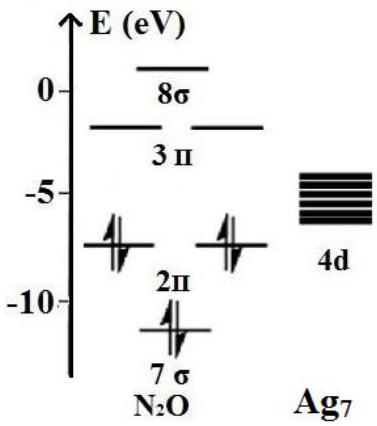
Ag_8Pd	I II III	342 (3,62) 350 (3,54) 409 (3,03)	0,40 0,47 0,11
Ag_8Cd	I II III	351 (3,54) 375 (3,31) 405 (3,06)	0,64 0,24 0,62

Phương pháp phiếm hàm mật độ BP86 cùng bộ hàm LANL2DZ được sử dụng để xác định cấu trúc bền và một số tính chất electron của các cluster lưỡng kim loại Ag_nM (n=1-9, M= Cu, Au, Pd, Cd). Cluster được hình thành từ sự pha tạp một nguyên tử M vào cluster bạc. Kết quả tính toán cho thấy, khi M là Cu, Au và Pd, năng lượng liên kết trung bình của cluster Ag_nM thường lớn hơn so với Ag_{n+1}; nếu M là Cd thì giá trị này nhỏ hơn. Điều này cho thấy Cu, Au và Pd làm tăng độ bền của cluster, trong khi đó Cd làm cluster kém bền vững hơn. Điều này xảy ra hoàn toàn tương tự giá trị năng lượng liên kết Ag-M. Có thể lý giải điều này dựa trên cấu trúc vỏ electron hóa trị của Cd có sự khác biệt lớn với Ag, nên việc hình thành liên kết giữa chúng kém bền. Việc xác định giá trị E_{gap} của các cluster Ag_nM sẽ định hướng cho những nghiên cứu sâu hơn về khả năng ứng dụng của cluster lưỡng kim loại. Các cluster Ag_nM sẽ trở thành vật liệu đầy tiềm năng trong công nghệ bán dẫn, đặc biệt là các cluster Ag_4Pd, Ag_3Au và Ag_8Cu. Bên cạnh đó, phổ UV-Vis cho đỉnh hấp phụ cực đại nằm trong vùng 300-490 nm. Khi nguyên tố pha tạp là Cu và Au, phổ của các cluster lưỡng kim loại tương tự nhau.

3.2. Vai trò xúc tác của cluster kim loại

Từ những nghiên cứu về cấu trúc và tính chất của cluster bạc đã thu được, kết quả tính toán cho thấy cluster Ag_7 là cấu trúc nhỏ nhất có dạng bền và không phải là cấu trúc phẳng. Phân tích về năng lượng MO trong phân tử N_2O và cluster Ag_7 ta thu được giản đồ năng lượng obitan phân tử của chúng, được biểu diễn trong hình 3.28. Từ các giản đồ cho thấy năng lượng MO liên kết 7σ, 2Π và MO phản liên kết 3Π, 8σ trong N_2O gần với mức năng lượng các MO lân cận HOMO trong cluster Ag_7. Các MO 7σ, 3Π đảm bảo tính đối xứng, có thể xen phủ với các MO thuộc vùng HOMO của cluster Ag_7. Thêm vào đó, MO liên kết 7σ có 2e ghép đôi có thể chuyển lên vùng năng

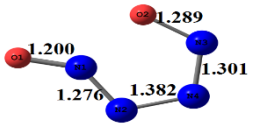
lượng của các MO thuộc vùng HOMO trong cluster, trong khi các e ở các MO này có thể nhường e cho các MO phản liên kết 3Π của N_2O. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn cluster Ag_7 với nhóm điểm đối xứng D_{5h} có độ bội spin 2 để nghiên cứu quá trình phân hủy N_2O và phân hủy đồng thời với khí CO. Để lựa chọn được cluster phù hợp, chúng tôi nghiên cứu thêm quá trình xảy ra trên cluster Ag_7^+ và Cu_7. Kết quả tính toán được phân tích và thảo luận được trình bày ở phần tiếp theo.



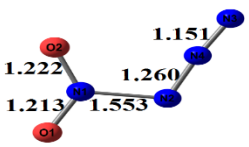
Hình 3.28: Giản đồ so sánh năng lượng MO của N_2O và cluster Ag_7 xây dựng bằng phương pháp BP86

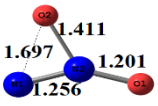
3.2.1. Phân hủy N_2O trong pha khí

Nhiều kết quả nghiên cứu cho thấy quá trình phân hủy hai phân tử N_2O trong pha khí xảy ra ở điều kiện nhiệt độ cao, sản phẩm có thể tạo ra trong quá trình phản ứng là $2N_2 + O_2$; $N_2 + 2NO$ và $N_2 + N_2O_2$. Nhưng cơ chế đầy đủ của quá trình trên vẫn chưa được báo cáo, vì vậy để có cái nhìn chi tiết, tường minh về quá trình phản ứng giữa hai phân tử N_2O, chúng tôi sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) ở mức BP86/Aug–cc–pVDZ để nghiên cứu về hệ phản ứng này. Kết quả tính toán cho thấy, sản phẩm $P1_g$ ($2N_2 + O_2$) có năng lượng tương quan thấp nhất với giá trị –16,8 kcal/mol. Đi từ hợp chất ban đầu có năm con đường khác nhau để hình thành sản phẩm $P1_g$. Bên cạnh đó, còn có hai sản phẩm $P2_g$ ($N_2O_2 + N_2$) và $P3_g$ ($2NO + N_2$) tương ứng có năng lượng là 17,9 kcal/mol và 24,3 kcal/mol.

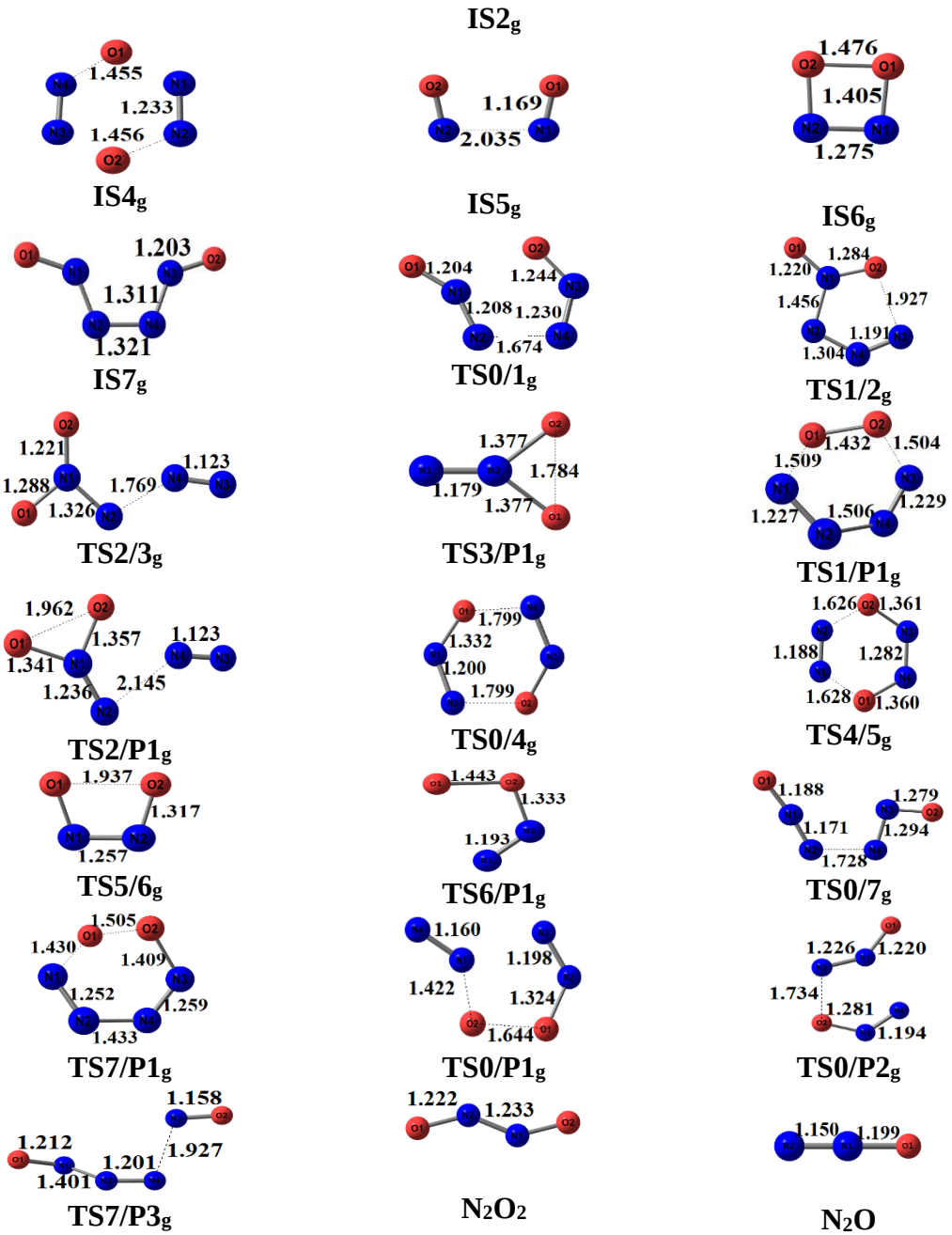


IS1g





IS3g



Hình 3.29: Cấu trúc hợp chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp và chất ban đầu của phản ứng $N_2O + N_2O$ trong pha khí theo phương pháp BP86

Sản phẩm $P1_g$ được hình thành khi đi qua $TS0/1_g$ với hàng rào năng lượng 49,7 kcal/mol tương ứng là quá trình hai nguyên tử N^2 của hai phân tử N_2O hình thành liên kết trong hợp chất trung gian $IS1_g$ (45,4 kcal/mol). Từ $IS1_g$ có thể có ba cách khác nhau để đưa về sản phẩm, đường phản ứng đầu tiên đi qua $TS1/P1_g$ (98,4 kcal/mol) là quá trình hai nguyên tử O tiến lại hình thành phân tử O_2; đồng thời hai phân tử N_2 được tách

ra tạo nên sản phẩm $P1_g$. Đường phản ứng thứ hai, đi qua $TS1/2_g$ (56,8 kcal/mol) khi nguyên tử O^2 chuyển từ N^3 sang N^1 được IS2 (41,1 kcal/mol). Sau đó xảy ra quá trình đồng thời phá vỡ liên kết N^2–N^4, O^2–N^1 và O^1–N^1 hình thành liên kết giữa hai nguyên tử O đưa về sản phẩm. Đường phản ứng thứ ba đi qua $TS2/3_g$ (65,3 kcal/mol) ứng với sự giải phóng một phân tử N_2 và hợp chất trung gian $IS3_g$, tiếp tục đi qua $TS3/P1_g$ với hàng rào năng lượng 35,8 kcal/mol đưa về sản phẩm $P1_g$.

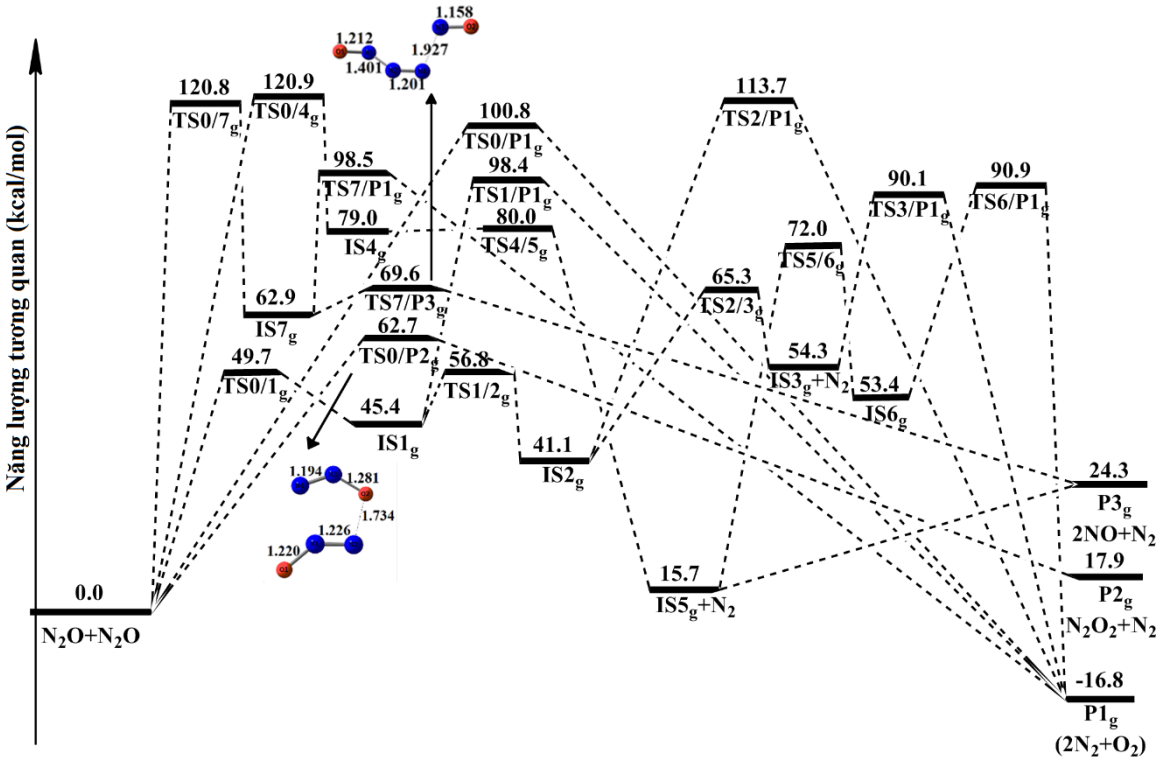
Đường phản ứng thứ tư mở đầu bằng sự hình thành liên kết giữa hai cặp nguyên tử O^1–N^4 và O^2–N^2 thông qua trạng thái chuyển tiếp $TS0/4_g$ (120,9 kcal/mol) hình thành hợp chất vòng $IS4_g$ Từ đây, một phân tử N_2 tách ra hình thành $IS5_g$. Hai nguyên tử O trong $IS5_g$ hình thành liên kết đưa về hợp chất vòng $IS6_g$ (53,4 kcal/mol). Sản phẩm được tạo thành khi cắt đứt hai liên kết N^1–O^1 và N^2–O^2 hình thành hai phân tử N_2 và O_2. Đường phản ứng cuối cùng đưa về sản phẩm $P1_g$, đi qua $TS0/7_g$ (120,8 kcal/mol) hình thành $IS7_g$, qua $TS7/P1_g$ (98,5 kcal/mol) đưa về sản phẩm. Như vậy có năm con đường khác nhau hình thành sản phẩm $P1_g$. Trong đó, đường phản ứng thư nhất đi qua $TS0/1_g$ và $TS3/P1_g$ là đường phản ứng thuận lợi nhất về mặt năng lượng.

Bảng 3.11: Năng lượng tương quan ΔE (kcal/mol) của hợp chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp, chất tham gia và sản phẩm của phản ứng N_2O + N_2O trong pha khí theo phương pháp BP86

Hợp chất	ΔE (kcal/mol)	Hợp chất	ΔE (kcal/mol)	Hợp chất	ΔE (kcal/mol)
N_2O+N_2O	0,0	$TS1/2_g$	56,8	$TS0/7_g$	120,8
$IS1_g$	45,4	$TS2/3_g$	65,3	$TS7/P1_g$	98,5
$IS2_g$	41,1	$TS3/P1_g$	90,1	$TS0/P1_g$	100,8
$IS3_g$	54,3	$TS1/P1_g$	98,4	$TS7/P3_g$	69,6
$IS4_g$	79,0	$TS2/P1_g$	113,7	$TS0/P2_g$	62,7
$IS5_g$	15,7	$TS0/4_g$	120,9	$P1_g$ ($2N_2$+O_2)	–16,8
$IS6_g$	53,4	$TS4/5_g$	80,0	$P2_g$ (N_2O_2+N_2)	17,9
$IS7_g$	62,9	$TS5/6_g$	72,0	$P3_g$ (2NO+N_2)	24,3
$TS0/1_g$	49,7	$TS6/P1_g$	90,9		

Bên cạnh đó, hai sản phẩm còn lại đều được hình thành thông qua hai con đường khác nhau. Sản phẩm $P3_g$ (N_2 + N_2O_2) được hình thành qua $TS0/P3_g$ (62,7 kcal/mol) tương ứng với quá trình chuyển trực tiếp một nguyên tử O của phân tử N_2O

này sang phân tử N_2O kia. Từ $IS5_g$, quá trình cắt đứt liên kết N^1–N^2 cần cung cấp năng lượng có giá trị là 8,6 kcal/mol đưa về sản phẩm $P2_g$ (N_2 + 2NO). Quá trình tương tự xảy ra khi xuất phát từ $IS7_g$ đi qua $TS7/P2_g$ (69,6 kcal/mol) tạo thành sản phẩm $P2_g$. Từ bề mặt thế năng cho thấy hàng rào năng lượng của quá trình hình thành hai sản phẩm này tương ứng là 120,8 và 62,7 kcal/mol, cao hơn nhiều so với sản phẩm $P1_g$ với hàng rào năng lượng 49 kcal/mol. Như vậy, sản phẩm $P1_g$ thu được là sản phẩm chính của quá trình, điều này hoàn toàn phù hợp với các kết quả thực nghiệm đã công bố.



Hình 3.30: Bề mặt thế năng của phản ứng N_2O +N_2O trong pha khí theo phương pháp BP86

Như vậy hệ phản ứng xảy ra giữa hai phân tử N_2O trong pha khí có thể đi qua tám con đường khác nhau để hình thành ba sản phẩm. Trong đó, sản phẩm chính thu được gồm N_2 và O_2, đường phản ứng đi qua $TS0/1_g$ và $TS3/P1_g$ thuận lợi hơn cả do có giá trị hàng rào năng lượng thấp nhất là 49,7 kcal/mol. Quá trình phân hủy N_2O trong pha khí xảy ra khó khăn với hàng rào năng lượng cao, đòi hỏi nhiệt độ cho phản ứng xảy ra lớn. Vì vậy, việc lựa chọn chất xúc tác phù hợp nhằm nâng cao hiệu suất cũng như hạ thấp năng lượng hoạt hóa của phản ứng là vô cùng cần thiết. Với những đặc tính quan trọng của các cluster đồng và bạc trong quá trình phân hủy khí N_2O,

chúng tôi đã khảo sát và lựa chọn các cluster bạc và đồng để nghiên cứu quá trình phân hủy và phân hủy đồng thời khí N_2O trong pha khí.

3.2.2. Vai trò xúc tác của cluster Ag_7

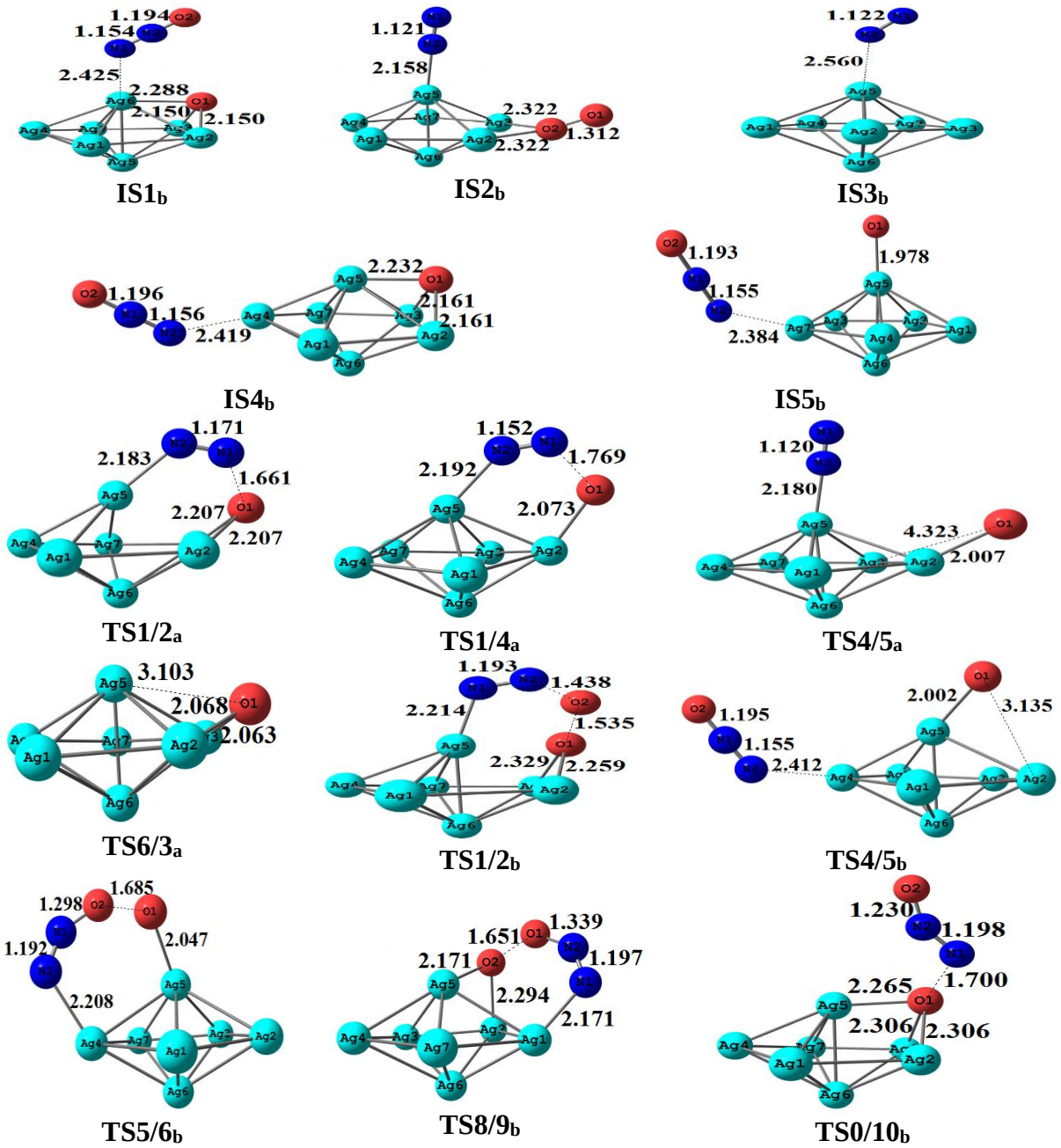
Với những đặc tính electron lý thú của mình, cluster bạc được quan tâm nhiều trong việc tìm kiếm vật liệu xúc tác mới. Từ những nghiên cứu của nhiều nhà khoa học đã thực hiện cho thấy tiềm năng của việc sử dụng cluster bạc để nghiên cứu quá trình phân hủy N_2O và phân hủy khi có mặt N_2O và CO. Kết quả tính toán về cấu trúc và tính chất electron của cluster bạc ở trên, đã lựa chọn được cluster Ag_7 làm xúc tác cho quá trình trên. Sử dụng hóa học lượng tử phiếm hàm mật độ (DFT) với phương pháp BP86 đi xác định cơ chế chi tiết quá trình phân hủy và phân hủy đồng thời N_2O và CO.

3.2.2.1. Phân hủy N_2O trên cluster Ag_7

Cluster Ag_7 tồn tại nhiều cấu trúc đồng dạng khác nhau. Trong đó, dạng hình học lưỡng chóp ngũ giác có tính đối xứng cao D_{5h} là bền nhất, có năng lượng thấp hơn cấu trúc C_{3v} và C_{2v} lần lượt là 3,0 kcal/mol và 6,1 kcal/mol. Kết hợp với sự tương quan năng lượng MO trong phân tử N_2O và cluster Ag_7 được trình bày ở trên,luster Ag_7 có nhóm điểm D_{5h} được lựa chọn để nghiên cứu phản ứng phân hủy N_2O với vai trò xúc tác.

Để đánh giá khả năng phản ứng giữa cluster Ag_7 và phân tử N_2O ban đầu, ta sử dụng phân tích NBO và NPA để đánh giá mật độ điện tích trên nguyên tử. Đối với cluster Ag_7, hai vị trí Ag^5 và Ag^2 có mật độ electron lần lượt là −0,320 $\overline{e}$ và 0,128 $\overline{e}$. Điện tích của các nguyên tố N^1, N^2 và O trong phân tử N_2O được xác định là −0,083$\overline{e}$, 0,375 $\overline{e}$ và −0,292 $\overline{e}$ tương ứng. Đầu tiên, chúng tôi đi khảo sát các vị trí hấp phụ có thể của phân tử N_2O trên cluster Ag_7, có hai vị trí xảy ra sự hấp phụ. Cấu trúc $IS1_a(1)$, phân tử N_2O hấp phụ thông qua nguyên tử N^2 và nguyên tử Ag^5, vị trí này tương ứng có năng lượng hấp phụ là –1,8 kcal/mol. Khi vị trí hấp phụ được hoán đổi giữa hai nguyên tử O và N^2 trong cấu trúc $IS1_a(2)$ thì năng lượng hấp phụ giảm đáng kể với giá trị là –0,6 kcal/mol. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả mật độ điện tích ở

trên. Chúng tôi lựa chọn cấu trúc $IS1_a(1)$ tiếp tục khảo sát và đánh giá vai trò làm xúc tác cho quá trình phân hủy khí N_2O của cluster Ag_7.



Hình 3.31: Cấu trúc hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp của quá trình phân hủy N_2O trên cluster Ag_7 theo phương pháp BP86

Quá trình phân hủy hai phân tử N_2O trên cluster xảy ra theo hai giai đoạn chính. Giai đoạn một xảy ra theo hai đường phản ứng, trải qua ba bước, đầu tiên phân tử N_2O được hấp phụ trên cluster bạc, bước thứ hai xảy ra quá trình phân hủy tạo

thành N_2 và một nguyên tử O phân tán trên cluster. Cuối cùng, phân tử N_2 được giải hấp khỏi cluster Ag_7 và còn lại nguyên tử O trên cluster Ag_7. Giai đoạn thứ hai tương tự xảy ra theo ba bước, bước một là quá trình phân tử N_2O được hấp phụ lên cluster, tiếp theo tác dụng với nguyên tử O hình thành hai phân tử khí N_2 và O_2 xúc tác được hoàn trả khi giải hấp phân tử khí trên cluster trong bước cuối.

Như đã đề cập ở trên, đầu tiên phản ứng xảy ra khi một phân tử khí N_2O tấn công vào nguyên tử Ag^5 của cluster Ag_7, tương ứng vị trí thuận lợi nhất để hình thành liên kết thông qua nguyên tử N^2. Hợp chất trung gian $IS1_a$ được hình thành từ quá trình này, năng lượng hấp phụ được giải phóng ra có giá trị –1,8 kcal/mol. Với $IS1_a$, sử dụng phân tích NBO cho thấy, mật độ điện tích di chuyển từ bạc sang nhóm N_2O, lúc này tổng điện tích của cả phân tử là –0,31$\overline{e}$ (N^2: –0,17 $\overline{e}$, N^1: 0,32$\overline{e}$, O: – 0,46 $\overline{e}$). Trong cấu trúc $IS1_a$, phân tử N_2O chuyển sang cấu trúc gấp khúc với góc liên kết <N2N1O là 144,9^0, liên kết N^2–Ag^5 có độ dài 2,229 Å khoảng cách giữa O^1 và Ag^2 chỉ có 2,423 Å. Sau đó xảy ra sự phá vỡ liên kết giữa N^1–O quá trình này có thể xảy ra theo hai đường phản ứng khác nhau. Đường phản ứng đầu tiên đi qua trạng thái chuyển tiếp $TS1/2_a$ với hàng rào năng lượng 10,2 kcal/mol, hình thành hợp chất trung gian $IS2_a$ với năng lượng tương quan –12,6 kcal/mol. Trên bề mặt $IS2_a$ có sự phân tán của N_2 và một nguyên tử O, N_2 hình thành một liên kết yếu với nguyên tử Ag^5. Phân tử khí N_2 được giải hấp khỏi cluster Ag_7 phân tán trong pha khí cần cung cấp một năng lượng 1,2 kcal/mol, IS3 được hình thành.

Đường phản ứng thứ hai bắt đầu từ quá trình cắt đứt liên kết N^1–O và nguyên tử O chỉ hình thành liên kết với nguyên tử Ag^2 tương ứng trạng thái chuyển tiếp $TS1/4_a$ (17,3 kcal/mol). Hợp chất trung gian $IS4_a$ (7,5 kcal/mol) được tạo thành từ quá trình trên, trong cấu trúc có nguyên tử O liên kết với Ag^2, còn liên kết N^2–Ag^5. Cấu trúc $IS4_a$ kém bền và được chuyển về cấu trúc bền hơn $IS5_a$ (–11,7 kcal/mol) thông qua $TS4/5_a$. Nguyên tử O tạo liên kết đồng thời với hai nguyên tử Ag^1 và Ag^2 và phân tử N_2 được giải hấp ra khỏi cluster Ag_7. Trên cluster chỉ còn một phân tử O phân tán trên Ag^1 và Ag^2 trong cấu trúc $IS6_a$ (–6,4 kcal/mol). Kết thúc đường phản ứng này là quá trình chuyển sang cấu trúc $IS3_a$ thông qua trạng thái chuyển tiếp $TS6/3_a$

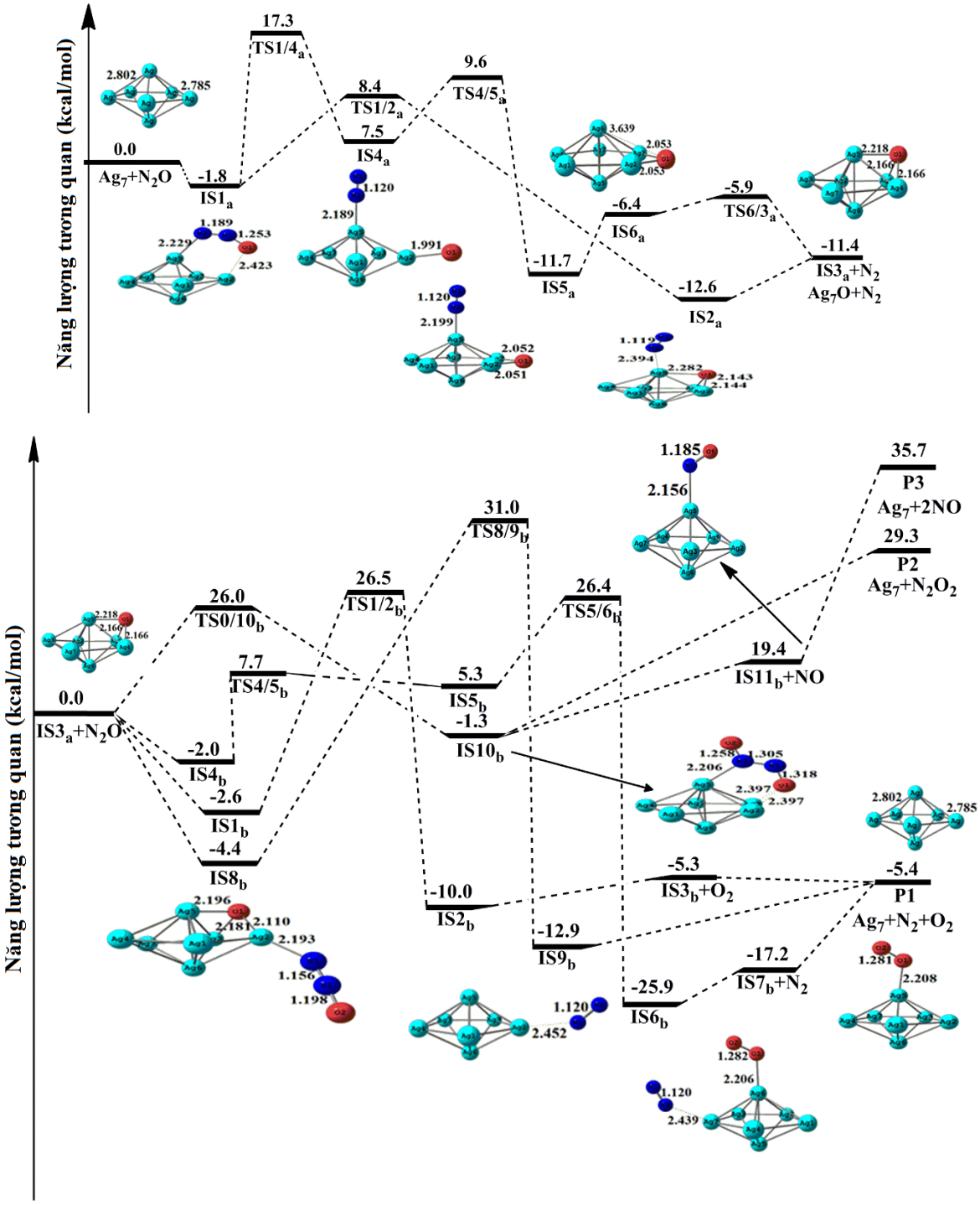
(–5,9 kcal/mol), mô tả sự thay đổi trạng thái liên kết của nguyên tử O từ dạng vòng sang dạng phân tán trên 3 nguyên tử bạc bền vững hơn. Từ bề mặt thế năng cho thấy đường phản ứng thứ nhất qua $TS1/2_a$ với năng lượng tương quan 8,4 kcal/mol thuận lợi hơn.

Giai đoạn thứ hai tương ứng với quá trình hấp phụ tiếp một phân tử N_2O thứ hai lên bề mặt hợp chất trung gian $IS3_a$. Phân tử này phản ứng với nguyên tử O ban đầu xảy ra phản ứng và hoàn trả xúc tác theo phương trình sau:

$$N_2O + Ag_7O \rightarrow Ag_7 + O_2 + N_2$$

Phân tích điện tích trên nguyên tố (NPA) đối với hợp chất $IS3_a$ cho thấy bạc chuyển electron sang nguyên tử O với mật độ điện tích trên các nguyên tử bạc là Ag^2: 0,47 $\overline{e}$, Ag^4: 0,10 $\overline{e}$, Ag^5: 0,14 $\overline{e}$ và Ag^6: –0,21 $\overline{e}$. Như vậy phân tử N_2O thứ hai có nhiều hướng tấn công khác nhau vào cluster Ag_7O. Chúng tôi dự đoán có ba hướng phản ứng chính khi hấp phụ N_2O, từ kết quả tính toán để xác định hướng phản ứng tối ưu nhất. Đường phản ứng thứ nhất xảy ra khi hấp phụ N_2O qua nguyên tử Ag^5 của Ag_7O hình thành $IS1_b$ với năng lượng giải phóng ra có giá trị là 2,6 kcal/mol. Quá trình phân cắt liên kết N^1–O^2 đồng thời hình thành liên kết O^1–O^2 đi qua hàng rào năng lượng 29,1 kcal/mol đưa về hợp chất trung gian $IS2_b$ (–10,0 kcal/mol) thông qua $TS1/2_b$. Trong $IS2_b$, hai phân tử N_2 và O_2 phân tán trên bề mặt. Quá trình giải hấp khí N_2 tạo ra $IS3_b$ (–5,3 kcal/mol). Trong bước cuối cùng, giải hấp khí O_2 thu được sản phẩm P1 ($Ag_7 + N_2 + O_2$) với năng lượng tương quan –5,4 kcal/mol.

Phân tử N_2O hình thành liên kết với nguyên tử Ag^4 của $IS3_a$ mở đầu đường phản ứng thứ hai, $IS4_b$ được sinh ra với năng lượng tương quan là 2,0 kcal/mol. Vượt qua $TS4/5_b$ (7,7 kcal/mol) tương ứng quá trình nguyên tử O bứt khỏi liên kết với Ag^2 và Ag^3 chỉ còn liên kết với Ag^5 trong $IS5_b$. Tại đây, sự phá vỡ liên kết N^1–O^2 và hình thành O^1–O^2 được mô tả trong trạng thái chuyển tiếp $TS5/6_b$. Quá trình đó cần vượt qua một hàng rào năng lượng có giá trị 21,1 kcal/mol và hợp chất trung gian $IS6_b$ (–25,9 kcal/mol) được tạo ra. Tương tự đường phản ứng đầu tiên, từ $IS6_b$ đi qua hai giai đoạn giải hấp phân tử O^2 cần 8,7 kcal/mol và sản phẩm hình thành khi giải phóng khí O_2.



Hình 3.32: Bề mặt thế năng của quá trình phân hủy N_2O trên cluster Ag_7 theo phương pháp BP86

Đường phản ứng thứ ba bắt đầu bằng sự hấp phụ phân tử N_2O vào Ag^2 giải phóng năng lượng 4,4 kcal/mol tạo thành $IS8_b$. Trong $IS8_b$, phân tử N_2O hình thành liên kết qua nguyên tử N^2 và Ag^1. Quá trình nguyên tử O^2 dịch chuyển từ nhóm NNO đến nguyên tử

O^1 hình thành phân tử O_2 qua TS8/9_b với hàng rào năng lượng 35,4 kcal/mol, giải phóng phân tử O_2 ta thu được hợp chất trung gian IS9_b (–12,9 kcal/mol). Như vậy, trong hợp chất IS9_b và IS3_b đều có một phân tử N_2 hấp phụ trên cluster tại những vị trí khác nhau. IS9_b có năng lượng thấp hơn tương ứng khoảng cách liên kết giữa nguyên tử Ag và N là 2,452Å ngắn hơn so với trong IS3_b là 2,560 Å.

So sánh ba đường phản ứng trong giai đoạn 2, ta nhận thấy bước quyết định tốc độ của phản ứng tương ứng với sự cắt đứt liên kết N^1–O^2 của phân tử N_2O và hình thành liên kết O^1–O^2, kết quả này tương tự quá trình xảy ra trên cluster Cu_7. Từ kết quả tính toán ở trên cho thấy đường phản ứng thứ hai thuận lợi về mặt năng lượng nhất với hàng rào chỉ 21,1 kcal/mol, thấp hơn so với đường phản ứng đầu tiên là 29,1 kcal/mol và đường phản ứng thứ ba là 35,4 kcal/mol. Đồng thời đường phản ứng này nhận được sự bù trừ năng lượng có giá trị 31,2 kcal/mol. Ngoài ra, phân tử N_2O có thể tấn công trực tiếp vào nguyên tử O trong Ag_7O với hàng rào năng lượng 26,0 kcal/mol để hình thành nên phân tử N_2O_2 hấp phụ trên cluster Ag_7 (IS10_b). Quá trình giải hấp N_2O_2 cần năng lượng lớn 30,6 kcal/mol. Từ IS10_b, quá trình cắt đứt liên kết N^1–N^2 tạo ra hai phân tử NO giải phóng một phân tử NO thu được hợp chất trung gian IS11_b (19,4 kcal/mol), quá trình này không đi qua trạng thái chuyển tiếp. Từ IS11_b phân tử NO thứ hai được giải phóng tạo thành sản phẩm P3 (35,7 kcal/mol). Như vậy, sản phẩm P2 và P3 đều cần cung cấp một năng lượng lớn, đồng thời năng lượng tương quan của chúng lớn hơn nhiều so với P1, Như vậy, xét về mặt năng lượng chúng khó hình thành hơn so với sản phẩm P1.

Kết quả tính toán phân tử N_2O hấp phụ trên cluster Ag_7 với năng lượng hấp phụ –1,8 kcal/mol, đồng thời hình thành liên kết giữa nguyên tử N^2 của N_2O và Ag^5 của cluster Ag_7. Trong hợp chất trung gian Ag_7N_2O có sự dịch chuyển electron từ kim loại bạc sang nhóm N_2O với điện tích tổng của cả nhóm là –0,31$\overline{e}$. Kết quả từ việc thiết lập các đường phản ứng của hệ phản ứng cho thấy quá trình phân hủy trực tiếp hai phân tử N_2O trên cluster Ag_7 tạo thành hai sản phẩm P1 ($2N_2$+O_2; –5,4kcal/mol), P2 (N_2+N_2O_2; 29,3 kcal/mol) và P3 (N_2+2NO; 35,7 kcal/mol) trong đó sản phẩm P1 là sản phẩm chính. Sự phân huỷ này xảy ra gồm hai quá trình. Quá trình

thứ nhất giải phóng một phân tử N_2 xảy ra theo hai đường phản ứng, hàng rào năng lượng cho quá trình thuận lợi nhất là 10,2 kcal/mol. Sự phân hủy phân tử N_2O thứ hai trên cluster bạc tiếp tục giải phóng ra hai phân tử N_2 và O_2. Quá trình này đi qua ba đường phản ứng khác nhau, xét về mặt năng lượng đường phản ứng thứ hai với hàng rào năng lượng có giá trị 21,1 kcal/mol là ưu tiên nhất. So sánh kết quả thu được với hàng rào năng lượng của quá trình xảy ra trong pha khí với hàng rào năng lượng thấp nhất là 49,7 kcal/mol, cho thấy việc sử dụng nền xúc tác cluster Ag_7 giảm đáng kể hàng rào năng lượng của quá trình phân hủy N_2O.

3.2.2.2. Phân hủy gián tiếp N_2O bằng CO trên cluster Ag_7

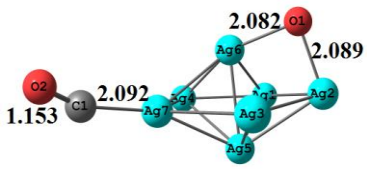
Tương tự cơ chế phân hủy gián tiếp N_2O và tác nhân khử đã được đề xuất ở trên, kết quả tính toán về phản ứng phân hủy gián tiếp N_2O và CO xảy ra trên cluster Ag_7 cho thấy phản ứng xảy ra qua hai giai đoạn. Giai đoạn đầu tiên là quá trình phân hủy phân tử N_2O tạo thành phân tử khí N_2 và một nguyên tử oxy phân tán trên cluster Ag_7. Tiếp theo, phân tử CO được hấp phụ trên cluster Ag_7O xảy ra phản ứng giữa CO và O để hình thành sản phẩm CO_2.

Giai đoạn một tương ứng là quá trình hấp phụ và phân hủy N_2O đã được nghiên cứu ở trên trong phản ứng phân hủy N_2O trên cluster Ag_7. Giai đoạn thứ hai là quá trình hấp phụ một phân tử CO lên hợp chất trung gian Ag_7O sau đó phản ứng với nguyên tử O tạo thành CO_2 và hoàn trả xúc tác theo phương trình sau:

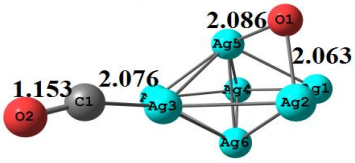
$$CO + Ag_7O \rightarrow Ag_7 + CO_2$$

Xây dựng đường phản ứng cho giai đoạn này, ta quy ước năng lượng Ag_7O+CO có giá trị bằng 0. Khi phân tử CO hấp phụ lên cluster Ag_7O có bốn vị trí khác nhau có thể hình thành liên kết giữa nguyên tử C và nguyên tử bạc. Hợp chất trung gian $IS1_b$ được hình thành từ quá trình CO hấp phụ và liên kết với nguyên tử Ag^7. Trong cấu trúc $IS1_b$ (–10,5 kcal/mol), nguyên tử O^1 không thay đổi liên kết so với trong cấu trúc Ag_7O, lúc này nguyên tử O tạo liên kết với ba nguyên tử bạc dưới dạng chóp tam giác. Từ $IS1_b$, hợp chất trung gian $IS2_b$ (–9,4 kcal/mol) được hình thành qua hai trạng thái chuyển tiếp khác nhau, dịch chuyển nguyên tử O liên kết với nhóm nguyên tử Ag^5, Ag^2 và Ag^1 sang nhóm nguyên tử Ag^5, Ag^3 và Ag^2 đi qua

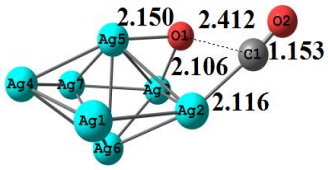
TS1/2$_b$(1) (–0,8 kcal/mol) hoặc đi qua TS1/2$_b$(2) với hàng rào –9,7 kcal/mol tương ứng với quá trình nhóm CO chuyển từ nguyên tử Ag^7 sang nguyên tử Ag^4. Ngoài ra, IS8 được tạo ra từ sự hấp phụ trực tiếp phân tử CO lên nguyên tử Ag^3 của cluster. Tương tự quá trình trên, IS3$_b$ (–21,1 kcal/mol) cũng được hình thành từ ba quá trình, hấp phụ trực tiếp phân tử CO qua nguyên tử Ag^2 hoặc thông qua hai trạng thái chuyển tiếp TS2/3$_b$(1) (–3,5 kcal/mol) và TS2/3$_b$(2) (–3,5 kcal/mol) tương ứng với nguyên tử O dịch chuyển vị trí tiến lại gần nhóm CO hoặc nhóm CO di chuyển từ nguyên tử Ag^3 sang Ag^2. Tương ứng với các vị trí hấp phụ lên Ag^7, Ag^4 và Ag^2 có năng lượng hấp phụ lần lượt là 10,5, 9,4, 21,1 kcal/mol phù hợp với khoảng cách liên kết giữa nguyên tử C và bạc tương ứng là 2,089, 2,109 và 1,961 Å. Quá trình dịch chuyển nguyên tử O hoặc nhóm CO đều đi qua hàng rào năng lượng thấp có giá trị trong khoảng 10,1 đến 5,9 kcal/mol. Phân tử CO_2 được hình thành từ IS3$_b$ khi vượt qua hàng rào năng lượng 13,1 kcal/mol hình thành hợp chất trung gian IS4$_b$, quá trình giải phóng một năng lượng lớn có giá trị 61,5 kcal/mol. Trạng thái chuyển tiếp TS3/4$_b$ có một tần số ảo duy nhất với giá trị –77i cm^{-1} mô tả quá trình phân tử CO bứt khỏi liên kết với nguyên tử Ag^2 hình thành liên kết với nguyên tử O còn lại. Trong hợp chất trung gian IS4$_b$, phân tử CO_2 hình thành một liên kết yếu với cluster Ag_7 với khoảng cách liên kết 2,945 Å.



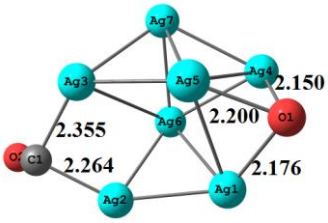
TS1/2$_b$(1)



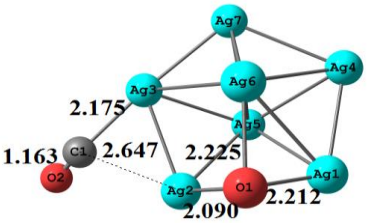
TS2/3$_b$(1)



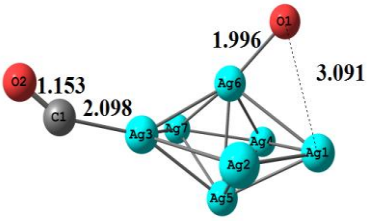
TS3/4$_b$



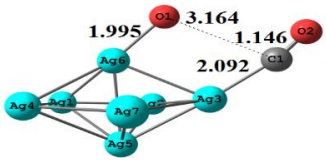
TS1/2$_b$(2)



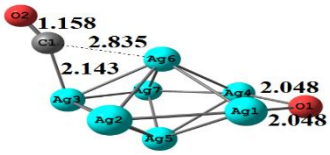
TS2/3$_b$(2)



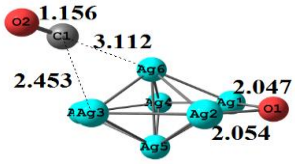
TS1/5$_b$



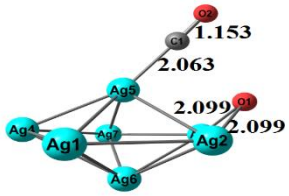
TS5/4$_b$



TS1/6$_b$



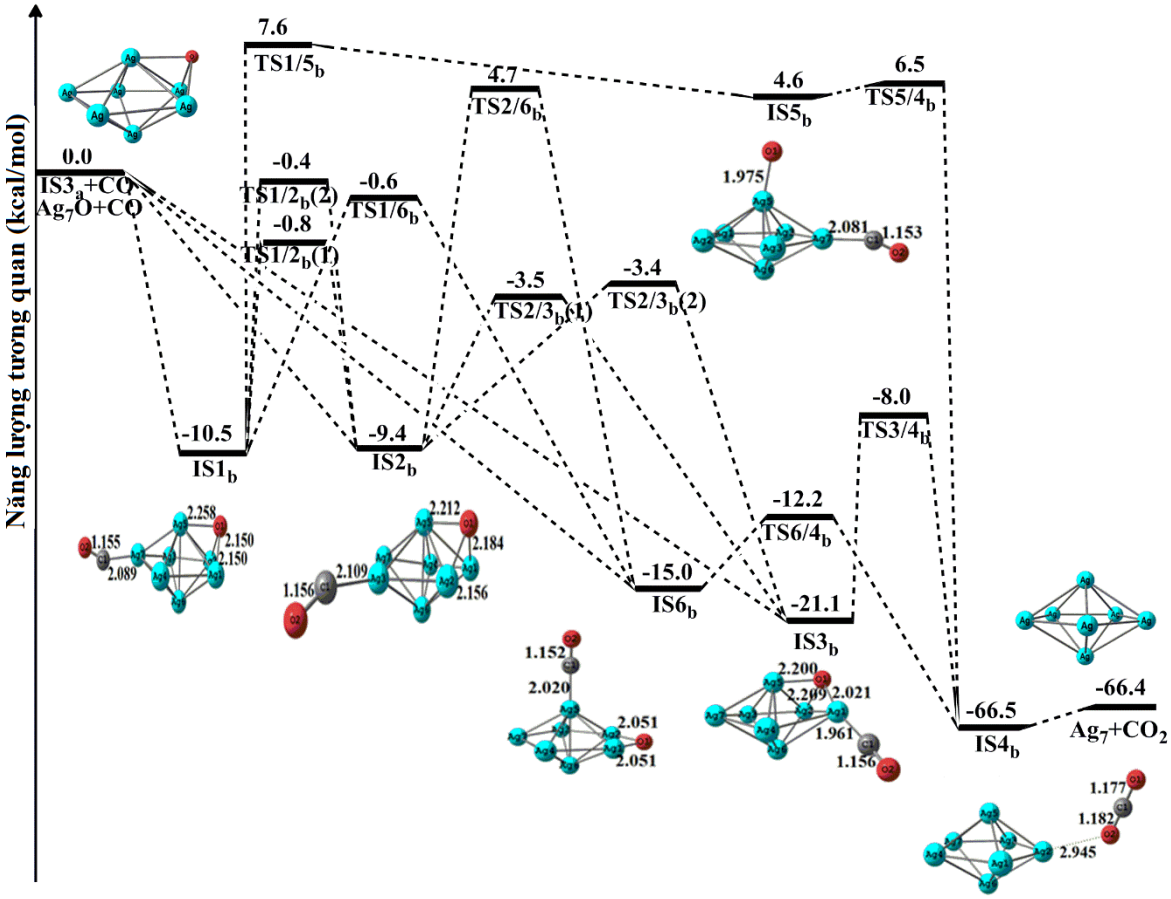
TS2/6$_b$



TS6/4b

Hình 3.33: Cấu trúc trạng thái chuyển tiếp giai đoạn phản ứng thứ hai quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CO trên cluster Ag_7 theo phương pháp BP86

Từ IS1b có thể xảy ra quá trình nguyên tử O chuyển từ liên kết với ba nguyên tử bạc sang liên kết với một nguyên tử Ag^5 qua TS1/5b với hàng rào năng lượng 18,1 kcal/mol để tạo thành hợp chất trung gian IS5b (4,6 kcal/mol). Thông qua TS5/4b (6,5 kcal/mol) hình thành liên kết giứa C và O^1 đưa về hợp chất trung gian IS4b.



Hình 3.34: Bề mặt thế năng giai đoạn phản ứng thứ hai của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CO trên cluster Ag_7 theo phương pháp BP86

Trường hợp cuối cùng, phân tử CO hấp phụ trực tiếp vào cluster qua nguyên tử Ag^5 của cluster, hình thành $IS6_b$ (–15,0 kcal/mol). Trong cấu trúc $IS6_b$ nguyên tử O chỉ còn liên kết với hai nguyên tử Ag^1 và Ag^2 với độ dài liên kết đều bằng 2,051 Å. Ngoài ra, có hai cách khác nhau để tạo thành $IS6_b$ đầu tiên xuất phát từ $IS1_b$ qua $TS1/6_b$ (–0,6 kcal/mol) hoặc từ $IS2_b$ vượt qua $TS2/6_b$ (4,7 kcal/mol). Từ $IS6_b$, vượt qua $TS6/4_b$ với hàng rào năng lượng chỉ có 2,8 kcal/mol tương ứng quá trình CO hình thành liên kết với O^1 tạo thành phân tử CO_2 phân tán trên Ag_7 trong cấu trúc $IS4_b$. Quá trình này giải phóng ra một năng lượng lớn 61,5 kcal/mol. Quá trình giải hấp phân tử CO_2 chỉ cần một năng lượng 0,1 kcal/mol, sau đó cluster được hoàn trả lại trạng thái ban đầu. Vậy từ bề mặt thế năng hình 3.34 ta nhận thấy khi phân tử CO hấp phụ trực tiếp lên nguyên tử Ag^5, sau đó hình thành phân tử CO_2 với hàng rào năng lượng thấp nhất chỉ 2,8 kcal/mol. Đây là đường phản ứng thuận lợi nhất về mặt năng lượng.

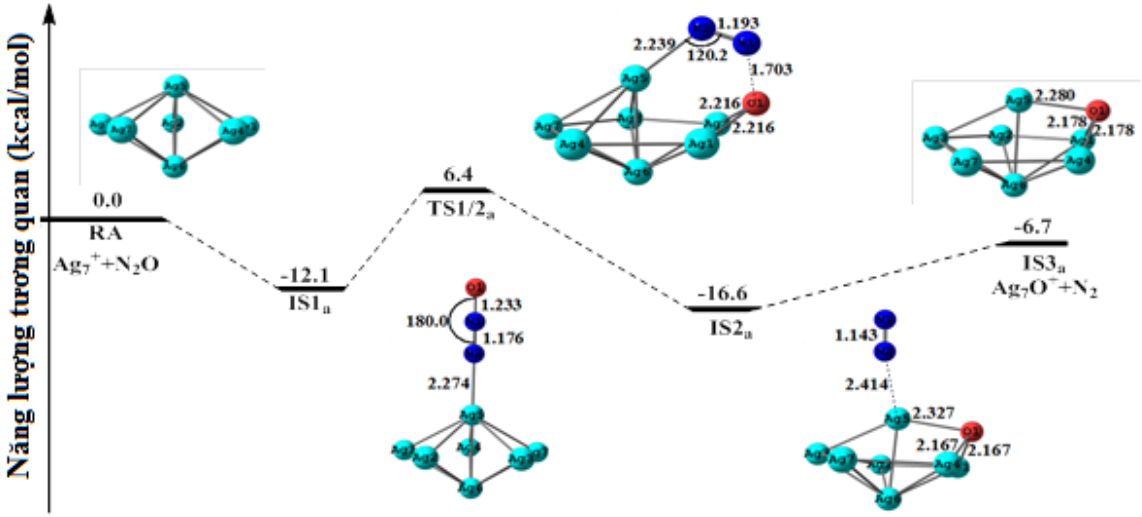
Phản ứng phân hủy đồng thời N_2O và CO trên cluster Ag_7 được nghiên cứu bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ BP86. Việc thiết lập các đường phản ứng của hệ cho biết cơ chế phân hủy N_2O và CO trên cluster Ag_7 tạo thành các sản phẩm N_2+ CO_2. Sự phân huỷ này xảy ra gồm hai giai đoạn. Giai đoạn thứ nhất phân hủy N_2O giải phóng một phân tử N_2 với hàng rào năng lượng 10,2 kcal/mol. Giai đoạn thứ hai phân tử CO hấp phụ và phản ứng với nguyên tử O phân tán trên cluster giải phóng ra một phân tử CO_2. Giai đoạn này có thể đi qua bốn đường phản ứng khác nhau, hàng rào năng lượng tương ứng với đường phản ứng thuận lợi nhất khi phân tử CO hấp phụ vào nguyên tử Ag^5 có giá trị là 2,8 kcal/mol. Kết quả tính toán cho thấy giai đoạn thứ nhất là giai đoạn quyết định tới quá trình phân hủy với hàng rào năng lượng là 10,2 kcal/mol. Giá trị này được giảm khá nhiều so với phản ứng xảy ra trong pha khí.

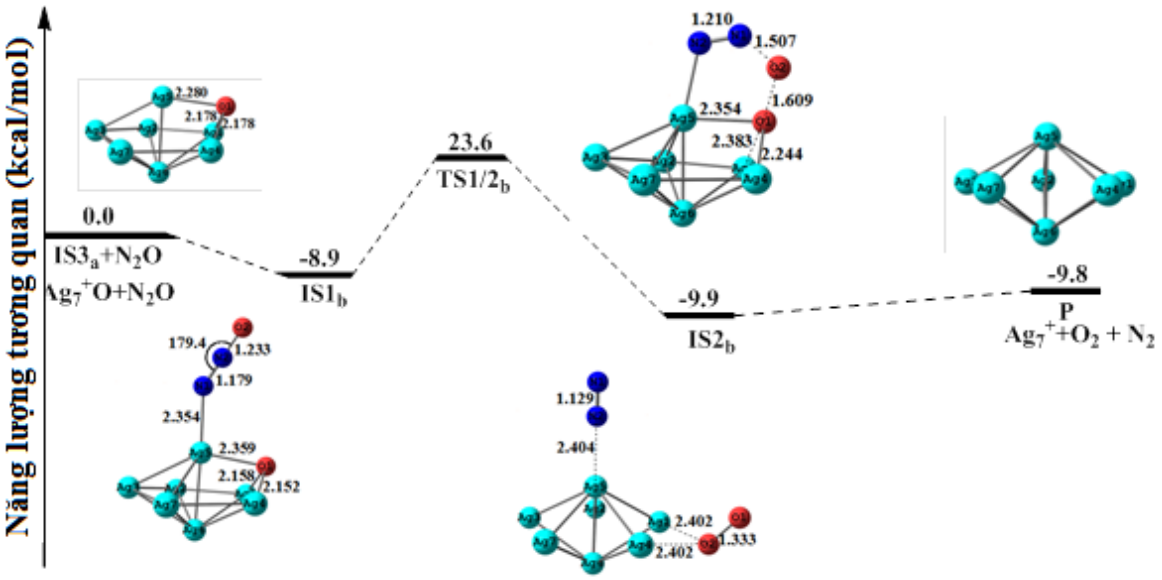
Từ kết quả tính toán cho sự phân hủy N_2O trong pha khí và trên cluster đã khẳng định vai trò xúc tác của cluster Ag_7. Hàng rào năng lượng của quá trình trong pha khí là 49,7 kcal/mol cao hơn đáng kể so với khi sử dụng xúc tác cluster Ag_7. Sự phân hủy trên cluster, giai đoạn quyết định có hàng rào 21,1 kcal/mol, còn khi phân hủy đồng thời với CO chỉ còn 10,2 kcal/mol.

3.2.3. Vai trò xúc tác của cluster Ag_7^+

3.2.3.1. Phân hủy N_2O trên cluster Ag_7^+

Chúng tôi đã sử dụng phương pháp BP86 cùng với bộ hàm cơ sở LANL2DZ để tính toán cho quá trình phân hủy N_2O trên cluster Ag_7^+. Từ việc khảo sát cấu trúc cluster Ag_7^+ cho thấy tồn tại nhiều dạng cấu trúc khác nhau, trong đó đồng phân có hình học lưỡng chóp ngũ giác với nhóm điểm D_{5h} là bền nhất. Khả năng hấp phụ của phân tử N_2O trên ion cluster Ag_7^+ được đánh giá dựa trên việc sử dụng phân tích NBO cho các hợp chất tham gia phản ứng. Kết quả về điện tích trên các nguyên tử $Ag^{1-4,7}$ và $Ag^{5,6}$ lần lượt là 0,266 $\bar{e}$ và -0,165 $\bar{e}$. Mật độ electron tập trung nhiều ở hai vị trí $Ag^{5,6}$ nên các nguyên tử này có xu hướng tham gia hình thành liên kết. Xét cho phân tử N_2O, nguyên tử O có mật độ electron lớn nhất với giá trị điện tích -0,306 $\bar{e}$ nhưng độ âm điện lớn nên khả năng cho electron thấp. Nguyên tử N^2 có điện tích dương khá bé (0,017 $\bar{e}$) và còn một đôi electron chưa tham gia liên kết nên khả năng tương tác để hình thành liên kết với ion cluster Ag_7^+ cao hơn so với nguyên tử oxi. Trên cơ sở mật độ điện tích, vị trí hấp phụ của N_2O trên cluster thông qua nguyên tử $Ag^{5,6}$ và nguyên tử N^2 là thuận lợi nhất. Phân tử N_2O hấp phụ trên ion cluster Ag_7^+ thông qua hai vị trí. Trường hợp thứ nhất, liên kết được hình thành giữa các nguyên tử Ag^5 của ion cluster và N^2 của phân tử N_2O với độ dài liên kết 2,274 Å, với năng lượng hấp phụ là -12,1 kcal/mol. Trường hợp thứ hai, liên kết hình thành giữa phân





Hình 3.35: Bề mặt thế năng của quá trình phân hủy N_2O trên cation cluster Ag_7^+ theo phương pháp BP86

tử N_2O với nguyên tử Ag^7 có năng lượng hấp phụ thấp hơn với giá trị -7,4 kcal/mol, liên kết giữa hai nguyên tử Ag^7 với N^2 có độ dài liên kết 2,471 Å lớn hơn so với độ dài liên kết Ag^5-N^2, chứng tỏ khả năng hấp phụ N_2O tại Ag^5 xảy ra thuận lợi hơn. Điều này phù hợp với kết quả phân tích mật độ điện tích của các hợp chất. Vậy phân tử N_2O hấp phụ trên cluster qua nguyên tử N^2 và Ag^5 với năng lượng giải phóng ra là 12,1 kcal/mol.

Như đã phân tích ở trên, đầu tiên phản ứng xảy ra khi một phân tử khí N_2O tấn công vào nguyên tử Ag^5 của cluster Ag_7^+, tương ứng vị trí thuận lợi nhất để hình thành liên kết thông qua nguyên tử N^2. Hợp chất trung gian $IS1_a$ được hình thành từ quá trình này. Trong cấu trúc $IS1_a$, góc liên kết <NNO có giá trị 180,0° và độ dài liên kết giữa hai nguyên tử Ag^5-N^2 là 2,274 Å. Tiếp đó xảy ra quá trình phân cắt liên kết giữa N^1-O tương ứng với trạng thái chuyển tiếp $TS1/2_a$ và hợp chất trung gian $IS2_a$ được tạo thành. Năng lượng tương quan của $TS1/2_a$ có giá trị 6,4 kcal/mol. Trong $TS1/2_a$, nguyên tử O bứt ra khỏi liên kết với N^1 để hình thành liên kết với hai nguyên tử Ag^4 và Ag^1. Khoảng cách giữa nguyên tử O và N^1 là 1,703 Å lớn hơn nhiều so với ở cấu trúc $IS1_a$ (1,233 Å). Đồng thời góc liên kết <$Ag^5N^2N^1$ bị bẻ cong thuận lợi cho quá trình hình thành liên kết giữa O và các nguyên tử bạc. Khi liên kết N^1-O bị phá vỡ hoàn toàn, $IS2_a$ được hình thành với năng lượng tương quan -16,6 kcal/mol. Trên

cluster bạc hấp phụ một phân tử N_2 và một nguyên tử O. Phân tử N_2 hình thành một liên kết yếu qua nguyên tử Ag^5, khoảng cách giữa chúng tăng đáng kể so với $IS1_a$ ban đầu với giá trị 2,414 Å. Nguyên tử O lúc này phân tán trên ba nguyên tử Ag^1, Ag^4 và Ag^5 tương ứng có độ dài liên kết là 2,167, 2,167 và 2,327 Å. Bước cuối cùng trong giai đoạn phản ứng thứ nhất là quá trình phân tử N_2 được giải hấp khỏi cluster Ag_7^+. Quá trình giải hấp cần cung cấp một năng lượng 9,9 kcal/mol. Sau đó hợp chất trung gian $IS3_a$ được hình thành, trong cấu trúc $IS3_a$ chỉ còn lại một nguyên tử O liên kết đồng thời với ba nguyên tử bạc. Liên kết giữa O và nguyên tử Ag^5 trong $IS3_a$ bền hơn trong $IS2_a$ với độ dài liên kết giảm từ 2,327 Å xuống còn 2,280 Å.

Giai đoạn phản ứng thứ hai tương ứng với quá trình hấp phụ tiếp một phân tử N_2O lên hợp chất trung gian $IS3_a$. Phân tử này phản ứng với nguyên tử O ban đầu đưa về sản phẩm và hoàn trả xúc tác theo phương trình sau:

$$N_2O + Ag_7O^+ \rightarrow Ag_7^+ + O_2 + N_2$$

Quá trình hấp phụ một phân tử N_2O lên bề mặt hợp chất trung gian $IS3_a$ và hình thành liên kết qua nguyên tử Ag^5 có độ dài tương ứng là 2,354 Å tạo ra cực tiểu $IS1_b$ có năng lượng tương quan là -8,9 kcal/mol. Trong cấu trúc $IS1_b$, liên kết được hình thành giữa nguyên tử N^2 và Ag^5, tương tự trong cấu trúc $IS1_a$, lúc này nhóm nguyên tử của N_2O vẫn có xu hướng giữ nguyên cấu trúc thẳng với góc liên kết <NNO là $179{,}4^0$. Tuy nhiên độ dài liên kết tạo bởi nguyên tử O và Ag^5 được kéo giãn ra với giá trị 2,359 Å (2,280 Å trong $IS3_a$), và hai liên kết với Ag^4 và Ag^1 trở nên bền vững hơn.

Tiếp đó, nguyên tử O^2 tiến lại gần nguyên tử O^1 để hình thành liên kết O^2-O^1 đồng thời phá vỡ liên kết N^1-O^2 qua trạng thái chuyển tiếp $TS1/2_b$ đưa về hợp chất $IS2_b$. Cấu trúc $TS1/2_b$ cho thấy độ dài liên kết N^1-O^2 tăng đáng kể so với trong cấu trúc $IS1_b$ với giá trị 1,507 Å, còn khoảng cách giữa O^2-O^1 được thu hẹp chỉ còn 1,609 Å. Năng lượng tương quan của $TS1/2_b$ là 23,6 kcal/mol. Từ các đường phản ứng cho thấy, hàng rào năng lượng của quá trình phá vỡ liên kết N-O ở giai đoạn hai cao hơn giai đoạn một, hay xảy ra khó khăn hơn. Khi nguyên tử O^2 hình thành liên kết với O^1 tạo thành phân tử O_2 hình thành hai phân tử khí phân tán trên cluster trong cấu trúc

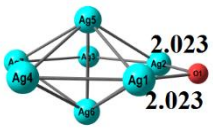
$IS2_b$. Lúc này, phân tử N_2 hình thành liên kết yếu với cluster Ag_7^+ có khoảng cách từ nguyên tử Ag^5 tới N là 2,404 Å, còn khoảng cách từ O_2 đến nguyên tử Ag^4 và Ag^1 đều có giá trị 2,402 Å. Cho thấy việc giải hấp các phân tử khí ra khỏi cluster cần một năng lượng rất nhỏ chỉ 0,1 kcal/mol. Xúc tác ion cluster Ag_7^+ được hoàn trả khi kết thúc quá trình giải hấp, tạo thành sản phẩm với năng lượng tương quan là -9,8 kcal/mol.

Kết quả từ việc thiết lập các đường phản ứng của hệ phản ứng cho thấy quá trình phân hủy trực tiếp hai phân tử N_2O trên ion cluster Ag_7^+ tạo thành các sản phẩm là hai phân tử N_2 và một phân tử O_2. Sự phân huỷ này xảy ra gồm hai giai đoạn tương tự trên cluster Ag_7. Cả hai giai đoạn đều được quyết định bởi quá trình phân cắt liên kết N-O với trạng thái chuyển tiếp có năng lượng tương quan lần lượt là 6,4 kcal/mol và 23,6 kcal/mol. Như vậy giai đoạn thứ hai xảy ra khó khăn hơn so với giai đoạn đầu tiên.

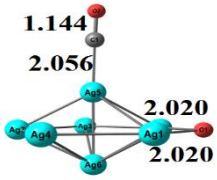
3.2.3.2. Phân hủy gián tiếp N_2O bằng CO trên cluster Ag_7^+

Chúng tôi tiếp tục xét quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CO trên Ag_7^+ để làm rõ hơn vai trò xúc tác của cluster và cung cấp thêm thông tin để so sánh với xúc tác cluster Ag_7.

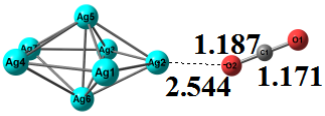
Sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ BP86 nghiên cứu hệ phản ứng này, kết quả tính toán cho biết quá trình phân hủy đồng thời xảy ra theo hai giai đoạn chính. Xuất phát từ sự hấp phụ và phân hủy phân tử N_2O trên cluster Ag_7^+ tạo thành N_2 và nguyên tử O, khi phân tử N_2 được giải hấp thu được hợp chất trung gian Ag_7O^+. Quá trình phân tử CO hấp phụ lên Ag_7O^+ mở đầu cho giai đoạn phản ứng thứ hai. Sản phẩm CO_2 được tạo ra thông qua sự tương tác giữa nguyên tử O và CO trên cluster.



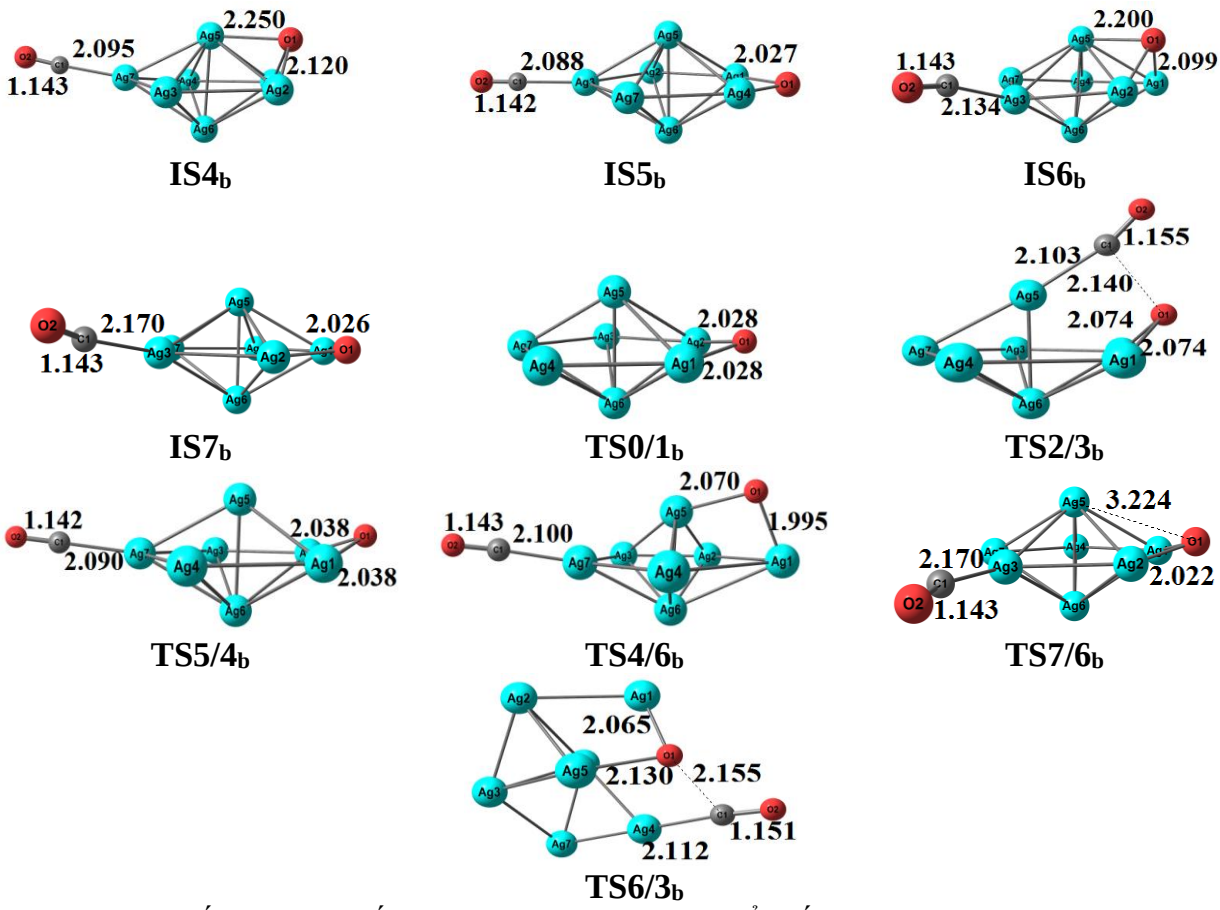
$IS1_b$



$IS2_b$



$IS3_b$



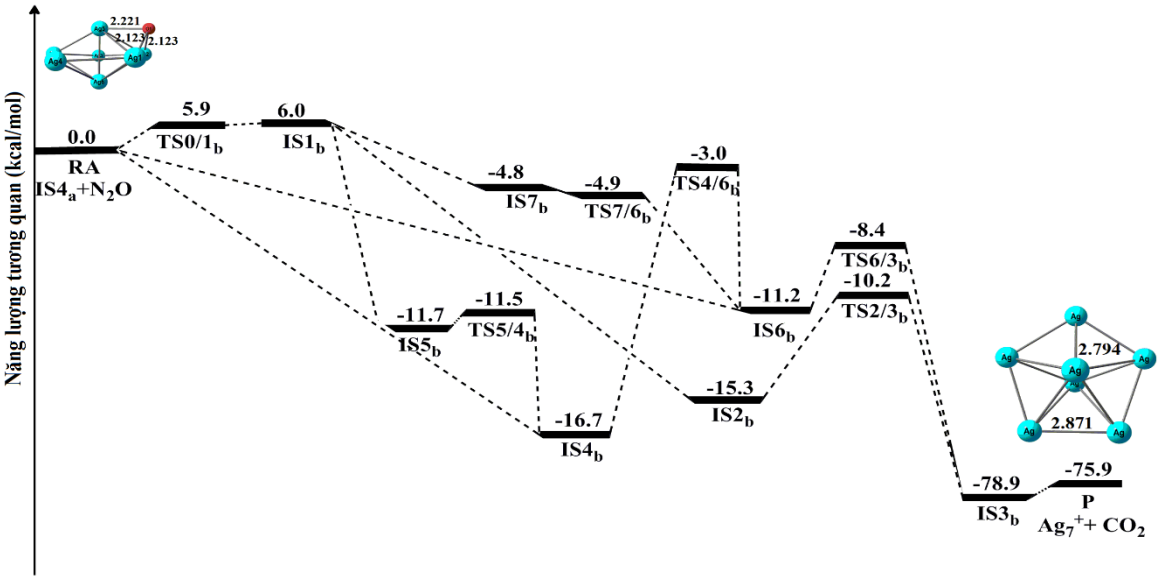
Hình 3.36: Cấu trúc hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp giai đoạn phản ứng thứ hai của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CO trên cluster cation Ag_7^+ theo phương pháp BP86

Giai đoạn đầu của quá trình xảy ra tương tự quá trình phân hủy N_2O trên cluster Ag_7^+, đã được phân tích ở trên. Hợp chất trung gian $IS4_a$ tiếp tục tham gia vào giai đoạn phản ứng thứ hai. Quá trình hấp phụ phân tử CO lên cluster Ag_7O^+, sau đó phản ứng với nguyên tử O và hoàn trả xúc tác theo phương trình sau:

$$CO + Ag_7O^+ \rightarrow Ag_7^+ + CO_2$$

Xây dựng bề mặt thế năng cho quá trình này ta quy ước năng lượng Ag_7O^+ + CO có giá trị bằng 0. Phân tử CO hấp phụ lên hợp chất trung gian Ag_7O^+ ($IS4_a$) tại ba vị trí khác nhau mở đầu ba đường phản ứng. Xuất phát từ quá trình nguyên tử O chuyển từ trạng thái liên kết dạng chóp với ba nguyên tử bạc sang liên kết vòng với hai nguyên tử $Ag^{1,2}$. Bằng cách vượt qua trạng thái chuyển tiếp $TS0/1_b$ với năng lượng tương quan 5,9 kcal/mol đưa về hợp chất trung gian $IS1_b$. Đường phản ứng đầu tiên đi qua hợp chất trung gian $IS2_b$, được tạo thành bởi quá trình hấp phụ CO vào nguyên tử Ag^5 của $IS1_b$. Năng lượng giải phóng ra có giá trị -15,3 kcal/mol. Thông qua trạng

thái chuyển tiếp TS2/3_b xảy ra sự phân cắt liên kết Ag^5-C đồng thời hình thành liên kết C-O^2. Với hàng rào chỉ có 5,1 kcal/mol phân tử CO_2 được tạo thành và hình thành liên kết yếu với cluster thông qua nguyên tử Ag^2 trong IS3_b. Bước phản ứng này giải phóng một lượng nhiệt lớn có giá trị là 63,6 kcal/mol cho thấy quá trình này xảy ra rất thuận lợi. Đường phản ứng thứ hai đi qua IS6_b, từ chất đầu có ba cách khác nhau để hình thành hợp chất trung gian này. Thứ nhất, phân tử CO có thể hấp phụ tại nguyên tử Ag^7 của IS4_a giải phóng 16,7 kcal/mol đưa về IS4_b. Hoặc CO hấp phụ vào IS1_b thông qua nguyên tử Ag^7 tạo thành hợp chất IS5_b (-11,7 kcal/mol). Trong cấu trúc IS5_b, nguyên tử O^1 liên kết ở dạng vòng, khi dịch chuyển về dạng chóp tam giác với ba nguyên tử bạc tạo ra IS4_b với hàng rào chỉ 0,2 kcal/mol. Khi nguyên tử O^1 trong IS4_b tiến lại gần nhóm CO thông qua TS4/6_b (-3,0 kcal/mol) hình thành IS6_b (-11,2 kcal/mol). Một con đường phản ứng khác cũng đưa về IS6_b là sự hấp phụ CO và Ag^3 của IS4_a với năng lượng hấp phụ là -11,2 kcal/mol. Hoặc hấp phụ vào Ag^3 của IS1_b tạo ra IS7_b (-4,8 kcal/mol) sau đó đi qua TS7/6_b (-4,9 kcal/mol) sinh ra IS6_b. Từ IS6_b, phân tử CO_2 được tạo ra qua trạng thái chuyển tiếp TS6/3_b với hàng rào năng lượng 2,8 kcal/mol tạo thành IS3_b (-78,9 kcal/mol). Sau đó, cần cung cấp một năng lượng có giá trị 3 kcal/mol để giải hấp CO_2 và hoàn trả lại xúc tác Ag_7^+ ban đầu.



Hình 3.37: Bề mặt thế năng giai đoạn phản ứng thứ hai của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CO trên cluster Ag_7^+ theo phương pháp BP86

Phản ứng phân hủy đồng thời N_2O và CO trên cluster Ag_7^+ được nghiên cứu bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ BP86. Việc thiết lập các đường phản ứng của hệ

cho biết cơ chế phân hủy đưa về sản phẩm bao gồm N_2+ CO_2. Sự phân huỷ này xảy ra qua hai giai đoạn, thứ nhất phân hủy N_2O giải phóng một phân tử N_2. Giai đoạn hai phân tử CO hấp phụ và phản ứng với nguyên tử O phân tán trên cluster, giải phóng ra một phân tử CO_2. Giai đoạn này có thể đi qua hai đường phản ứng khác nhau, quá trình xảy ra thuận lợi nhất khi phân tử CO hấp phụ vào nguyên tử Ag^4, đi qua trạng thái chuyển tiếp có năng lượng tương quan -8,4 kcal/mol tương ứng hàng rào có giá trị 2,8 kcal/mol. So với quá trình phân hủy N_2O, việc có mặt CO giúp quá trình xảy ra dễ dàng hơn. Điều này tương tự với cluster Ag_7. Như vậy, các tính toán hoá học lượng tử giúp chúng ta tường minh cơ chế quá trình phân huỷ đồng thời N_2O và CO. Việc sử dụng xúc tác cluster Ag_7^+ làm giảm hàng rào năng lượng và quá trình xảy ra thuận lợi hơn so với phân hủy độc lập N_2O và không có xúc tác.

3.2.4. Vai trò xúc tác của cluster Cu_7

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu sử dụng phương pháp tính toán hóa học lượng tử, cụ thể dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) để xác định cơ chế phân hủy N_2O và phân hủy đồng thời N_2O và H_2 hoặc CH_4 trên cluster Cu_7.

3.2.4.1. Quá trình phân hủy N_2O trên cluster Cu_7

Để lựa chọn cluster đồng cho phản ứng phân hủy trực tiếp N_2O, chúng tôi đã khảo sát sự hấp phụ của N_2O trên các isomer bền của cluster Cu_6, Cu_7 và Cu_8. Kết quả cho thấy trên cluster Cu_7 cho giá trị năng lượng hấp phụ lớn nhất là –9,5 kcal/mol cao hơn so với Cu_6 (–5,2 kcal/mol) và Cu_8 (–9,3 kcal/mol). Kết quả này phù hợp với nghiên cứu thực nghiệm về sự phân hủy của N_2O trên cluster Cu_n^- với n=5–16, cho thấy tại n=7 cho kết quả tốt nhất [40]. Vì vậy chúng tôi lựa chọn cluster Cu_7 để nghiên cứu quá trình phân hủy trực tiếp hai phân tử N_2O. Cấu trúc cluster Cu_7 tồn tại nhiều cấu trúc đồng dạng khác nhau, trong đó dạng hình học lưỡng chóp ngũ giác đối xứng cao D_{5h} là bền nhất, có năng lượng thấp hơn cấu trúc C_{3v} là 5,0 kcal/mol. Cấu trúc D_{5h} với trạng thái spin doublet được lựa chọn để tiếp tục khảo sát đánh giá khả năng xúc tác trong phản ứng phân hủy N_2O.

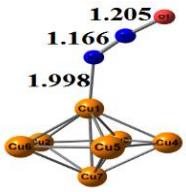
Về khả năng phản ứng giữa cluster Cu_7 và phân tử N_2O ban đầu, ta sử dụng

phân tích NBO và NPA để đánh giá mật độ điện tích trên nguyên tử. Đối với cluster Cu_7, hai vị trí $Cu^{(5)}$ và $Cu^{(2)}$ có mật độ electron tương ứng là −0,3 $\bar{e}$ và 0,1 $\bar{e}$. Điện tích của các nguyên tố $N^{(1)}$, $N^{(2)}$ và O trong phân tử N_2O được xác định lần lượt là −0,1 $\bar{e}$, 0,4 $\bar{e}$ và −0,3 $\bar{e}$. Khảo sát các vị trí hấp phụ có thể của phân tử N_2O trên cluster Cu_7, kết quả cho thấy có bốn vị trí xảy ra sự hấp phụ thông qua hai nguyên tử $N^{(2)}$ và O. Khi phân tử N_2O hấp phụ qua nguyên tử $Cu^{(1)}$ và $Cu^{(4)}$ tương ứng với cấu trúc $IS8_a$ cho năng lượng hấp phụ thấp nhất là –9,5 kcal/mol, thuận lợi hơn so với các cấu trúc $IS1_a$, $IS2_a$ và $IS9_a$ lần lượt là 3,0; 7,5 và 8,6 kcal/mol cho thấy liên kết hình thành qua nguyên tử N xảy ra dễ dàng hơn. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả mật độ điện tích ở trên.

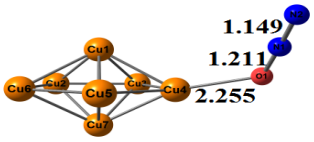
Quá trình phân hủy trực tiếp N_2O cho ra nhiều sản phẩm khác nhau tương tự quá trình phân hủy N_2O trong pha khí, sản phẩm chính gồm N_2 và O_2. Ngoài ra còn có hai sản phẩm phụ P2 ($NO+N_2$) và P3 ($N_2O_2+N_2$).

Tính toán của chúng tôi cho thấy sự hình thành các sản phẩm xảy ra theo hai giai đoạn, giai đoạn đầu tiên tương ứng là sự phân hủy một phân tử N_2O đưa về khí N_2 và O nguyên tử ($IS7_a$) hoặc khí NO và N nguyên tử ($IS16_a$). Giai đoạn thứ hai tương ứng là quá trình phản ứng giữa phân tử N_2O thứ hai và nguyên tử còn lại trên cluster hình thành nên các sản phẩm. Như đã phân tích giai đoạn đầu tiên, có thể đưa về hai loại sản phẩm khác nhau, trong đó sản phẩm N_2 và nguyên tử O có thể xảy ra theo hai hướng phản ứng khác nhau. Hướng phản ứng đầu tiên đi qua trạng thái trung gian $IS3_a$ (-15,3 kcal/mol). Đi từ hợp chất ban đầu có hai cách khác nhau để hình thành $IS3_a$. Cách thứ nhất, phân tử N_2O hấp phụ thông qua nguyên tử $N^{(2)}$ và $Cu^{(1)}$ của cluster giải phóng 6,5 kcal/mol, sau đó chuyển về $IS3_a$ thông qua trạng thái chuyển tiếp $TS1/3_a$ chuyển về dạng liên kết cầu đồng thời với hai nguyên tử $Cu^{(4)}$ và $Cu^{(1)}$ với hàng rào năng lượng chỉ 0,2 kcal/mol. Cách thứ hai xuất phát từ $IS2_a$ (-2,0 kcal/mol) thông qua $TS2/3_a$ với hàng rào năng lượng thấp chỉ 1,2 kcal/mol. Như được thể hiện trong hình 3.5, hợp chất trung gian $IS3_a$ (Cu_7N_2O) được hình thành, đồng thời giải phóng ra một năng lượng có giá trị –8,8 kcal/mol. Phân tích mật độ điện tích NPA chỉ ra rằng nhóm N_2O trong $IS3_a$ có giá trị điện tích là –0,6 electron ($N^{(1)}$, –0,3; $N^{(2)}$, 0,2; O, –0,5 electron). Những giá trị này cho thấy electron từ obitals 4d của

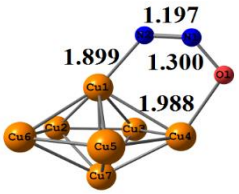
nguyên tử Cu được chuyển dịch sang MO phản liên kết của nhóm N_2O, dẫn đến sự suy yếu của liên kết $N^{(1)}$–$N^{(2)}$ và $N^{(2)}$ –O. Kết quả độ dài liên kết $N^{(1)}$ –$N^{(2)}$, $N^{(2)}$–O trong $IS3_a$ có giá trị tương ứng là 1,189 và 1,253 Å, liên kết này đã được kéo giãn so với trong hợp chất $IS1_a$ với độ dài liên kết tương ứng là 1,166 Å và 2,205 Å. Trong đường phản ứng này, sự phá vỡ liên kết O–$N^{(2)}$ được xảy ra theo hai cách. Đầu tiên đi qua $TS3/4_a$ (–12,6 kcal/mol) tương ứng liên kết $N^{(1)}$–$N^{(2)}$ trong nhóm N_2O bị phá vỡ từ đó hình thành hợp chất trung gian $IS4_a$ (–53,4 kcal/mol). So với trong $IS3_a$, liên kết $Cu^{(1)}$–$N^{(2)}$ (1,847 Å), $N^{(1)}$–$N^{(2)}$ (1,114 Å) có độ dài giảm đi đáng kể so với trong $IS3_a$ ($Cu^{(1)}$–$N^{(2)}$ (1,899 Å) và $N^{(1)}$–$N^{(2)}$ (1,197 Å). Sự phân tách liên kết $N^{(2)}$–O xảy ra thuận lợi nhờ sự bù trừ năng lượng của quá trình tạo thành $IS4_a$ với giá trị là –38,1 kcal/mol. Cách thứ hai đi qua $TS3/5_a$ với giá trị hàng rào năng lượng là 8,4 kcal/mol đưa về $IS5_a$. Với sự thay đổi của liên kết $Cu^{(1)}$–$N^{(2)}$ và $Cu^{(1)}$–$N^{(2)}$ từ 1,899 và 1,197 Å trong $IS3_a$, đến 1,880 và 1,159 Å trong $TS3/5_a$, và 1,849 và 1,114 Å trong $IS5_a$ là kết quả của việc hình thành phân tử N_2 và một nguyên tử O hấp phụ trên các nguyên tử $Cu^{(1)}$ và $Cu^{(4)}$ của cluster. Quá trình nguyên tử O chuyển từ liên kết cầu sang dạng chóp tam giác với ba nguyên tố Cu xảy ra dễ dàng với hàng rào năng lượng chỉ 0,1 kcal/mol, đồng thời giải phóng ra một năng lượng lớn –30,4 kcal/mol. Nguyên tử O trong $IS4_a$ hình thành liên kết đồng thời với cả nguyên tử $Cu^{(3)}$ và $Cu^{(4)}$ tạo thành một vòng ba cạnh. Từ hợp chất trung gian $IS4_a$, phân tử N_2 được giải hấp và lúc này chỉ còn nguyên tử O hấp phụ trên cluster Cu_7 tạo thành $IS6_a$ (–38,8 kcal/mol). Kết quả tính toán cũng cho thấy rằng hàng rào năng lượng của phản ứng đi qua $TS3/5_a$ là 8,4 kcal/mol cao hơn so với đường phản ứng đi qua $TS3/4_a$ là 2,7 kcal/mol. Do vậy, quá trình đầu tiên xảy ra thuận lợi hơn về mặt năng lượng. Từ $IS6_a$, hợp chất trung gian $IS7_a$ có thể được hình thành thông qua $TS6/7_a$ với giá trị hàng rào năng lượng chỉ có 1 kcal/mol và giá trị tần số ảo duy nhất là –105i cm^{-1}. Trong $IS7_a$, nguyên tử O liên kết với $Cu^{(1)}$, $Cu^{(3)}$ và $Cu^{(4)}$, có khoảng cách O–$Cu^{(1)}$, O–$Cu^{(3)}$ và O–$Cu^{(4)}$ tương ứng là 1,990 Å, 1,889 Å và 1,889Å.



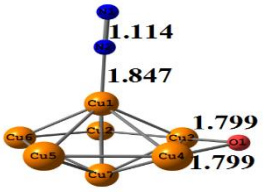
$IS1_a$



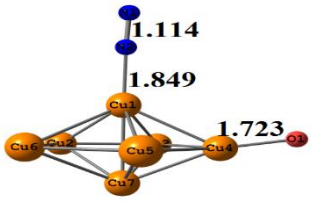
$IS2_a$



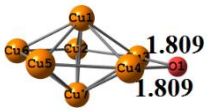
$IS3_a$



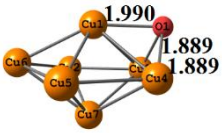
IS4a



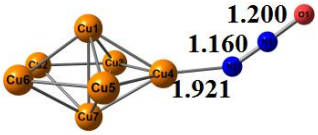
IS5a



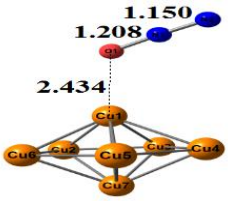
IS6a



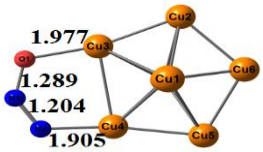
IS7a



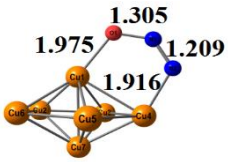
IS8a



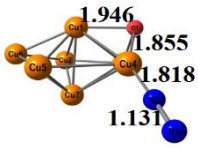
IS9a



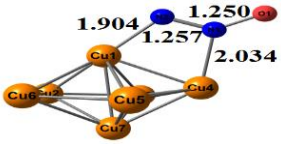
IS10a



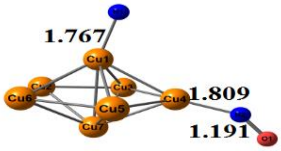
IS11a



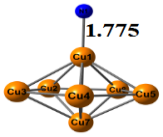
IS12a



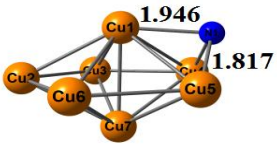
IS13a



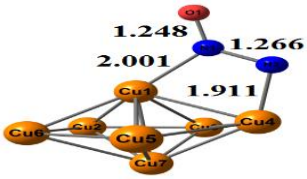
IS14a



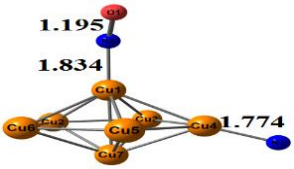
IS15a



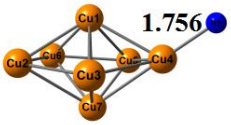
IS16a



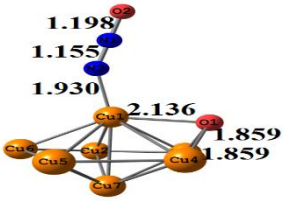
IS17a



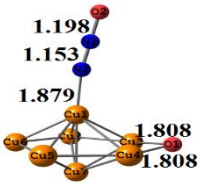
IS18a



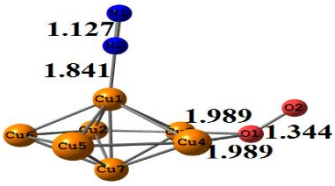
IS19a



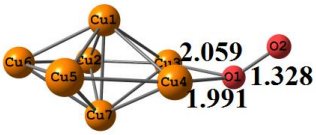
IS1b



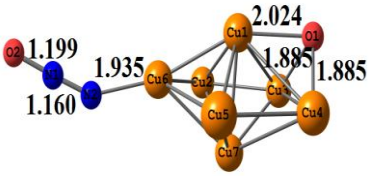
IS2b



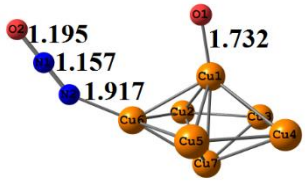
IS3b



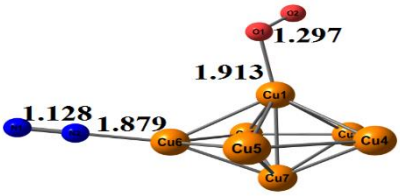
IS4b



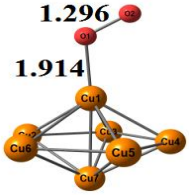
IS5b



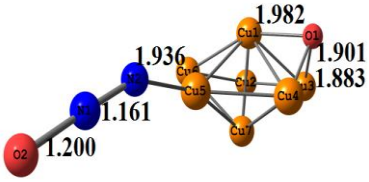
IS6b



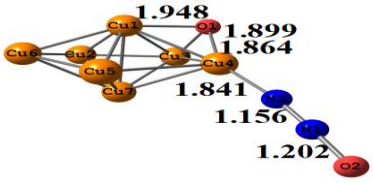
IS7b



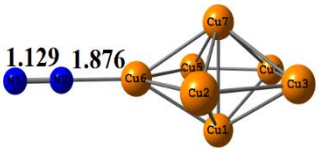
IS8b



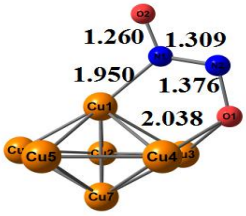
IS9b



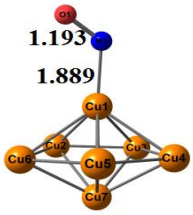
IS10b



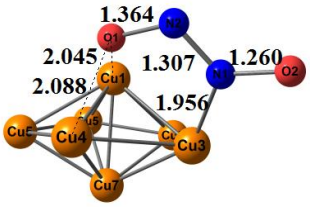
IS11b



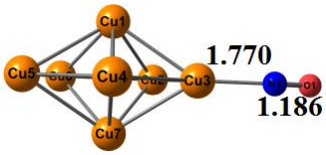
IS12b



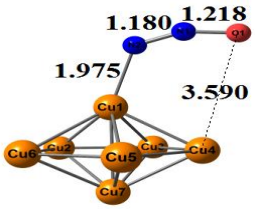
IS13b



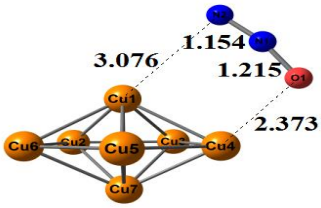
IS14b



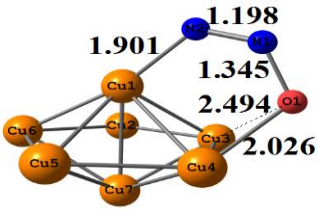
IS15b



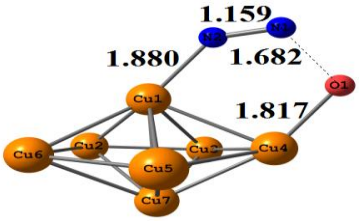
TS1/3a



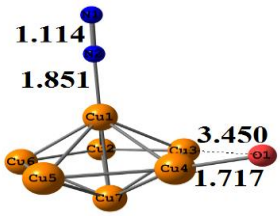
TS2/3a



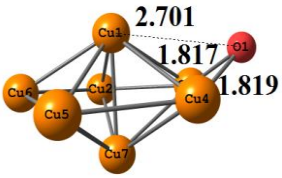
TS3/4a



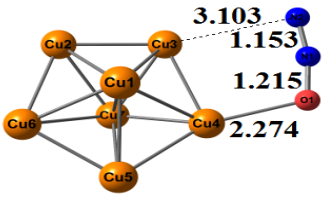
TS3/5a



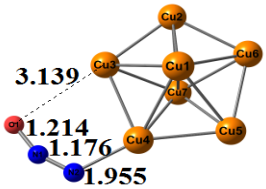
TS5/4a



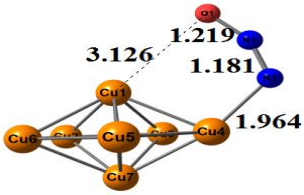
TS6/7a



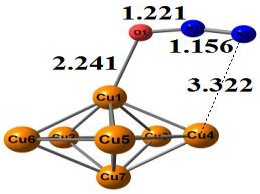
TS2/10a



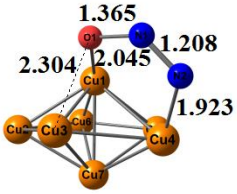
TS8/10a



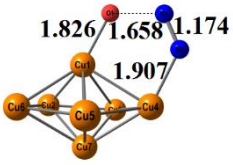
TS8/11a



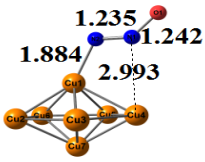
TS9/11a



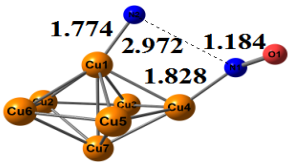
TS10/11a



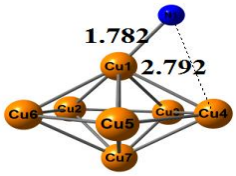
TS11/12a



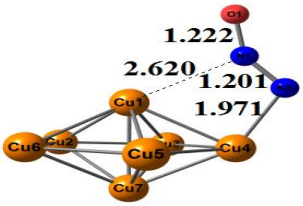
TS1/13a



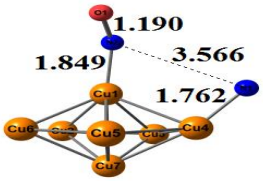
TS13/14a



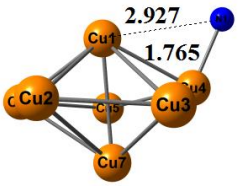
TS15/16a



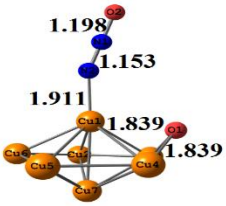
TS8/17a



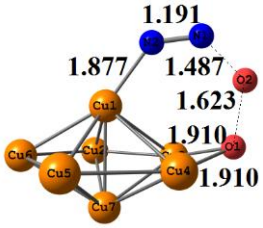
TS17/18a



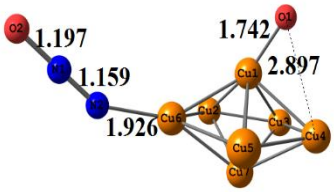
TS19/16a



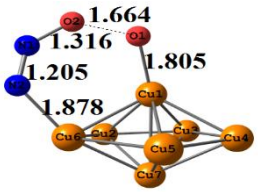
TS1/2b



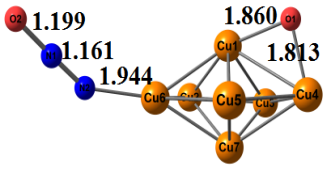
TS2/3b



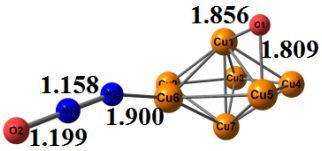
TS5/6b



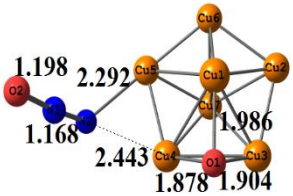
TS6/7b



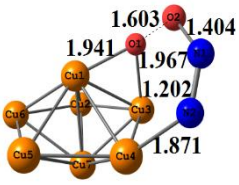
TS5/9b



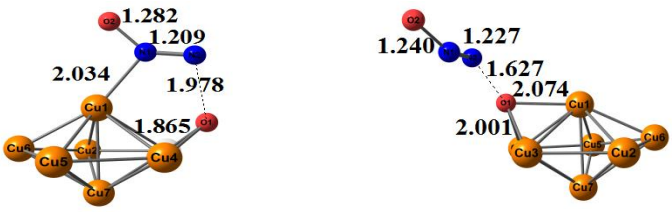
TS9/10(1)b



TS9/10(2)b



TS10/11b



TS0/12b **TS0/14b**

Hình 3.38: Cấu trúc hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp của quá trình phân hủy N_2O trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86

Hướng phản ứng thứ hai xuất phát từ hợp chất ban đầu đi về sản phẩm N_2 qua trạng thái trung gian $IS11_a$ theo ba cách khác nhau. Đầu tiên phân tử N_2O được hấp phụ vào cluster Cu_7 thông qua nguyên tử $N^{(2)}$ liên kết với nguyên tử $Cu^{(4)}$. Quá trình này giải phóng một năng lượng –9,5 kcal/mol để tạo thành $IS8_a$. Từ $IS8_a$, nhóm NNO chuyển từ liên kết với một nguyên tử $Cu^{(4)}$ sang trạng thái vòng hình thành thêm liên kết $Cu^{(1)}$-$O^{(1)}$ thông qua trạng thái chuyển tiếp $TS8/11_a$ (-5,3 kcal/mol). Hình 3.37 cho thấy, liên kết $Cu^{(1)}$–O và $Cu^{(4)}$–$N^{(2)}$ trong $IS11_a$ có độ dài là 1,975 và 1,916 Å. Bên cạnh đó từ $IS8_a$, vượt qua hàng rào năng lượng chỉ 2,9 kcal/mol đưa về hợp chất $IS10_a$. Tương ứng nhóm NNO hình thành liên kết với cluster Cu_7 qua liên kết $Cu^{(4)}$-$N^{(2)}$ và $Cu^{(3)}$-O. Quá trình trên giải phóng 5,1 kcal/mol. Mặt khác, $IS10_a$ còn được hình thành từ sự hấp phụ phân tử N_2O vào nguyên tử $Cu^{(4)}$ thông qua nguyên tử O đưa về $IS2_a$ (-2,0 kcal/mol) và trạng thái chuyển tiếp $TS2/10_a$ (-1,3 kcal/mol). Từ hợp chất trung gian $IS10_a$, có sự di chuyển nguyên tử O từ nguyên tử $Cu^{(3)}$ đến nguyên tử $Cu^{(1)}$ thông qua $TS10/11_a$ để tạo thành $IS11_a$ với hàng rào năng lượng 4,7 kcal/mol. Ngoài ra khi N_2O hấp phụ vào cluster Cu_7 hình thành liên kết yếu $Cu^{(1)}$-O với năng lượng hấp phụ chỉ -0,9 kcal/mol đưa về $IS11_a$, từ đây vượt qua hàng rào năng lượng rất nhỏ 0,2 kcal/mol đưa về hợp chất $IS11_a$. Tiếp theo, xảy ra quá trình phá vỡ liên kết $N^{(1)}$–O bằng cách vượt qua $TS11/12_a$ với hàng rào năng lượng 7,3 kcal/mol để tạo thành $IS12_a$, đồng thời giải phóng ra một năng lượng –41,9 kcal/mol. Trong $IS12_a$, phân tử N_2 hấp phụ trên nguyên tử $Cu^{(4)}$ và nguyên tử O liên kết với nguyên tử $Cu^{(1)}$, $Cu^{(3)}$ và $Cu^{(4)}$ của cluster. Sau đó, phân tử N_2 được giải phóng khỏi $IS12_a$, quá trình đó đưa về hợp chất trung gian $IS5_a$ với năng lượng giải hấp cần cung cấp là 14,4 kcal/mol. Như

vậy, kết quả tính toán cho giai đoạn phản ứng đầu của quá trình phân hủy N_2O cho thấy đường phản ứng đầu tiên đi qua $TS3/4_a$ xảy ra thuận lợi hơn.

Sản phẩm Cu_7N và phân tử NO có thể được hình thành trong giai đoạn này theo hai đường phản ứng khác nhau. Đường phản ứng thứ nhất xuất phát từ $IS1_a$, nguyên tử $N^{(1)}$ hình thành liên kết với nguyên tử $Cu^{(4)}$ thông qua trạng thái chuyển tiếp $TS1/13_a$ (4,1 kcal/mol) thu được $IS13_a$ với năng lượng tương quan chỉ -0,6 kcal/mol, điều này cho thấy lực tương tác hình thành giữa chúng rất yếu. Trong cấu trúc $IS13_a$, liên kết $N^{(1)}$-$N^{(2)}$ bị suy yếu dẫn đến độ dài liên kết tăng mạnh so với trong phân tử ban đầu với giá trị 1,257 Å. Hợp chất trung gian $IS14_a$ được hình thành khi liên kết $N^{(1)}$-$N^{(2)}$ bị phá vỡ thông qua trạng thái chuyển tiếp $TS13/14_a$ với hàng rào năng lượng 58,1 kcal/mol. Từ $IS14_a$, một phân tử NO được giải phóng ra khỏi cluster với năng lượng giải hấp 23,3 kcal/mol, từ đây hình thành $IS15_a$. Phân tử NO còn một electron độc thân hay nói cách khác nó tồn tại ở trạng thái doublet. Khi NO tách khỏi $IS14_a$ tạo $IS15_a$ thì số electron độc thân của hệ có thể thay đổi để đạt được cấu trúc bền nhất. Chúng tôi tiến hành tối ưu hóa cấu trúc các đồng phân của $IS14_a$ với các độ bội spin khác nhau. Các độ bội 3, 5, 7 đều hội tụ trong đó đồng phân ứng với độ bội 3 có năng lượng thấp hơn các đồng phân có độ bội 5, 7 lần lượt là 29,0; 72,0 kcal/mol. Như vậy, cấu trúc với độ bội bằng 3 là bền nhất tương ứng với $IS15_a$. Chỉ với hàng rào năng lượng của 2,6 kcal/mol, $IS15_a$ có thể chuyển về cấu trúc bền hơn là $IS16_a$ và giải phóng năng lượng 29,5 kcal/mol. $N^{(1)}$ liên kết đồng thời với $Cu^{(4)}$, $Cu^{(3)}$ và $Cu^{(1)}$ tạo thành chóp tam giác trong $IS16_a$, với khoảng cách lần lượt bằng 1,817; 1,817; 1,946 Å.

Sản phẩm Cu_7N còn có thể được hình thành từ $IS8_a$ thông qua $TS8/17_a$, tương ứng là trạng thái chuyển tiếp của quá trình hình thành liên kết giữa nguyên tử $N^{(1)}$ của phân tử N_2O và nguyên tử $Cu^{(1)}$ của cluster Cu_7. Quá trình vượt qua hàng rào năng lượng 14,8 kcal/mol, đưa về hợp chất trung gian $IS17_a$ (0,6 kcal/mol). Trong cấu trúc $IS17_a$, phân tử N_2O liên kết đồng thời với hai nguyên tử $Cu^{(1)}$ và $Cu^{(4)}$ với giá trị 2,001 và 1,911 Å. Trong khi đó, độ dài liên kết $N^{(1)}$-$N^{(2)}$ (1,266 Å) tăng lên đáng kể so với trong phân tử N_2O (1,150 Å) ban đầu và lớn hơn trong $IS13_a$ (1,257 Å). Điều này dẫn

đến hàng rào năng lượng của quá trình phá vỡ liên kết $N^{(1)}$-$N^{(2)}$ trong $IS13_a$ thấp hơn trong $IS17_a$ với giá trị tương ứng là 57,1 và 61,0 kcal/mol. Phân tử NO được tạo thành và phân bố trên nguyên tử $Cu^{(1)}$ còn nguyên tử $N^{(2)}$ liên kết với nguyên tử $Cu^{(4)}$ trong $IS18_a$ (59,5 kcal/mol). Quá trình giải hấp NO ra khỏi cluster cần một năng lượng có giá trị 27,2 kcal/mol đưa về hợp chất trung gian $IS19_a$. Khi nguyên tử N trong $IS19_a$ chuyển về dạng chóp trong $IS16_a$ cần vượt qua hàng rào năng lượng nhỏ với giá trị 0,5 kcal/mol.

Như vậy, trong giai đoạn phân hủy phân tử N_2O đầu tiên, sản phẩm Cu_7N cần vượt qua hàng rào năng lượng có giá trị lớn 28,9 hoặc 58,1 kcal/mol cao hơn nhiều so với việc tạo thành Cu_7O với hàng rào năng lượng chỉ có 2,7 hoặc 7,9 kcal/mol. Ngoài ra sản phẩm $Cu_7O + N_2$ có giá trị năng lượng tương quan -42,2 kcal/mol, quá trình tỏa ra lượng nhiệt đáng kể thuận lợi cho quá trình xảy ra. Điều này cho thấy sản phẩm chính của quá trình là $Cu_7O + N_2$. Do vậy trong giai đoạn tiếp theo của quá trình phân hủy chúng tôi chỉ xét cho phản ứng giữa phân tử N_2O thứ hai với cluster Cu_7O.

Trong quá trình đầu tiên này, khi so sánh một số giá trị về năng lượng hấp phụ với một số kết quả nghiên cứu lý thuyết đã được báo cáo cho thấy sự phù hợp tốt. Như vậy, phương pháp và bộ hàm đã chọn cho kết quả đáng tin cậy. Kết quả nghiên cứu cho giá trị năng lượng hấp phụ phân tử N_2O là –9,5 kcal/mol gần với kết quả khi sử dụng vật liệu xúc tác Cu-ZSM-5 (–10 kcal/mol) và Fe-ZSM-5 (–13 kcal/mol) [61]. Nếu xét giá trị năng lượng hoạt hóa của quá trình phân hủy phân tử N_2O đầu tiên trên cluster Cu_7 có giá trị thấp hơn được so với một số quá trình xảy ra trên các kim loại pha tạp vào zeolit ZSM-5, kết quả trên đơn nhân Cu-ZSM-5 (35,2 kcal/mol) [61], binuclear Cu-ZSM-5 (47,2 kcal/mol) [62] và Fe-ZSM-5 (63 kcal/mol) [30].

Giai đoạn thứ hai được bắt đầu bằng sự hấp phụ của phân tử N_2O thứ hai vào $IS7_a$, có thể diễn theo một trong một số đường phản ứng, như trong hình 3.4. Kết quả phân tích NPA được thực hiện cho hợp chất trung gian $IS7_a$, thu được kết quả có sự dịch chuyển electron từ nguyên tử Cu cho nguyên tử O, do đó chúng tích một phần điện tích dương ($Cu^{(3)}$, $Cu^{(4)}$: 0,476; $Cu^{(2)}$, $Cu^{(5)}$: 0,136, $Cu^{(6)}$: 0,117 và $Cu^{(1)}$: 0,084

electron). Từ đây có thể dự đoán sự hấp phụ của phân tử N_2O trên nguyên tử $Cu^{(4)}$ là mạnh nhất do sự tương tác tĩnh điện có giá trị lớn nhất. Tiếp theo, xảy ra phản ứng giữa phân tử N_2O với nguyên tử O của Cu_7O. Kết quả tính toán cho thấy quá trình phản ứng và hoàn trả xúc tác hình thành sản phẩm P1 (N_2 +O_2) xảy ra theo phương trình sau:

$$N_2O + Cu_7O \rightarrow Cu_7 + O_2 + N_2$$

Theo một cách khác, phân tử N_2O có thể hình thành liên kết trực tiếp với cluster Cu_7O thông qua nguyên tử O, từ đó hình thành nên các sản phẩm P2 (N_2O_2 + N_2) và P3 (2NO + N_2).

Trong đường phản ứng đầu tiên, $IS7_a$ hấp phụ phân tử N_2O thứ hai để tạo thành $IS1_b$. Quá trình này giải phóng một lượng năng lượng có giá trị –8,1 kcal/mol. Khi đó, nguyên tử $N^{(2)}$ của phân tử N_2O được hấp phụ trên nguyên tử $N^{(1)}$ với độ dài liên kết được xác định là 1,930 Å. Trong khi đó, khoảng cách liên kết $N^{(1)}$–$N^{(2)}$ và $N^{(1)}$–$O^{(2)}$ trong IS9 là 1,155 và 1,198 Å không khác nhiều so với trong phân tử N_2O tự do. Nguyên tử O trong $IS1_b$ liên kết với các nguyên tử $Cu^{(1)}$, $Cu^{(3)}$ và $Cu^{(4)}$ để tạo thành một chóp tam giác. Sau khi vượt qua $TS1/2_b$ (-8,0 kcal/mol) và giải phóng một năng lượng -2.5 kcal/mol, $IS1_b$ được chuyển về dạng đồng phân bền hơn $IS2_b$ tương ứng với nguyên tử $O^{(1)}$ hình thành một liên kết vòng với hai nguyên tử $Cu^{(3)}$ và $Cu^{(4)}$. Hợp chất trung gian $IS3_b$ được hình thành trực tiếp từ $IS2_b$ thông qua $TS2/3_b$ (23,0 kcal/mol) quá trình cần cung cấp một năng lượng có giá trị 8,2 kcal/mol. Tần số âm duy nhất –685i cm^{-1} của $TS2/3_b$ tương ứng với việc phá vỡ liên kết $N^{(1)}$–$O^{(2)}$ (1,487Å) và hình thành liên kết $O^{(1)}$–$O^{(2)}$ (1,623 Å).

Bảng 3.11: Năng lượng tương quan ΔE (kcal/mol) của hợp chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp, chất tham gia và sản phẩm của phản ứng phân hủy trực tiếp N_2O trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86

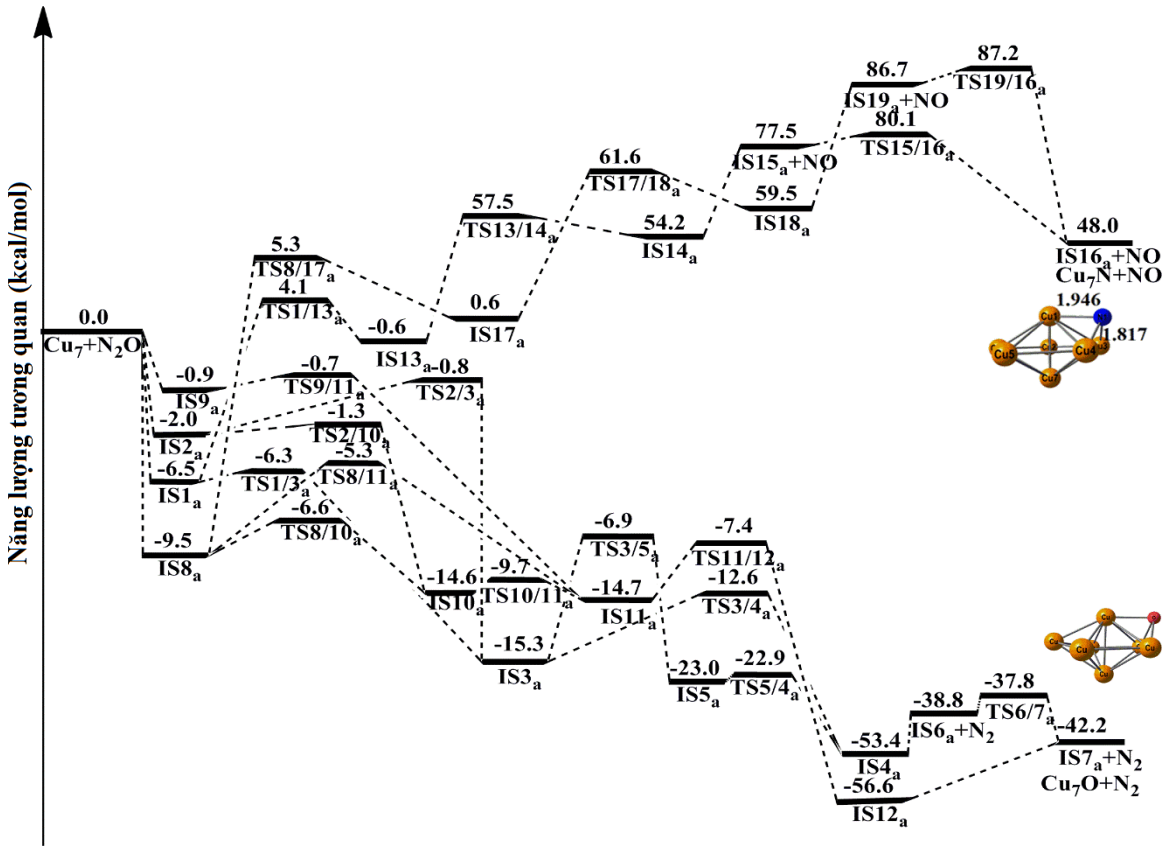
Hợp chất	ΔE (kcal/mol)	Hợp chất	ΔE (kcal/mol)	Hợp chất	ΔE (kcal/mol)
Cu_7+N_2O	0,0	$TS3/5_a$	-6,9	$IS8_b$+N_2	5,3
$IS1_a$	-6,5	$TS5/4_a$	-22,9	$IS9_b$	-8,6
$IS2_a$	-2,0	TS6/7a+N2	-37,8	$IS10_b$	-13,4

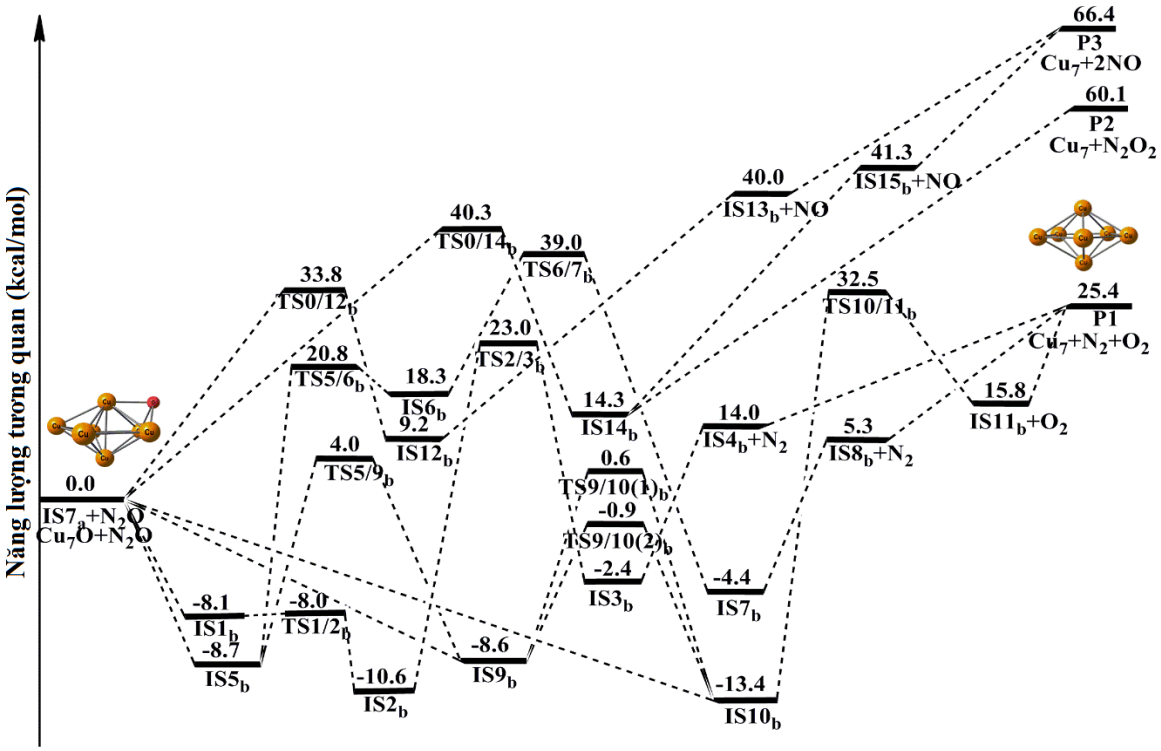
$IS3_a$	-15,3	$TS8/10_a$	-6,6	$IS11_b$	15,8
$IS4_a$	-53,4	$TS8/11_a$	-5,3	$IS12_b$	9,2
$IS5_a$	-23,0	$TS2/10_a$	-1,3	$IS13_b$+NO	40,0
$IS6_a$ + N2	-38,8	$TS9/11_a$	-0,7	$IS14_b$	14,3
$IS7_a$+N_2	-42,2	$TS10/11_a$	-9,7	$IS15_b$+NO	41,3
$IS8_a$	-9,5	$TS11/12_a$	-7,4	$TS1/2_b$	-8,0
$IS9_a$	-0,9	$TS1/13_a$	4,1	$TS2/3_b$	23,0
$IS10_a$	-14,6	$TS13/14_a$	57,5	$TS5/6_b$	20,8
$IS11_a$	-14,7	$TS15/16_a$+NO	80,1	$TS6/7_b$	39,0
$IS12_a$	-56,6	$TS8/17_a$	5,3	$TS5/9_b$	4,0
$IS13_a$	-0,6	$TS17/18_a$	61,6	$TS9/10(1)_b$	0,6
$IS14_a$	54,2	$TS19/16_a$+NO	87,2	$TS9/10(2)_b$	-0,9
$IS15_a$ + NO	77,5	$IS7_a$ + N_2O	0,0	$TS10/11_b$	32,5
$IS16_a$ + NO	48,0	$IS1_b$	-8,1	$TS0/12_b$	33,8
$IS17_a$	0,6	$IS2_b$	-10,6	$TS0/14_b$	40,3
$IS18_a$	59,5	$IS3_b$	-2,4	P1 ($2N_2$+O_2)	25,4
$IS19_a$+NO	86,7	$IS4_b$+N_2	14,0	P2 (N_2O_2+O_2)	60,1
$TS1/3_a$	-6,3	$IS5_b$	-8,7	P3 (2NO+O_2)	66,4
$TS2/3_a$	-0,8	$IS6_b$	18,3		
$TS3/4_a$	-12,6	$IS7_b$	-4,4		

Năng lượng cần thiết cung cấp cho quá trình trên lớn hơn so với phân tử N_2O đầu tiên, điều này cho thấy sự phân hủy nguyên tử N_2O thứ hai đưa về sản phẩm N_2 và O_2 mang tính quyết định trong quá trình phân hủy trực tiếp hai phân tử N_2O. Hình 3.4 cho thấy trong $IS3_b$ các phân tử O_2 và N_2 được hấp phụ trên cluster Cu_7, sau đó lần lượt xảy ra quá trình giải hấp phân tử N_2 để hình thành $IS4_b$ với năng lượng cần cung cấp là 16,4 kcal/mol. Cuối cùng, xúc tác cluster Cu_7 được hoàn trả khi phân tử O_2 trong $IS4_b$ được giải phóng với năng lượng giải hấp là 11,4 kcal/mol. Trong đường phản ứng thứ hai, phân tử N_2O hấp phụ trên nguyên tử $Cu^{(6)}$ trong $IS7_a$ để tạo thành $IS5_b$ với một năng lượng hấp phụ là -8,7 kcal/mol. Từ cấu trúc $IS5_b$, độ dài liên kết $Cu^{(6)}$–$N^{(2)}$ là 1,935 Å, tương tự khoảng cách hấp phụ trong IS15. Trong đường phản ứng này, quá trình xảy ra theo hai cách khác nhau. Đầu tiên xảy ra quá trình phá vỡ chóp tam giác hình thành giữa nguyên tử O với $Cu^{(1)}$, $Cu^{(3)}$ và $Cu^{(4)}$ trong các $IS5_b$

thông qua TS5/6$_b$ với hàng rào năng lượng 29,5 kcal/mol đưa về hợp chất trung gian IS6$_b$. Trong IS6$_b$, nguyên tử O$^{(1)}$ chỉ tham gia liên kết với nguyên tử Cu$^{(1)}$ với độ dài liên kết 1,732 Å, được rút ngắn hơn nhiều so với chiều dài trong IS5$_b$ là 2,024 Å. Sau đó, vượt qua một rào cản năng lượng có giá trị 20,7 kcal/mol tương ứng sự chuyển dịch nguyên tử O$^{(2)}$ từ nguyên tử N$^{(1)}$ tới nguyên tử O$^{(1)}$ để tạo thành IS7$_b$, quá trình giải phóng ra một nhiệt lượng trị giá 22,7 kcal/mol. Trong IS7$_b$, các phân tử N_2 và O_2 hấp phụ lần lượt trên các nguyên tử Cu$^{(6)}$ và Cu$^{(1)}$. Khi so sánh năng lượng tương quan giữa IS3$_b$ (-2,4 kcal/mol) và IS7$_b$ (-4,4 kcal/mol), sựchênh lệch mức năng lượng xuất phát từ vị trí hấp phụ của các phân tử trên cluster Cu_7 khác nhau. Sau đó phân tử N_2 và O_2 được giải hấp từ cluster đồng để tạo thành sản phẩm với một năng lượng giải hấp lần lượt là 9,7 kcal/mol và 20,1 kcal/mol. Ngoài ra, chúng tôi cũng khám phá các vị trí hấp phụ khác nhau của phân tử N_2O lên cluster Cu_7 nhằm tìm ra hướng phản ứng thuận lợi nhất cho quá trình phân hủy. Các hướng phản ứng còn lại được xét trong đường phản ứng thứ hai. Đường phản ứng thứ hai xuất phát từ IS7$_a$ hình thành hợp chất trung gian IS9$_b$ theo hai cách. Cách thứ nhất, sự hấp phụ của phân tử N_2O qua nguyên tử Cu$^{(5)}$ trực tiếp đưa về IS9$_b$. Quá trình này giải phóng năng lượng chỉ -8,6 kcal/mol. Sau khi phân tử N_2O được hấp phụ trên cluster trong IS9$_b$, độ dài liên kết N$^{(1)}$–N$^{(2)}$ và N$^{(1)}$–O$^{(2)}$ có giá trị là 1,161 Å và 1,200 Å, không khác biệt nhiều so với trong cấu trúc IS5$_b$ với giá trị năng lượng hấp phụ gần bằng nhau. Ngoài ra, IS9$_b$ có thể được hình thành từ IS5$_a$ qua IS5$_b$ và TS5/9$_b$ với hàng rào năng lượng 12,7 kcal/mol. Từ IS9$_b$, nguyên tử O di chuyển từ Cu$^{(3)}$ đến Cu$^{(5)}$ O qua TS9/10(1)$_b$ (0,6 kcal/mol) hoặc nguyên tử N$^{(2)}$ phá vỡ liên kết với Cu$^{(5)}$ hình thành liên kết mới với Cu$^{(6)}$ qua TS9/10(2)$_b$ (–0,9 kcal/mol) để hình thành IS10$_b$. Hoặc đồng phân IS10$_b$ có thể được tạo ra từ sự hấp phụ phân tử N_2O trên Cu$^{(4)}$ trong IS5$_b$. Năng lượng tương quan của trạng thái trung gian IS10$_b$ là –13,4 kcal/mol thấp hơn IS5$_b$ (–8,7 kcal/mol) và IS9$_b$ (–8,6 kcal/mol). Điều này tương ứng với độ dài liên kết N$^{(1)}$–Cu$^{(4)}$ trong IS10$_b$ là 1,841 Å ngắn hơn so với N$^{(1)}$–Cu$^{(6)}$ (1,935 Å) trong IS5$_b$ và N$^{(1)}$–Cu$^{(5)}$ (1,936 Å) trong IS9$_b$, hoàn toàn phù hợp với giá trị điện tích thông qua phân tích NBO cho IS8 đã được trình bày ở trên. Thông qua trạng thái chuyển tiếp TS10/11$_b$ (32,5 kacl/mol) với tần số ảo duy nhất có giá trị –599i cm^{-1} tương ứng với sự xuất hiện của liên kết O$^{(1)}$–O$^{(2)}$ (1,651 Å) và phá vỡ liên kết O$^{(1)}$–N$^{(2)}$ (1,339 Å). Sau đó, IS11$_b$ trung gian

được hình thành khi các phân tử O_2 được giải phóng từ cluster đồng, với năng lượng cần cung cấp là 29,2 kcal/mol. Cuối cùng, các phân tử N_2 được giải phóng tạo thành sản phẩm P1 với một năng lượng giải hấp là 9,6 kcal/mol. So với hàng rào năng lượng tương trong các phản ứng thứ hai (32,5 kcal/mol và 39,0 kcal/mol), năng lượng hoạt hóa trong đường phản ứng đầu tiên (23,0 kcal/mol) được ưu tiên về mặt năng lượng hơn. Kết quả tính toán cho thấy rằng giá trị hàng rào năng lượng của hai giai đoạn phản ứng được xác định là 2,7 và 33,6 kcal/mol, điều đó có nghĩa rằng phân hủy phân tử N_2O thứ hai xảy ra khó khăn hơn trong hai quá trình chu kỳ phân hủy N_2O. Kết quả tính toàn này phù hợp với các kết quả thực nghiệm trước đây của Kapteijn et al. [54] và kết quả lý thuyết được thực hiện bởi Liu et al.[62], nhóm Kapteijn nhận thấy rằng các phân tử O_2 được giải hấp xảy ra ở khoảng nhiệt độ 673K, và chỉ ra rằng phân hủy phân tử N_2O thứ hai xảy ra khó khăn. Còn nhóm Liu đã nghiên cứu các cơ chế của phân tử N_2O phân hủy trên binuclear Cu-ZSM-5 zeolit và thấy rằng những hàng rào năng lượng của hai phân tử N_2O phân ly lần lượt là 47,2 và 63,9 kcal/mol, trong đó đề xuất rằng các bước phân hủy liên kết N-O trong phân tử N_2O kiểm soát toàn bộ





Hình 3.39: Bề mặt thế năng của quá trình phân hủy trực tiếp N_2O trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86

chu kỳ phân hủy. Như vậy, từ việc so sánh các kết quả thu được cho thấy sự phù hợp tốt giữa nghiên cứu lý thuyết của chúng tôi với giá trị thực nghiệm cũng như những kết quả tính toán khác. Đối P2 (N_2O_2 + N_2), hình thành P2 có thể trải qua hai cách khác nhau. Từ $IS5_a$, cách đầu tiên vượt qua một hàng rào năng lượng cao 33,8 kcal/mol tương ứng trạng thái chuyển tiếp $TS0/12_b$, tạo $IS12_b$ (9,2 kcal/mol). $TS0/12_b$ mô tả cho quá trình hình thành đồng thời hai liên kết $N^{(2)}$–$O^{(1)}$ (1,978 Å) và $N^{(1)}$–$Cu^{(1)}$ (2,034 Å).

Hợp chất trung gian $IS14_b$ (14,3 kcal/mol) trong đường phản ứng thứ hai bắt nguồn từ việc hấp phụ phân tử N_2O thứ hai vào $IS5_a$ hình thành liên kết với hai nguyên tử $O^{(1)}$ và $Cu^{(3)}$ thông qua trạng thái chuyển tiếp $TS0/14_b$ với năng lượng cần thiết của 40,3 kcal/mol. So với cách đầu tiên, cách thứ hai là không thuận lợi về mặt năng lượng. Các nhóm N_2O_2 liên kết với $Cu^{(1)}$ nguyên tử của cluster qua $N^{(1)}$ nguyên tử ($IS12_b$) hoặc $Cu^{(3)}$ nguyên tử thông qua $N^{(1)}$ ($IS14_b$) với năng lượng tương quan có

giá trị tương ứng là 9,2 kcal/mol và 14,3 kcal/mol. Sản phẩm P3 được hình thành bằng việc giải hấp phân tử N_2O_2 từ $Cu^{(1)}$ và $Cu^{(3)}$ trong cluster Cu_7, quá trình cần cung cấp một nhiệt lượng có giá trị đáng kể bởi ít nhất 46 kcal/mol.

Đối với P3 (NO + N_2), có hai con đường để đưa về sản phẩm P3: sự phân cắt liên kết $N^{(1)}$–$N^{(2)}$ để giải phóng phân tử NO từ $IS12_b$ đưa về $IS13_b$ (40,0 kcal/mol) hoặc từ $IS14_b$ dẫn đến hợp chất trung gian $IS15_b$ (41,3 kcal/mol) không qua trạng thái chuyển tiếp. Sau đó, quá trình giải hấp của phân tử NO thứ hai từ $IS13_b$ và $IS15_b$ cần phải cung cấp một năng lượng khoảng 26,4 và 25,1 kcal/mol.

Khi sử dụng xúc tác cluster Cu_7 cho quá trình phân hủy N_2O, năng lượng hấp phụ tại vị trí thuận lợi nhất có giá trị –9,5 kcal/mol. Kết quả phân tích NBO cho thấy electron được chuyển từ các nguyên tố đồng của cluster sang nhóm NNO. Kết quả từ việc thiết lập các đường phản ứng của hệ cho thấy quá trình phân hủy trực tiếp hai phân tử N_2O trên cluster Cu_7 tạo thành ba sản phẩm P ($2N_2$+O_2; 25,4 kcal/mol)), P2 (N_2O_2+N_2; 60,1 kcal/mol) và P3 (2NO+N_2; 66,4). Sự phân huỷ này xảy ra gồm hai giai đoạn. Giai đoạn 1 là sự hấp phụ và phân hủy phân tử N_2O đầu tiên. Ở giai đoạn 2, phân tử N_2O thứ hai hấp phụ lên Cu_7O và xảy ra phản ứng giữa nguyên tử O và N_2O đưa về ba sản phẩm. Đường phản ứng thuận lợi nhất xuất phát từ việc hấp phụ N_2O vào nguyên tử $Cu^{(4)}$ và $Cu^{(1)}$ sau đó vượt qua hàng rào năng lượng có giá trị năng lượng tương quan là –12,6 kcal/mol trong giai đoạn đầu và 23,0 kcal/mol trong giai đoạn cuối để tạo thành sản phẩm P1. Như vậy, hàng rào năng lượng dự đoán là khoảng 33 kcal/mol, thấp hơn so với 50 kcal/mol trong phản ứng không sử dụng xúc tác. Trong khi đó, hình thành P2 và P3 đã vượt qua rào cản tương đối cao và năng lượng tương quan của chúng có giá trị lớn 60,1 và 66,4 kcal/mol. Các kết quả tính toán cho thấy rằng sự đóng góp của các sản phẩm P2 và P3 là ít quan trọng hơn so với P1 trong quá trình phân hủy hai phân tử N_2O.

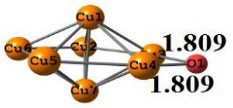
3.2.4.2. Phân hủy gián tiếp N_2O bằng H_2 trên cluster Cu_7

Chuyển hóa khí thải gây hại môi trường như N_2O thành những chất thân thiện với môi trường như N_2 bằng chất khử H_2 đã và đang thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học. Tuy nhiên, những nghiên cứu thực nghiệm cho thấy phản ứng đòi hỏi phải

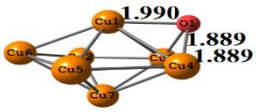
tiến hành ở nhiệt độ cao, chẳng hạn như khi không có xúc tác cần nhiệt độ lên đến 1700–3000K [44]. Một nghiên cứu khác liên quan đến sự khử N_2O bằng nguyên tử H mới sinh trong điện cực Pd|SrCe0.95Yb0.05O3–a|Ag cũng đòi hỏi phải cung cấp nhiệt độ ít nhất lên đến 550 K [57]. Việc nghiên cứu vai trò của xúc tác nhằm tìm ra những con đường thuận lợi nhất để phản ứng xảy ra là rất cần thiết. Vì vậy, hệ phản ứng này được lựa chọn khảo sát và nghiên cứu, kết quả tính toán xác định được phản ứng xảy ra qua hai giai đoạn. Đầu tiên là sự hấp phụ phân tử N_2O lên cluster Cu_7, sau đó xảy ra quá trình phân hủy và giải phóng N_2 đưa về cluster Cu_7O. Giai đoạn cuối mở đầu bằng việc hấp phụ H_2, sau đó xảy ra phản ứng với Cu_7O hình thành H_2O và hoàn trả xúc tác trở về trạng thái ban đầu. Giai đoạn thứ nhất đã được trình bày ở phần trên trong quá trình phân hủy trực tiếp hai phân tử N_2O trên cluster Cu_7.

Trên cluster Cu_7O ($IS4_a$) có bốn vị trí khác nhau xảy ra sự hấp phụ H_2, mở đầu cho bốn đường phản ứng hình thành sản phẩm H_2O+Cu_7. Từ hợp chất ban đầu Cu_7O đi qua hàng rào năng lượng 1,0 kcal/mol ($TS4/5_a$) ứng với nguyên tử O chuyển về dạng chóp liên kết đồng thời với ba nguyên tử Cu^4, Cu^3 và Cu^1 trong cấu trúc $IS5_a$ (–3,5 kcal/mol). Kết quả phân tích NPA mật độ điện tích trên nguyên tố cho hợp chất trung gian $IS5_a$ cho biết nguyên tử O nhận electron từ các nguyên tử đồng với điện tích là –1,135 ē, còn điện tích trên các nguyên tử đồng là Cu^1: 0,084; Cu^2, Cu^5: 0,136 ē; Cu^3, Cu^4: 0,476 ē.

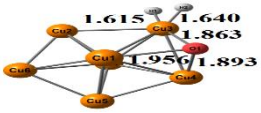
Từ $IS5_a$, phân tử H_2 hấp phụ vào Cu^3 hình thành hợp chất $IS1_b$, quá trình giải phóng ra năng lượng 7,1 kcal/mol. Sau đó bằng cách vượt qua trạng thái chuyển tiếp $TS1/2_b$ với hàng rào năng lượng 11,6 kcal/mol xảy ra quá trình cắt đứt liên kết H^1–H^2 đồng thời hình thành liên kết O–H^1, $IS2_b$ (–22,8 kcal/mol) được tạo thành. $IS3_b$ được tạo ra khi nguyên tử H^2 tấn công vào O trong $TS2/3_b$ (–7,2 kcal/mol), hình thành phân tử H_2O phân tán trên cluster Cu_7 ứng với cấu trúc $IS3_b$ (–27,7 kcal/mol). Quá trình giải hấp H_2O cần cung cấp một năng lượng có giá trị 5,7 kcal/mol, thu được sản phẩm và hoàn trả lại xúc tác.



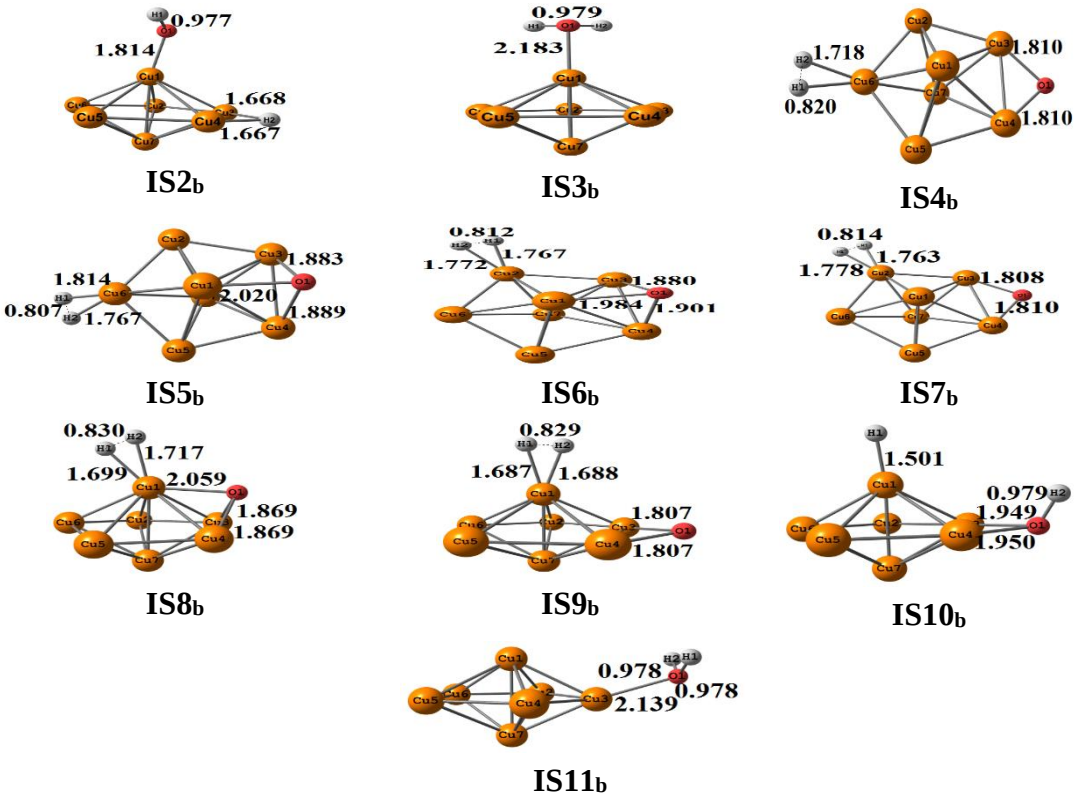
$IS6_a$



$IS7_a$



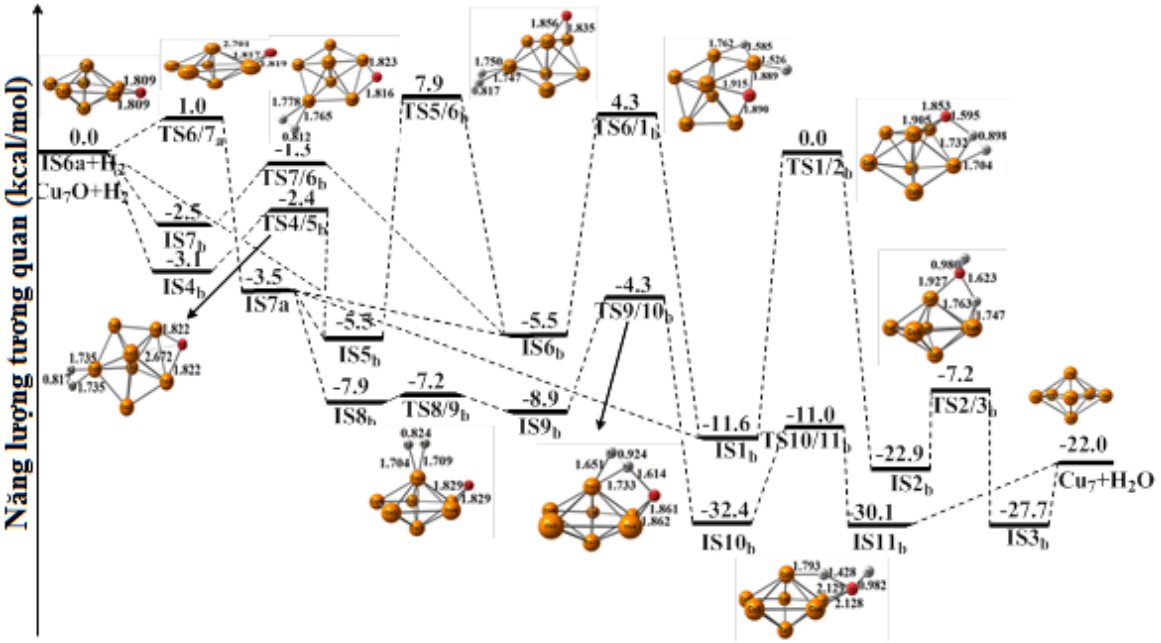
$IS1_b$



Hình 3.40: Cấu trúc hợp chất trung gian giai đoạn phản ứng thứ hai của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng H_2 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86

Khi H_2 hấp phụ vào nguyên tử Cu^6 của $IS5_a$ đưa về $IS1_b$ với giá trị năng lượng hấp phụ –5,5 kcal/mol. Ngoài ra $IS1_b$ có thể được hình thành bằng cách hấp phụ trực tiếp H_2 vào Cu^6 của Cu_7O ($IS4_a$) sau đó đi qua trạng thái chuyển tiếp $TS4/5_b$ có hàng rào năng lượng chỉ 0,7 kcal/mol. Trong $TS4/5_b$, nguyên tử O chuyển về trạng thái liên kết với đồng thời ba nguyên tử đồng tương tự trong cấu trúc $TS4/5_a$. Nguyên tử O tiếp tục dịch chuyển về gần nhóm H_2 trong cấu trúc $IS5_b$ qua $TS5/6_b$ (7,9 kcal/mol) đưa về hợp chất trung gian $IS6_b$ (–5,5 kcal/mol). Hợp chất trung gian $IS6_b$ còn có thể được hình thành qua hai con đường khác nữa. Con đường thứ nhất là hấp phụ trực tiếp H_2 vào Cu^2 của $IS5_a$ với năng lượng hấp phụ –5,5 kcal/mol. Con đường thứ hai xuất phát từ $IS7_b$ đi qua $TS7/6_b$ (–1,3 kcal/mol), với $IS7_b$ được tạo ra khi H_2 hấp phụ vào nguyên tử Cu^2 của chất đầu (Cu_7O). Phản ứng tiếp tục xảy ra khi đi qua $TS6/1_b$ với hàng rào 9,8 kcal/mol tạo thành $IS1_b$ và đưa về sản phẩm. Đường phản ứng cuối cùng là sự hấp phụ H_2 vào Cu^1 giải phóng ra –7,9 kcal/mol hình thành $IS8_b$. Khi đó, liên kết O–Cu^1 bị phá vỡ qua $TS8/9_b$ (–7,2 kcal/mol) đưa về hợp chất trung gian $IS9_b$

(–8,9 kcal/mol). Mặt khác, $IS9_b$ cũng được hình thành từ sự hấp phụ trực tiếp H_2 vào Cu^1 của chất ban đầu. $IS10_b$ (–32,4 kcal/mol) được tạo ra từ $IS9_b$, khi nguyên tử H^1 bứt khỏi liên kết với H^2 hình thành liên kết mới với O thông qua $TS9/10_b$ có hàng rào năng lượng 4,6 kcal/mol. Tiếp tục đi qua $TS10/11_b$ (–11,0 kcal/mol) hình thành phân tử H_2O phân tán trên cluster Cu_7 bằng liên kết yếu giữa O và Cu^3 trong cấu trúc $IS11_b$ (–30,1 kcal/mol). Như vậy, khi phân tử H_2O phân tán trên bề mặt ở vị trí Cu^3 thuận lợi hơn so với vị trí Cu^1 với sự chênh lệch 2,4 kcal/mol. Sau đó, H_2O đi vào pha khí trả lại xúc tác ban đầu, quá trình cần 7,9 kcal/mol năng lượng.



Hình 3.41: Bề mặt thế năng giai đoạn phản ứng thứ hai của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng H_2 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86

Phương pháp phiếm hàm mật độ được sử dụng để nghiên cứu quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng H_2 trên cluster Cu_7. Việc thiết lập đường phản ứng cho hệ cho thấy phản ứng đi qua hai giai đoạn chính. Giai đoạn thứ nhất là quá trình hấp phụ và phân hủy N_2O, thu được N_2 và cluster Cu_7O với hàng rào năng lượng của quá trình thuận lợi nhất chỉ có 2,7 kcal/mol. Giai đoạn thứ hai tương ứng quá trình phân tử H_2 được hấp phụ lên Cu_7O xảy ra phản ứng với nguyên tử O hình thành sản phẩm H_2O và cluster Cu_7. Quá trình đi qua bốn đường phản ứng khác nhau ứng với các vị trí hấp phụ H_2 lên Cu_7O. Kết quả tính toán cho thấy, đường phản ứng được ưu tiên nhất ứng với sự hình thành liên kết giữa phân tử H_2 và nguyên tử Cu^1 của Cu_7O, với hàng rào

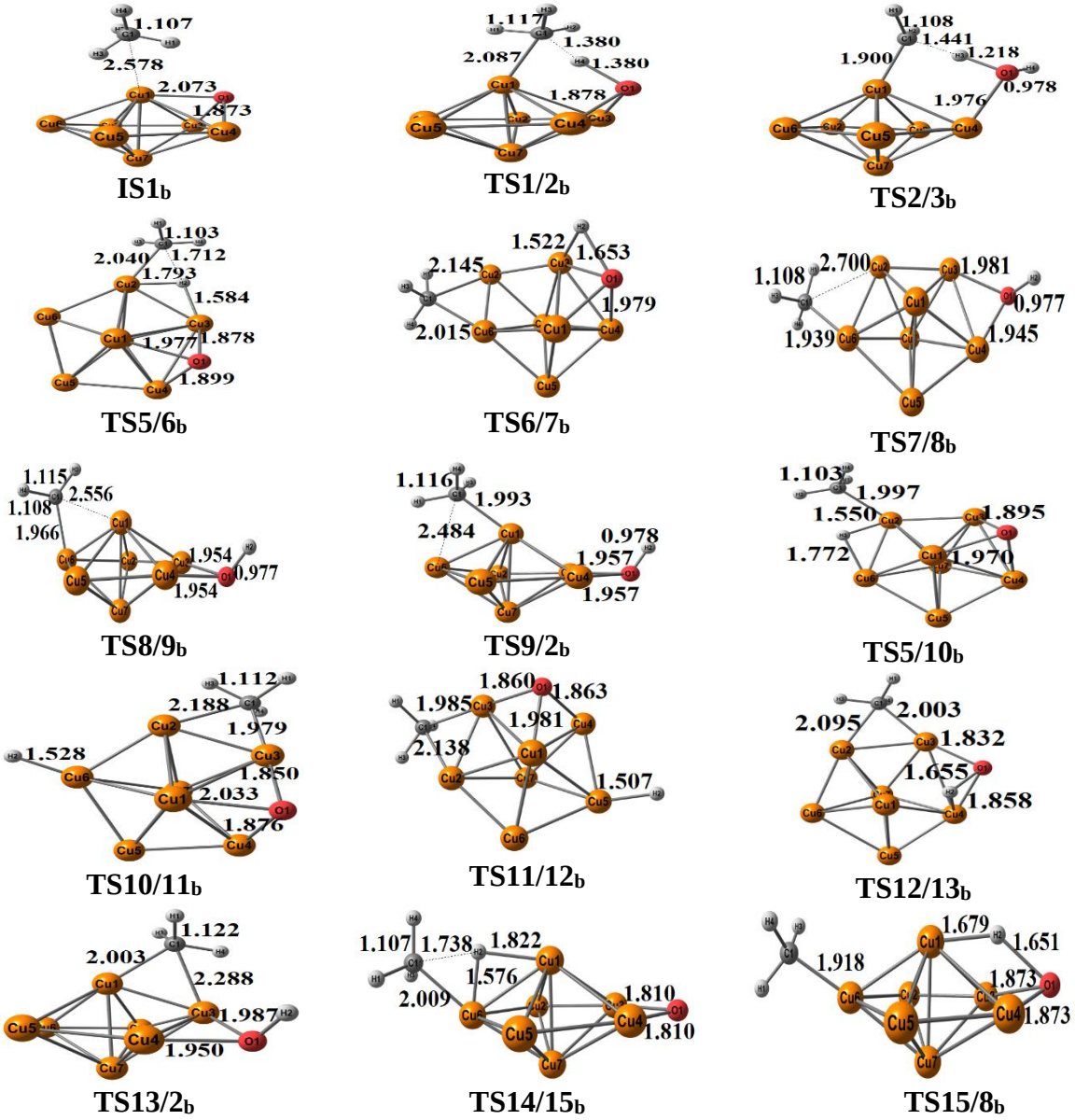
năng lượng tương quan 21,4 kcal/mol. So với việc phân hủy trực tiếp hai phân tử N_2O trên Cu_7 thì việc sử dụng thêm khí H_2 có tính chất khử làm cho quá trình diễn ra thuận lợi hơn, với việc giảm đáng kể hàng rào năng lượng và sự bù trừ năng lượng bởi các quá trình tỏa nhiệt trong các giai đoạn khác nhau của phản ứng.

3.2.4.3. Phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7

Như vậy sự phân hủy gián tiếp N_2O với sự có mặt của một số chất như CO, H_2 đã được nghiên cứu trên các nền xúc tác khác nhau. Kết quả tính toán cho thấy xúc tác cluster kim loại bạc và đồng thúc đẩy quá trình phân hủy trên. Bên cạnh đó, nhóm CH là tác nhân quan trọng trong khí thải động cơ đốt trong. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn để nghiên cứu quá trình phân hủy đồng thời N_2O và CH_4 trên cluster Cu_7. Các kết quả tính toán cho thấy phản ứng xảy ra qua năm giai đoạn. Đầu tiên là sự hấp phụ và phân hủy N_2O đưa về N_2 và một nguyên tử O phân tán trên cluster Cu_7. Tiếp theo, một phân tử CH_4 hấp phụ trên cluster Cu_7O, sau đó xảy ra phản ứng đưa về sản phẩm N_2, H_2O và Cu_7CH_2. Giai đoạn thứ ba là quá trình phân tử N_2O thứ hai hấp phụ và phản ứng với nhóm CH_2 trên cluster Cu_7CH_2 đưa về sản phẩm N_2 và H_2O hoặc HCHO. Sau đó, cluster Cu_7C có thể hấp phụ và phản ứng tiếp với phân tử N_2O thứ ba đưa về sản phẩm là N_2 và một phân tử CO phân tán trên cluster Cu_7. Cuối cùng, một phân tử N_2O nữa hấp phụ trên Cu_7CO sau đó phản ứng với nhóm CO hoàn trả xúc tác và giải phóng ra khí N_2 và CO_2.

Kết quả tính toán cho giai đoạn đầu tiên đã được thảo luận ở trên, kết thúc giai đoạn này tạo ra Cu_7O ($IS5_a$) tiếp tục tham gia vào quá trình phân hủy đồng thời N_2O và CH_4. Phân tử CH_4 hấp phụ vào các vị trí khác nhau của Cu_7O, tương ứng với ba đường phản ứng đưa về sản phẩm của giai đoạn này là cluster Cu_7CH_2 và H_2O. Đầu tiên, phân tử CH_4 hấp phụ vào nguyên tử Cu^1 với năng lượng 1,9 kcal/mol tạo thành $IS1_b$. Quá trình tiếp tục vượt qua hàng rào năng lượng 11,4 kcal/mol đưa về $IS2_b$ (–19,7 kcal/mol) ứng với sự phá vỡ liên kết $C–H^4$, hình thành liên kết giữa $O–H^4$. Nguyên tử H thứ hai cắt đứt liên kết với nguyên tử C và tấn công vào nguyên tử O qua $TS2/3_b$ (14,6 kcal/mol) để tạo thành $IS3_b$ (–6,4 kcal/mol). Trong $IS3_b$, một phân tử nước hình thành liên kết với Cu^4 còn nhóm CH_2 hình thành liên kết với nguyên tử

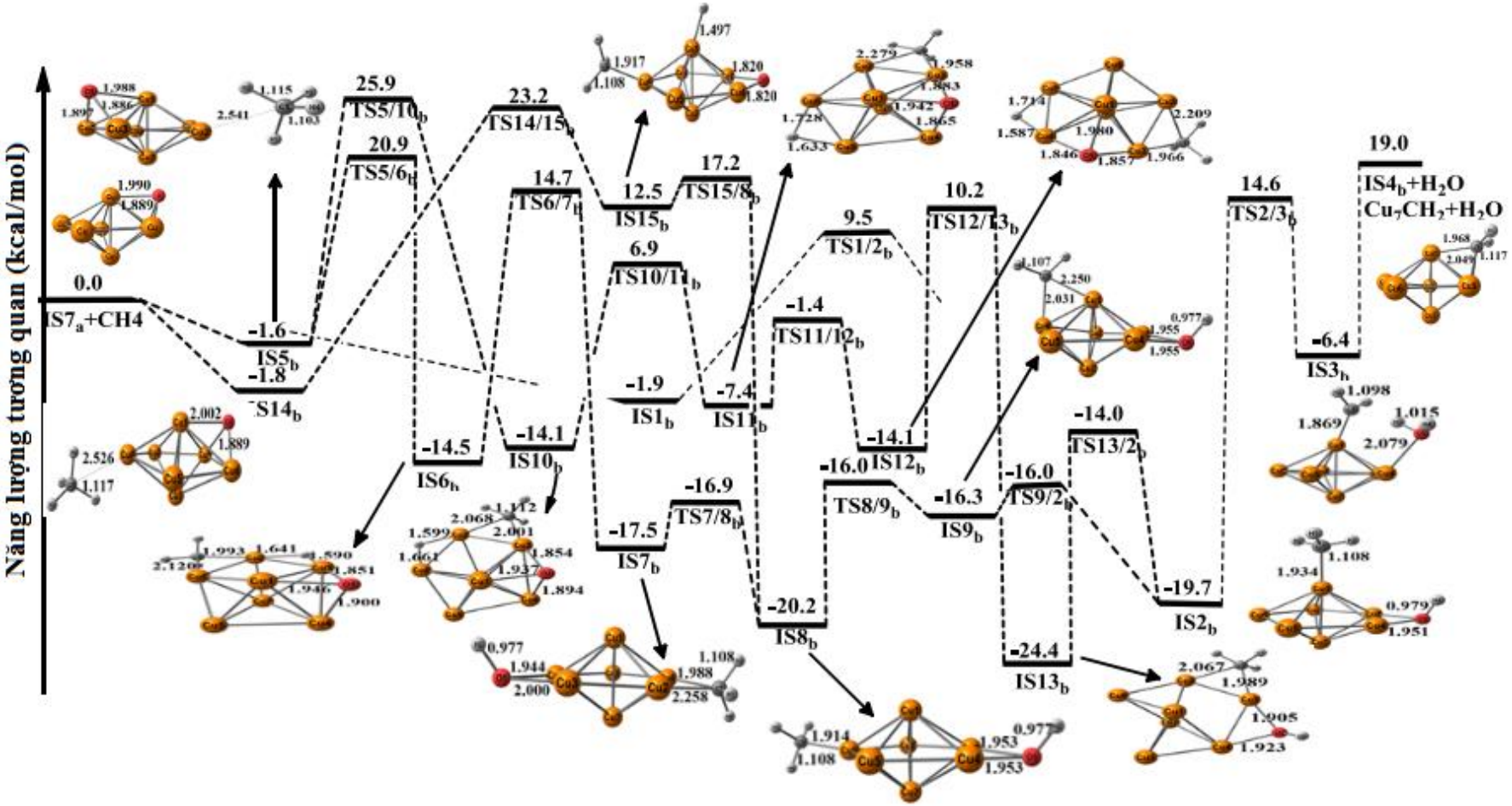
Cu^1 của cluster Cu_7. Với độ dài liên kết Cu^4–O có giá trị 2,079 Å, liên kết giữa chúng khá bền vững, điều này được thể hiện qua năng lượng giải hấp phân tử nước ra khỏi cluster là 25,4 kcal/mol. Sau khi giải phóng phân tử H_2O ta thu được $IS4_b$ (Cu_7CH_2) kết thúc giai đoạn thứ hai của phản ứng phân hủy N_2O sử dụng chất khử CH_4.



Hình 3.42: Cấu trúc hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp giai đoạn phản ứng thứ hai của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86

Đường phản ứng thứ hai bắt đầu bằng sự hấp phụ CH_4 vào nguyên tử Cu^2 hình thành $IS5_b$ (–1,6 kcal/mol). Từ $IS5_b$, có hai cách khác nhau để đưa về hợp chất trung gian $IS2_b$. Cách đầu tiênlà vượt qua $TS5/6_b$ (20,9 kcal/mol), quá trình cắt đứt liên kết C–

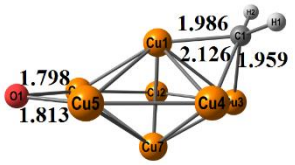
H^4 đưa về hợp chất trung gian $IS6_b$. Trong cấu trúc $IS6_b$, nguyên tử H^4 tạo cầu liên kết với hai nguyên tử Cu^2 và Cu^3 còn nhóm CH_3 tạo vòng ba cạnh với hai nguyên tử Cu^6 và Cu^2. Tiếp đó, quá trình phá vỡ liên kết cầu giữa nguyên tử H^4 với hai nguyên tử đồng và hình thành liên kết mới với nguyên tử O được mô tả trong $TS6/7_b$. Hàng rào năng lượng cần vượt qua tương ứng là 29,2 kcal/mol, sau đó tạo thành hợp chất $IS7_b$ (–17,5 kcal/mol). Từ $IS7_b$, nhóm CH_3 phá vỡ liên kết vòng ba cạnh, liên kết với một nguyên tử Cu^6 sau đó khép vòng với nguyên tử Cu^1 vượt qua hai hàng rào năng lượng có giá trị nhỏ là 0,6 và 3,8 kcal/mol tương ứng với hai trạng thái chuyển tiếp $TS7/8_b$ và $TS8/9_b$, thu được hợp chất trung gian $IS9_b$. Từ $IS9_b$ thu được hợp chất $IS2_b$ thông qua trạng thái chuyển tiếp $TS9/2_b$ là sự phá vỡ liên kết Cu^6–C với hàng rào năng lượng chỉ có 0,3 kcal/mol. Từ $IS5_b$, cách thứ hai được xuất phát từ sự tách nguyên tử H^2 ra khỏi nhóm CH_4 tạo thành liên kết với nguyên tử Cu^2 và Cu^6 thông qua trạng thái chuyển tiếp $TS5/10_b$ (25,9 kcal/mol) hình thành $IS10_b$ (–14,1 kcal/mol). Từ $IS10_b$, nguyên tử H^2 di chuyển từ liên kết vòng với hai nguyên tử Cu^6 và Cu^2 thông qua trạng thái chuyển tiếp $TS10/11_b$ hình thành liên kết với Cu^6 và Cu^5 với hàng rào năng lượng 21,0 kcal/mol. Sự dịch chuyển nguyên tử H^2 hình thành liên kết mới với nguyên tử Cu^5 và Cu^4 ứng với trạng thái chuyển tiếp $TS11/12_b$ có hàng rào năng lượng 6,0 kcal/mol thu được hợp chất $IS12_b$. Trạng thái chuyển tiếp $TS12/13_b$ ứng với sự phân cắt liên kết Cu–H^2 và hình thành liên kết O–H^2 với hàng rào năng lượng tương đối cao 24,3 kcal/mol. Từ $IS13_b$ vượt qua $TS13/2_b$ với hàng rào chỉ 10,4 kcal/mol, hợp chất $IS2_b$ được tạo thành. Như vậy, từ $IS5_b$ đưa về $IS2_b$ giai đoạn phân cắt liên kết C–H và giai đoạn hình thành liên kết O–H có hàng rào năng lượng khá lớn trong các đường phản ứng với 22,5 và 29,2 kcal/mol trong cách đầu tiên và 27,5 và 24,3 kcal/mol trong cách thứ hai. Đường phản ứng thứ ba là sự tấn của CH_4 vào nguyên tử Cu^6 của Cu_7O tạo thành $IS14_b$ (–1,8 kcal/mol), vượt qua $TS14/15_b$ (23,2 kcal/mol) để hình thành $IS15_b$ (12,5 kcal/mol) tương ứng quá trình phá vỡ liên kết C–H^2, nguyên tử H^2 di chuyển liên kết với Cu^1, và sau đó tấn công vào O bằng $TS15/16_b$ (17,2 kcal/mol) đưa về hợp chất $IS8_b$. Sau đó tiếp tục đi về sản phẩm tương tự đường phản ứng một. Như vậy, quá trình hấp phụ một phân tử CH_4 trên cluster Cu_7O và tham gia vào phản ứng với nguyên tử O đưa về sản phẩm cluster Cu_7CH_2 và giải phóng một phân tử H_2O.



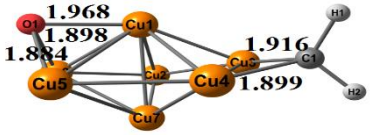
Hình 3.43: Bề mặt thế năng giai đoạn phản ứng thứ hai của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86

Giai đoạn này có thể đi qua ba đường phản ứng khác nhau để hình thành sản phẩm. Trong đó, thuận lợi nhất về mặt năng lượng là đường phản ứng xuất phát từ sự hấp phụ CH_4 vào nguyên tử Cu^1 đi qua $TS1/2_b$. Từ bề mặt thế năng hình 3.42 cho thấy, tốc độ phản ứng của giai đoạn này được quyết định bởi sự phân cắt liên kết C–H, đồng thời hình thành liên kết với nhóm OH tạo nên phân tử H_2O với hàng rào năng lượng là 34,3 kcal/mol đưa về sản phẩm H_2O và cluster Cu_7CH_2 ($IS4_b$) tiếp tục tham gia vào giai đoạn phản ứng tiếp theo.

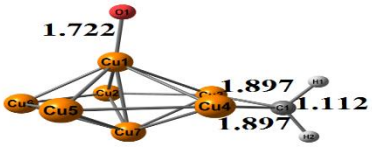
Giai đoạn phản ứng thứ ba xảy ra quá trình phân tử N_2O thứ ba hấp phụ lên cluster Cu_7CH_2 ($IS4_b$) và sau đó tham gia phản ứng với nhóm CH_2 hình thành sản phẩm. Quá trình này xảy ra qua hai bước. Bước đầu tiên là sự hấp phụ và phá vỡ liên kết N^1–O của phân tử N_2O giải phóng phân tử N_2 còn nguyên tử O phân tán trên cluster Cu_7CH_2. Bước tiếp theo xảy ra phản ứng giữa nguyên tử O và nhóm CH_2 hình thành hai sản phẩm (H_2O + Cu_7C) và (HCHO + Cu_7). Tùy thuộc vào vị trí hấp phụ phân tử N_2O mà quá trình phản ứng xảy ra theo những con đường khác nhau. Đường phản ứng đầu tiên xuất phát từ sự hấp phụ N_2O vào cluster Cu_7CH_2, hình thành hai liên kết N^2–Cu^3 và O–Cu^2, đưa về hợp chất trung gian $IS1_c$ (–19,4 kcal/mol). Thông qua $TS1/2_c$ (–11,3 kcal/mol) phá vỡ liên kết N^2–O đưa về $IS2_c$ (–53,0 kcal/mol). Trên cluster Cu_7 nhóm nguyên tử CH_2 liên kết qua Cu^1, Cu^3 và Cu^4 tạo thành chóp tam giác, nguyên tử O hình thành liên kết Cu^6 và Cu^7 tạo liên kết cầu và phân tử N_2 phân tán trên Cu^3. Cần cung cấp một năng lượng 7,6 kcal/mol để giải phóng phân tử N_2 thu được $IS3_c$ (–42,4 kcal/mol). Từ đây, nguyên tử O di chuyển tiến lại gần nhóm CH_2 để tham gia phản ứng qua $TS3/4_c$ (–41,4 kcal/mol) và $TS4/5_c$ (–12,3 kcal/mol) đưa về $IS5_c$ (–13,6 kcal/mol). Trong cấu trúc $IS5_c$, nguyên tử O liên kết với Cu^1, từ đây hai nguyên tử H của nhóm CH_2 lần lượt phá vỡ liên kết với nguyên tử C hình thành liên kết với nguyên tử O thông qua $TS5/6_c$ (–13,1 kcal/mol) và $TS6/7_c$ (–11,8 kcal/mol) hình thành nên phân tử H_2O và nguyên tử C trong $IS7_c$ (–12,3 kcal/mol).



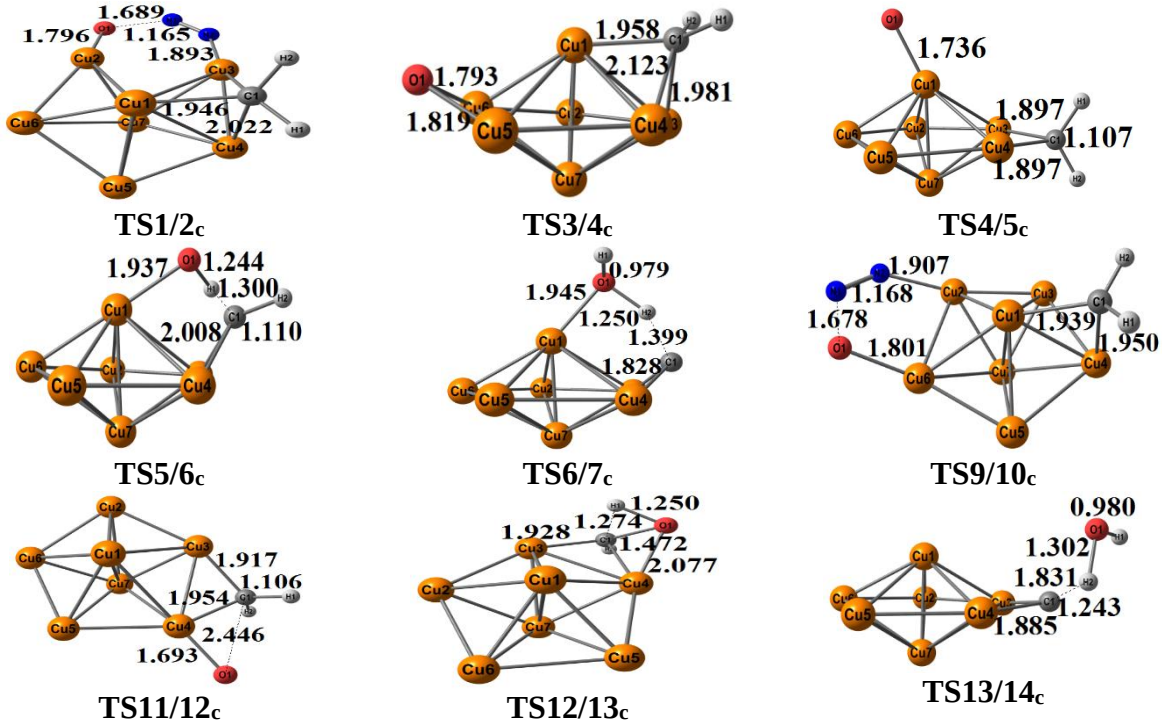
$IS3_c$



$IS4_c$



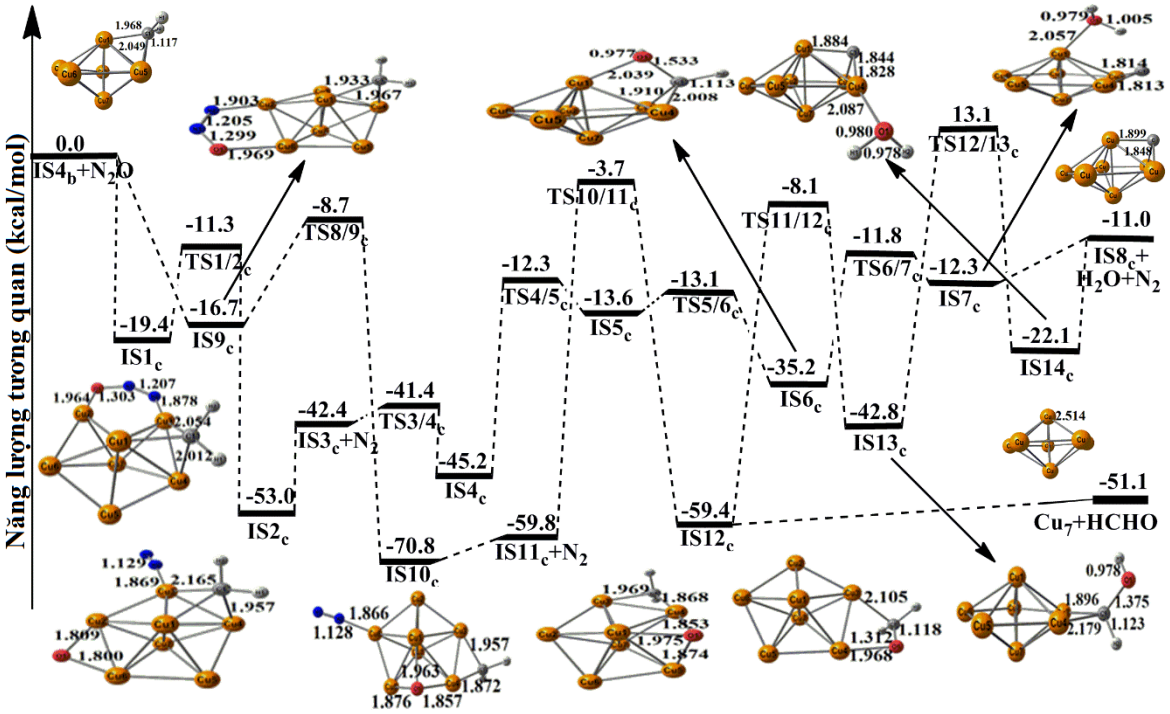
$IS5_c$



Hình 3.44: Cấu trúc trạng thái chuyển tiếp giai đoạn phản ứng thứ ba của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86

Quá trình giải hấp phân tử H_2O cần cung cấp một năng lượng nhỏ với giá trị 1,3 kcal/mol, ta thu được $IS8_c$ với một nguyên tử C phân tán trên Cu^4 và Cu^3 trong $IS8_c$ và phân tử H_2O và N_2. $IS8_c$ cũng có thể được hình thành bắt đầu bằng sự hấp phụ phân tử N_2O qua Cu^6 và Cu^2 trong $IS9_c$ với năng lượng hấp phụ có giá trị –18,6 kcal/mol. Quá trình phá vỡ liên kết O–N vượt qua hàng rào năng lượng 8,0 kcal/mol. Như vậy so với đường phản ứng thứ nhất, hàng rào năng lượng của quá trình phân cắt liên kết N^1–O có giá trị xấp xỉ 8 kcal/mol. Việc tạo thành $IS10_c$ (–70,8 kcal/mol) kèm theo sự giải phóng một năng lượng lớn có giá trị 54,1 kcal/mol, tạo thuận lợi cho những quá trình tiếp theo. Sau khi phân tử N_2 được giải phóng ra khỏi cluster, lúc này nguyên tử O liên kết với Cu^5 và Cu^4 còn nhóm CH_2 cũng tạo liên kết vong ba cạnh với Cu^4 và Cu^3 trong hợp chất trung gian $IS11_c$ (–59,8 kcal/mol). Quá trình trên cần một năng lượng giải hấp là 11,0 kcal/mol. Nguyên tử O và nhóm CH_2 hình thành liên kết thông qua $TS11/12_c$ (–3,7 kcal/mol) tạo thành phân tử HCHO phân tán trên cluster Cu_7 trong $IS12_c$ (–59,4 kcal/mol). Từ $IS12_c$, quá trình giải hấp HCHO chỉ cần 8,3 kcal/mol đưa về sản phẩm Cu_7+ HCHO+N_2, nguyên tử H^1 phá vỡ liên kết với C tạo

liên kết mới với O thông qua TS12/13$_c$ (–8,1kcal/mol) hình thành IS13$_c$ (–42,8kcal/mol). Phân tử H_2O thứ hai được hình thành khi nguyên tử H^2 bứt khỏi liên kết với C tạo liên kết với O qua TS13/14$_c$ (13,1 kcal/mol) đưa về IS14$_c$ (–22,1kcal/mol). Sự giải hấp phân tử H_2O cần cung cấp 11,1 kcal/mol ứng với quá trình đưa về hợp chất trung gian IS8$_c$, tiếp tục tham gia vào phản ứng phân tử N_2O tiếp theo.



Hình 3.45: Bề mặt thế năng giai đoạn phản ứng thứ ba của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86

Kết quả tính toán bề mặt thế năng cho thấy hầu hết các hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp trong giai đoạn ba đều có năng lượng tương quan thấp hơn so với hợp chất ban đầu Cu_7CH_2 + N_2O, chứng tỏ giai đoạn này thuận lợi về mặt năng lượng với giá trị hàng rào năng lượng thấp và năng lượng giải phóng trong quá trình hình thành hợp chất trung gian lớn. Sản phẩm H_2O + N_2 +Cu_7C được hình thành qua hai đường phản ứng khác nhau, trong đó đường phản ứng thứ nhất thuận lợi hơn về mặt năng lượng với giá trị hàng rào năng lượng 32,9 kcal/mol. Bên cạnh đó, sản phẩm N_2 + HCHO + Cu_7 được hình thành với hàng rào năng lượng 56,1 kcal/mol. Xét về mặt năng lượng sản phẩm H_2O hình thành thuận lợi hơn.

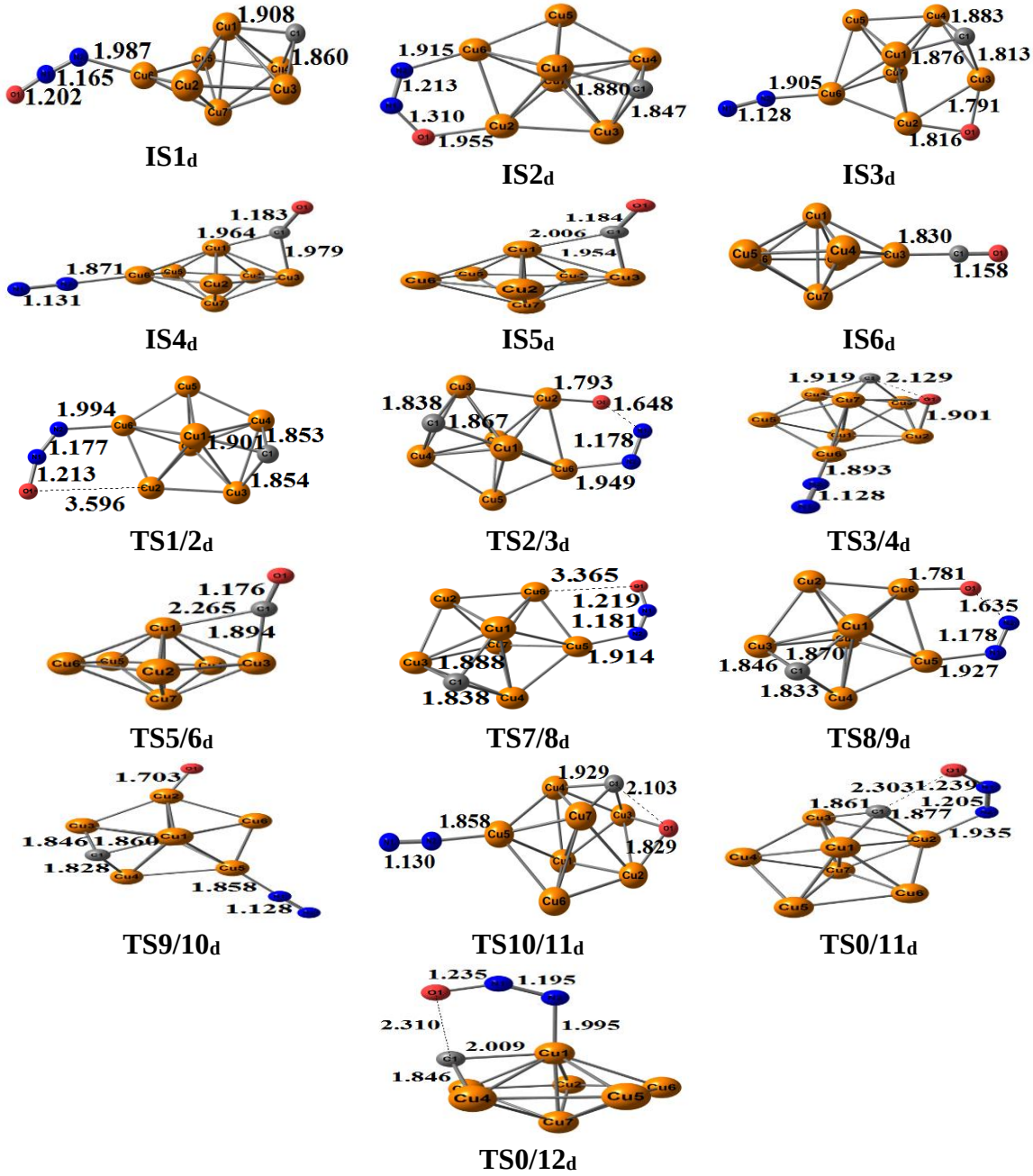
Giai đoạn tiếp theo của phản ứng xảy ra theo phương trình:

$$N_2O + Cu_7C \rightarrow Cu_7CO + N_2$$

Một phân tử N_2O hấp phụ vào hợp chất trung gian $IS8_c$ thông qua những vị trí khác nhau. Từ đó xảy ra quá trình phá vỡ liên kết N^1–O hình thành phân tử N_2 và nguyên tử O. Sau đó nguyên tử O hình thành liên kết với nguyên tử C trên cluster Cu_7 hình thành phân tử CO phân tán trên Cu_7. Kết quả tính toán bề mặt thế năng cho giai đoạn phản ứng này cho thấy có bốn đường phản ứng khác nhau xuất phát từ $IS8_c$.

Đường phản ứng đầu tiên được mở đầu bằng quá trình hấp phụ N_2O vào nguyên tử Cu^6 của cluster Cu_7 giải phóng ra một năng lượng 5,7 kcal/mol, với độ dài liên kết N^2–Cu^6 là 1,987 Å. Bằng cách vượt qua hàng rào năng lượng chỉ 1,1 kcal/mol, phân tử N_2O hình thành liên kết vòng 5 cạnh với hai nguyên tử Cu^6 và Cu^2 trong $IS2_d$ (–18,2 kcal/mol). Khoảng cách liên kết N^1–O thay đổi từ 1,202 Å ($IS1_d$) qua 1,310 Å ($IS2_d$) lên tới 1,648 Å ($TS2/3_d$) tương ứng quá trình phá vỡ liên kết N^1–O với hàng rào năng lượng 6,2 kcal/mol tạo thành phân tử N_2 hấp phụ trên Cu^6 ($IS3_d$). Điều này dẫn đến liên kết của nhóm N_2 trong $IS3_d$ tăng lên với giá trị các khoảng cách liên kết lần lượt là N^2–Cu^6 (1,905 Å), N^1–N^2 (1,128 Å), lúc này nguyên tử O hình thành liên kết vòng ba cạnh với nguyên tử Cu^2 và Cu^3. $IS4_d$ được hình thành từ $IS3_d$ thông qua trạng thái chuyển tiếp $TS3/4_d$ với hàng rào năng lượng tương đối cao (24,0 kcal/mol). Tần số ảo duy nhất –230i cm^{-1} trong $TS3/4_d$ ứng với dao động hình thành liên kết C–O (2,129 Å). Quá trình này giải phóng ra một năng lượng lớn với giá trị 64,6 kcal/mol, tạo thuận lợi cho quá trình giải hấp N_2 (10,4 kcal/mol) hình thành $IS5_d$. Trong $IS5_d$, nhóm CO tạo liên kết vòng ba cạnh với Cu^1 và Cu^3, sự phân cắt liên kết C–Cu^1 xảy ra dễ dàng với hàng rào năng lượng chỉ 0,4 kcal/mol chuyển về $IS6_d$ giải phóng 11,8 kcal/mol. Phân tử N_2O hấp phụ vào nguyên tử Cu^5 hình thành $IS7_d$ đồng thời giải phóng một năng lượng 11,3 kcal/mol mở đầu cho đường phản ứng thứ hai. Tương tự đường phản ứng đầu tiên, quá trình phá vỡ liên kết N^1–O cần vượt qua hai trạng thái chuyển tiếp tương ứng là $TS7/8_d$ và $TS8/9_d$ với hàng rào năng lượng tương đối thấp lần lượt là 3,0 và 5,6 kcal/mol, kèm theo sự giải phóng năng lượng khi hình thành $IS8_d$ (7,0 kcal/mol) và $IS9_d$ (39,3 kcal/mol). Quá trình này tạo thuận lợi cho bước phản ứng tiếp theo. Trong $IS9_d$, nguyên tử O liên kết với Cu^6 và Cu^2 di chuyển tới nguyên tử Cu^2 và Cu^3 thông qua $TS9/10_d$ với hàng rào năng lượng khá lớn

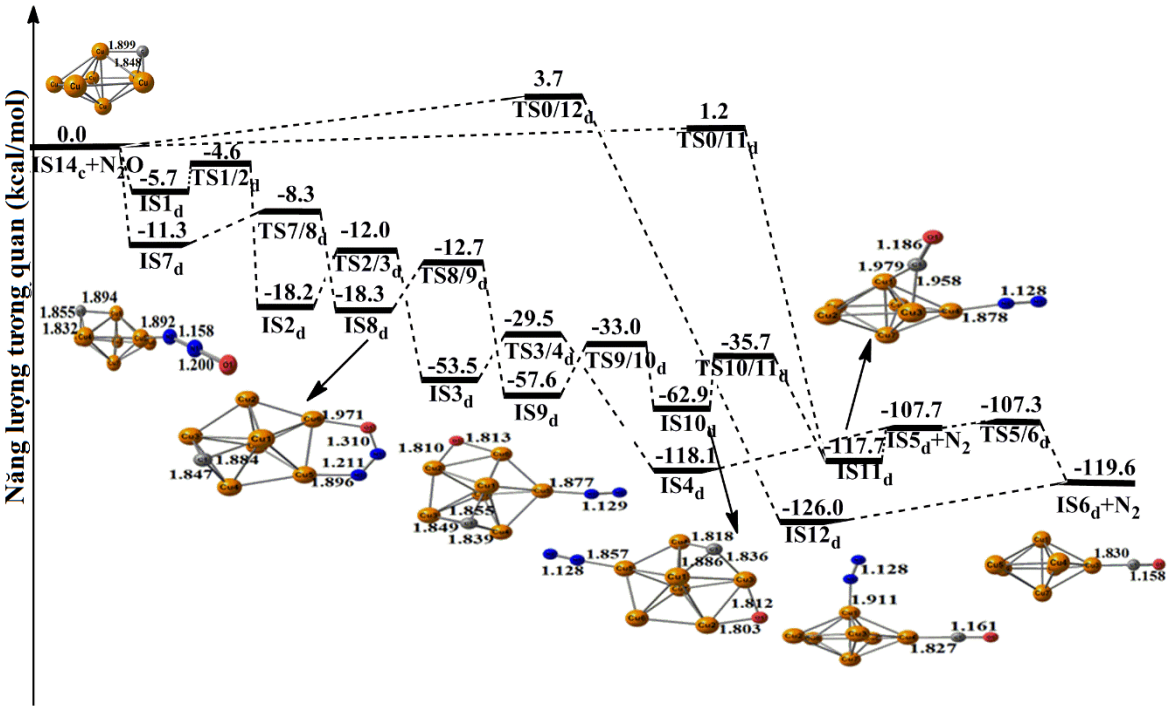
24,6 kcal/mol. Quá trình hình thành liên kết C–O là giai đoạn quyết định trong đường phản ứng này thông qua trạng thái chuyển tiếp TS10/11$_d$ (–35,7 kcal/mol) đưa về hợp chất IS11$_d$ (–117,7 kcal/mol).



Hình 3.46: Cấu trúc hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp giai đoạn phản ứng thứ tư của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86

Tiếp theo xảy ra quá trình giải hấp N_2 với năng lượng 10,0 kcal/mol thu được IS5$_d$. Trong sự so sánh với đường phản ứng đầu tiên, cho thấy quá trình hình thành

phân tử CO là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng, trong đó đường phản ứng thứ hai có hàng rào năng lượng (27,2 kcal/mol) cao hơn đường phản ứng đầu tiên (24,0 kcal/mol).



Hình 3.47: Bề mặt thế năng giai đoạn phản ứng thứ tư của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86

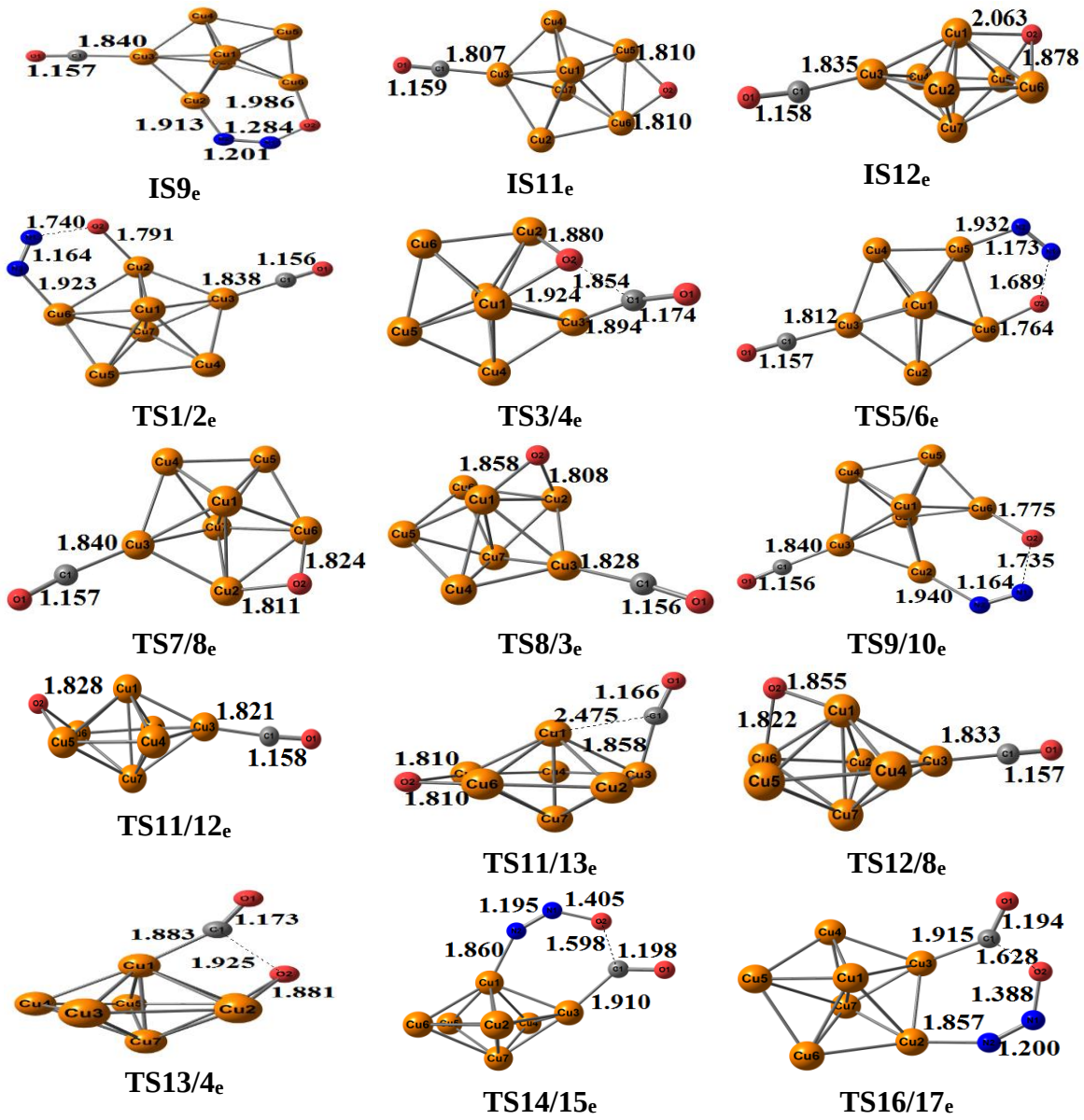
Hai đường phản ứng còn lại xuất phát từ sự tấn công trực tiếp của nhóm N_2O vào nguyên tử C. Trạng thái chuyển tiếp $TS0/11_d$ tương ứng quá trình cắt đứt liên kết N^1–O và hình thành liên kết mới C–O đưa về hợp chất trung gian $IS11_d$ với hàng rào năng lượng 1,2 kcal/mol. Đường phản ứng còn lại qua $TS0/12_d$ với hàng rào năng lượng 3,7 kcal/mol tạo thành $IS12_d$ (–126,0 kcal/mol), với phân tử N_2 và CO hấp phụ lần lượt trên Cu^1 và Cu^3. Quá trình trên giải phóng một năng lượng lớn thuận lợi cho quá trình giải hấp phân tử N_2 với năng lượng chỉ 6,4 kcal/mol, thu được hợp chất $IS6_d$ tiếp tục tham gia vào quá trình phân hủy N_2O tiếp theo.

Kết quả tính toán bề mặt thế năng cho giai đoạn phản ứng thứ tư cho thấy, có bốn đường phản ứng khác xuất phát từ $IS14_c$ + N_2O đưa về sản phẩm N_2 + Cu_7CO ($IS6_d$). Từ bề mặt thế hình 3.4.17 nhận thấy hầu hết các cấu trúc trung gian và trạng thái chuyển tiếp đều có năng lượng tương quan thấp. Tốc độ phản ứng được quyết định bởi quá trình hình thành liên kết C–O với hàng rào năng lượng tương đối cao

(xấp xỉ 30 kcal/mol), nhưng phản ứng lại thuận lợi khi có năng lượng giải phóng ra của quá trình đó có giá trị lớn hơn (55 kcal/mol). Đường phản ứng thứ hai thuận lợi nhất về mặt năng lượng.

Giai đoạn cuối cùng của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 là giai đoạn giải phóng ra khí CO_2 và N_2. Xuất phát từ việc hấp phụ một phân tử N_2O lên hợp chất trung gian $IS6_d$ (Cu_7CO), sau đó xảy ra quá trình phân hủy và phản ứng giữa N_2O và nhóm CO đưa về sản phẩm. Giai đoạn này xảy ra qua năm đường phản ứng khác nhau, tương ứng là các vị trí hấp phụ khác nhau của N_2O vào $IS6_d$. Đường phản ứng đầu tiên là sự hấp phụ N_2O vào hai nguyên tử Cu_2 và Cu_6 với năng lượng hấp phụ là 13,9 kcal/mol. Quá trình cắt đứt liên kết N^1–O thông qua trạng thái chuyển tiếp $TS1/2_e$ với hàng rào năng lượng 11 kcal/mol. $IS2_e$ được hình thành đồng thời giải phóng ra một năng lượng có giá trị lớn 44,8 kcal/mol, tạo điều kiện thuận lợi cho các bước tiếp theo. Việc giải hấp phân tử N_2 ra khỏi $IS2_e$ chỉ cần 7,6 kcal/mol đưa về $IS3_e$ (–51,1 kcal/mol). Lúc này nhóm CO và nguyên tử O hấp phụ trên các nguyên tử Cu có vị trí gần nhau. Phân tử CO_2 được hình thành khi vượt qua hàng rào năng lượng 20,8 kcal/mol tương ứng sự cắt đứt liên kết giữa O^2 và nguyên tử Cu đồng thời hình thành liên kết O^2–C trong hợp chất $IS4_e$. Như vậy, đây là giai đoạn quyết định tốc độ của quá trình. Trong $IS4_e$, phân tử CO_2 hình thành một liên kết yếu với cluster thông qua nguyên tử Cu^3, với độ dài liên kết 2,319 Å, điều này phù hợp với năng lượng giải hấp CO_2 và hoàn trả xúc tác Cu_7 chỉ 1,5 kcal/mol.

Đường phản ứng thứ hai được mở đầu bằng sự hấp phụ N_2O thông qua hai nguyên tử Cu^5 và Cu^6. Tại vị trí này, năng lượng hấp phụ giải phóng ra có giá trị lớn nhất với 17,7 kcal/mol. Tương tự với đường phản ứng đầu tiên, đường phản ứng thứ hai xảy ra quá trình phân cắt liên kết N^1–O^2 thông qua trạng thái chuyển tiếp $TS5/6_e$ với hàng rào năng 9,4 kcal/mol, đồng thời quá trình giải phóng ra một năng lượng có giá trị 25,6 kcal/mol khi hình thành $IS6_e$. Cung cấp năng lượng 6,4 kcal/mol cho quá trình giải hấp phân tử N_2 thu được $IS7_e$. Trong cấu trúc $IS7_e$, nguyên tử O tạo liên kết vòng ba cạnh với hai nguyên tử Cu^6 và Cu^2 còn nhóm CO liên kết với Cu^3. Từ $IS7_e$, nguyên tử O chuyển về trạng thái liên kết chóp tam giác với ba nguyên tử đồng thông qua $TS7/8_e$, sau đó chuyển sang hợp chất trung gian $IS3_e$ qua $TS8/3_e$ với hàng rào năng lượng



Hình 3.48: Cấu trúc hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp của giai đoạn phản ứng thứ năm của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86

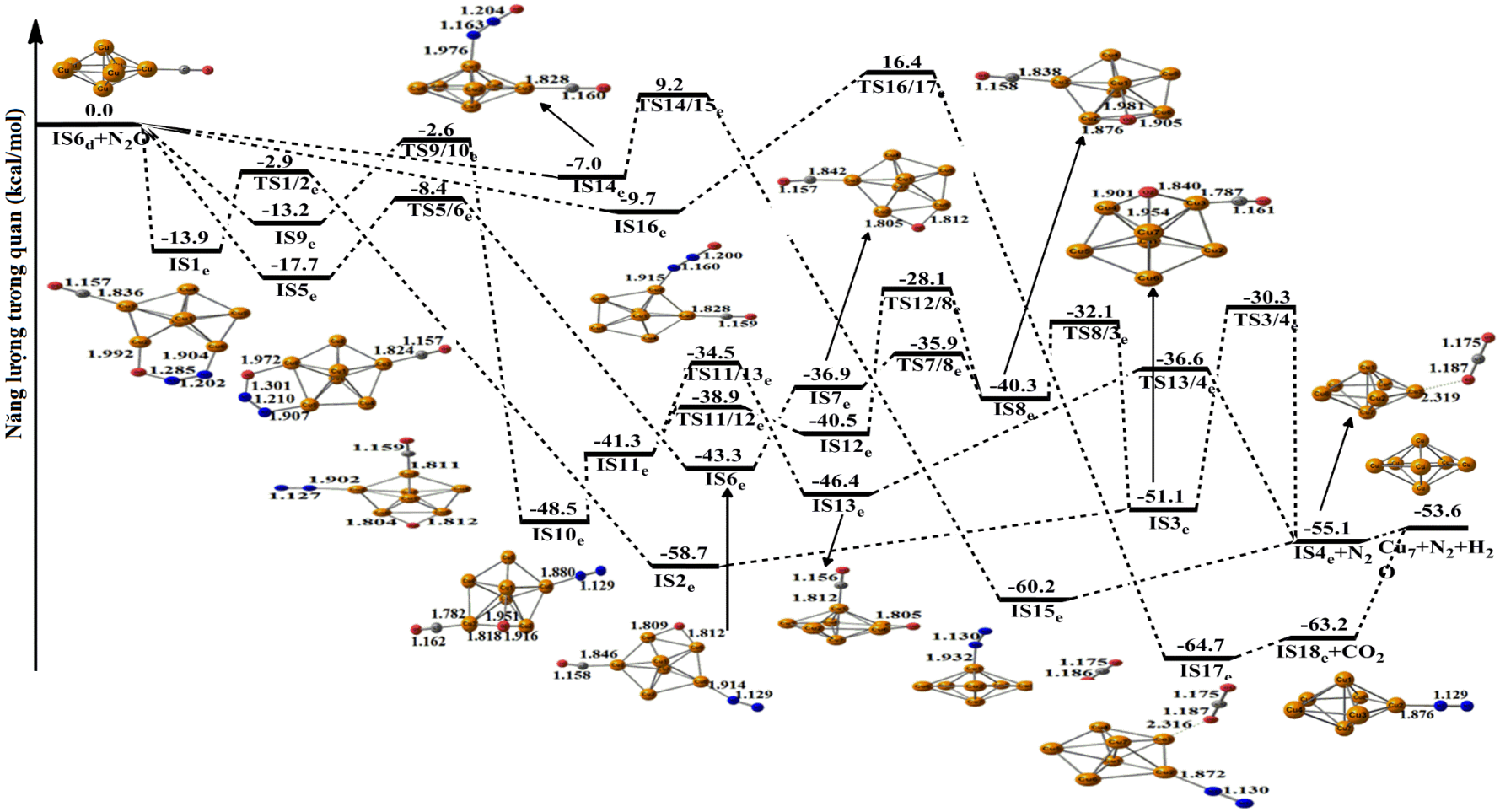
của hai quá trình tương ứng là 1,0 và 8,2 kcal/mol. $IS3_e$ hình thành từ $IS7_e$ rất thuận lợi về mặt năng lượng. Sản phẩm được hình thành từ $IS3_e$ đã xét ở đường phản ứng đầu tiên. Như vậy, hai đường phản ứng đầu tiên này đều có giai đoạn giới hạn là sự hình thành phân tử CO_2 thông qua trạng thái chuyển tiếp $TS3/4_e$, đường phản ứng đầu thuận lợi hơn về mặt năng lượng.

Đường phản ứng thứ ba, cũng được xuất phát từ sự hấp phụ phân tử N_2O tiếp theo vào vị trí Cu^2 và Cu^6 nhưng vị trí ngược lại với $IS1_e$, trong $IS9_e$ nguyên tử N^2 và

O^2 của phân tử N_2O hấp phụ lên cluster tương ứng qua nguyên tử Cu^2 và Cu^6. Năng lượng giải phóng ra của quá trình này là –13,2 kcal/mol, không khác nhiều so với $IS1_e$ (13,9 kcal/mol). Từ $IS9_e$ đến $IS12_e$ đi qua hai trạng thái chuyển tiếp và bốn hợp chất trung gian tương tự quá trình từ $IS5_e$ đến $IS8_e$ được xét đến trong đường phản ứng thứ hai. Với hàng rào năng lượng của hai trạng thái chuyển tiếp lần lượt là $TS9/10_e$ 10,6 kcal/mol và $TS11/12_e$ 2,4 kcal/mol, đồng thời với quá trình giải phóng ra một năng lượng có giá trị 35,3 kcal/mol tạo thuận lợi cho các quá trình phản ứng khác. Từ $IS12_e$, nguyên tử O^2 dịch chuyển lại gần nhóm CO thông qua trạng thái chuyển tiếp $TS12/8_e$ với hàng rào năng lượng 12,4 kcal/mol thu được hợp chất $IS8_e$. Sản phẩm thu được từ $IS8_e$ tương tự đường phản ứng thứ hai. Trong đường phản ứng thứ ba này, có thể thu được sản phẩm từ đường phản ứng khác xuất phát từ $IS11_e$ thông qua trạng thái chuyển tiếp $TS11/13_e$ mô tả quá trình nhóm CO dịch chuyển từ nguyên tử Cu^3 tới nguyên tử Cu^1 với hàng rào năng lượng 6,8 kcal/mol. Hợp chất trung gian $IS13_e$ (–46,4 kcal/mol) thu được từ quá trình trên có nguyên tử O^2 liên kết vòng ba cạnh với hai nguyên tử Cu^6 và Cu^5 còn nhóm CO liên kết với nguyên tử Cu^1. Phân tử CO_2 được hình thành khi đi qua hàng rào năng lượng có giá trị 9,8 kcal/mol tương ứng trạng thái chuyển tiếp $TS13/4_e$ đưa về $IS4_e$. Sau khi giải hấp CO_2 ra khỏi cluster thu được sản phẩm và hoàn trả lại xúc tác.

Một phân tử N_2O hấp phụ vào cluster qua nguyên tử Cu^1 mở đầu cho đường phản ứng thứ tư với năng lượng hấp phụ –7,0 kcal/mol. Đường phản ứng này chỉ đi qua một trạng thái chuyển tiếp duy nhất $TS14/15_e$ (9,2 kcal/mol) tương ứng xảy ra đồng thời quá trình phân cắt liên kết N^1–O^2 và hình thành liên kết C–O^2. Hình thành hai phân tử N_2 và CO_2 phân tán trên cluster trong $IS15_e$. Quá trình này giải phóng một năng lượng lớn có giá trị 52,8 kcal/mol. Sự giải hấp phân tử N_2 ra khỏi cluster chỉ tốn 5,1 kcal/mol hình thành hợp chất $IS4_e$ tiếp tục đưa về sản phẩm.

Đường phản ứng thứ năm khởi đầu từ sự hấp phụ N_2O vào cluster qua nguyên tử Cu^2, giải phóng 9,7 kcal/mol, liên kết N^2–Cu^2 được hình thànhcó độ dài 1,915 Å. Tương tự đường phản ứng thứ tư, quá trình tiếp theo xảy ra đồng thời hai quá trình cắt đứt liên kết N^1–O^2 và hình thành liên kết C–O^2 thông qua một trạng thái chuyển tiếp $TS16/17_e$ với hàng rào năng lượng 26,1 kcal/mol.



Hình 3.49: Bề mặt thế năng giai đoạn phản ứng thứ năm của quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 theo phương pháp BP86

Hợp chất $IS17_e$ (–64,7 kcal/mol) được tạo ra từ quá trình trên kèm theo sự giải phóng năng lượng. Quá trình tiếp theo là sự giải hấp phân tử CO_2 chỉ cần một năng lượng 1,5 kcal/mol đưa về $IS18_e$. Sản phẩm thu được khi phân tử N_2 được giải phóng vào pha khí cluster Cu_7 được hoàn trả về trạng thái ban đầu.

Trong giai đoạn cuối này, kết quả thiết lập bề mặt thế năng cho giai đoạn này cho thấy có năm đường phản ứng xuất phát từ Cu_7CO ($IS6_d$) + N_2O đưa về sản phẩm CO_2 + N_2 + Cu_7. Hầu hết các hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp đều có năng lượng tương quan thấp, các bước phản ứng chủ yếu là các quá trình tỏa nhiệt tạo điều kiện cho các phản ứng xảy ra. Đường phản ứng thứ hai thuận lợi về mặt năng lượng nhất với hàng rào năng lượng cao nhất là 20,8 kcal/mol.

Quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CH_4 trên cluster Cu_7 trải qua năm giai đoạn. Kết quả tính toán thu được bằng cách sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ BP86 với bộ hàm cơ sở cc–pvdz–pp cho Cu và aug–cc–pvdz đối với các nguyên tố N, O, C và H. Chúng tôi đã thiết lập được bề mặt thế năng cho từng giai đoạn khác nhau, quá trình đưa về hai sản phẩm P1 (N_2 + H_2O + CO_2) và P2 (N_2 + H_2O + HCHO). Trong đó sản phẩm thứ hai kém ưu tiên hơn so với sản phẩm P1 với hàng rào năng lượng có giá trị lớn 56,1 kcal/mol. Đối với sản phẩm P1, giai đoạn xảy ra khó khăn nhất là giai đoạn thứ hai tương ứng quá trình phân tử CH_4 được hấp phụ vào cluster Cu_7O, phản ứng với nguyên tử O trên cluster và giải phóng H_2O và đưa về sản phẩm Cu_7CH_2 hàng rào năng lượng của đường phản ứng thuận lợi nhất là 34,3 kcal/mol đồng thời năng lượng tương quan của các hợp chất có giá trị lớn. Bên cạnh đó, các giai đoạn tiếp theo đưa về sản phẩm có năng lượng tương quan thấp, đồng thời các quá trình giải phóng ra một lượng nhiệt lớn tạo thuận lợi cho quá trình phản ứng xảy ra. Như vậy việc sử dụng xúc tác cluster Cu_7 và tác nhân CH_4 tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình phân hủy N_2O so với trong pha khí.

Nhận xét

Nghiên cứu cơ chế quá trình phân hủy N_2O trong pha khí và trên các cluster kim loại đã được thực hiện bằng phương pháp BP86 cùng bộ hàm cơ sở thích hợp. Khả năng hấp phụ của N_2O trên cluster tại những vị trí khác nhau được dự đoán thông qua việc phân tích NBO. Tính toán năng lượng hấp phụ của phân tử N_2O trên cluster Ag_7 thu được giá trị –1,8 kcal/mol, -12,1 kcal/mol đối với cluster Ag_7^+ còn cluster

kim loại đồng là -9,5 kcal/mol. Liên kết hình thành giữa nguyên tử N^2 của N_2O và M^5 của cluster M (M=Ag_7, Ag_7^+, Cu_7), có sự chuyển dịch electron về phía nhóm N_2O trong hợp chất trung gian MN_2O. Kết quả từ việc thiết lập các đường phản ứng của hệ cho thấy quá trình phân hủy phân tử N_2O thành sản phẩm chính là N_2 và O_2. Sự phân huỷ này xảy ra gồm hai giai đoạn. Giai đoạn một là sự giải phóng một phân tử N_2 và một nguyên tử O phân tán trên các cluster kim loại. Giai đoạn hai là sự hấp phụ thêm một phân tử N_2O phản ứng để với nguyên tử O qua nhiều đường phản ứng khác nhau đưa về sản phẩm N_2 và O_2. Kết quả về năng lượng của đường phản ứng thuận lợi nhất được trình bày trong bảng 3.13.

Bảng 3.13: Giá trị năng lượng hấp phụ và năng lượng tương quan của trạng thái chuyển tiếp trong các quá trình phân hủy N_2O trên cluster theo phương pháp BP86

Cluster	Giai đoạn	$E_{hấp\ phụ}$ (kcal/mol)	$E_{tương\ quan}$ (kcal/mol)
Pha khí	1_g		49,0
	2_g		90,1
Ag_7	1_{tt}	-1,8	8,4
	2_{tt}	-2,0	26,4
Ag_7^+	1_{tt}	-12,1	6,4
	2_{tt}	-8,9	23,6
Cu_7	1_{tt}	-6,5	-12,6
	2_{tt}	-8,1	23,0

I_g: giai đoạn thứ i quá trình phân hủy N_2O trong pha khí.

i_{tt}: giai đoạn thứ i quá trình phân hủy trực tiếp N_2O trên cluster tương ứng.

Từ số liệu thu được cho thấy, trong giai đoạn 1 quá trình thuận lợi nhất trạng thái chuyển tiếp có giá trị năng lượng tương quan 8,4 kcal/mol đối với xúc tác Ag_7, 6,4 kcal/mol với cluster Ag_7^+ còn Cu_7 chỉ có -12,6 kcal/mol. Trong giai đoạn hai, đường phản ứng ưu tiên có năng lượng tương quan là 26,4 kcal/mol trên Ag_7, 23,6 kcal/mol trên cluster Ag_7^+ và 23,0 kcal/mol trên Cu_7. Điều đó có nghĩa sự phân hủy phân tử N_2O thứ hai xảy ra khó khăn hơn trong hai chu kỳ phân hủy. Kết quả tính toàn này phù hợp với các kết quả thực nghiệm trước đây của Kapteijn et al. [54] và kết quả lý thuyết được thực hiện bởi Liu et al.[62]. Nhóm Kapteijn nhận thấy rằng các phân tử O_2 được giải hấp xảy ra ở khoảng nhiệt độ 673K và chỉ ra rằng sự phân hủy phân tử N_2O thứ hai xảy ra khó khăn. Còn Liu et al. đã nghiên cứu các cơ chế

của phân tử N_2O phân hủy trên binuclear Cu-ZSM-5 zeolit và thấy rằng hàng rào năng lượng của hai phân tử N_2O phân ly lần lượt là 47,2 và 63,9 kcal/mol, trong đó đề xuất các bước phân hủy liên kết N-O trong phân tử N_2O kiểm soát toàn bộ chu trình phân hủy. Như vậy, từ việc so sánh các kết quả thu được cho thấy sự phù hợp tốt giữa nghiên cứu lý thuyết của chúng tôi với giá trị thực nghiệm cũng như một số kết quả tính toán trước đây. Từ các số liệu cụ thể trong bảng 3.13, ta nhận thấy các xúc tác cluster Ag_7, Ag_7^+ và Cu_7 đã giảm khoảng hai lần hàng rào năng lượng quá trình phân hủy N_2O. Trong đó xúc tác Cu_7 thuận lợi hơn cả với giá trị năng lượng tương quan thấp nhất.

Bên cạnh đó sự phân hủy gián tiếp N_2O bằng CO trên các cluster Ag_7 và Ag_7^+; N_2O, H_2 hoặc CH_4 trên cluster Cu_7 cũng thu được nhiều kết quả đáng chú ý. Quá trình phân hủy gián tiếp xảy ra qua hai giai đoạn. Đầu tiên là sự hấp phụ và phân hủy N_2O, giải phóng N_2 đồng thời hình thành hợp chất trung gian MO (M=Ag_7, Ag_7^+, Cu_7). Giai đoạn này tương tự quá trình phân hủy N_2O trên cluster kim loại. Sự khác biệt nằm ở giai đoạn hai, khi có sự hấp phụ thêm các khí CO, H_2 và CH_4 lên cluster. Tiếp đó xảy ra phản ứng với nguyên tử O hình thành các phân tử CO_2, H_2O. Các giá trị năng lượng của đường phản ứng ưu tiên nhất được trình bày trong bảng 3.14.

Bảng 3.14: Giá trị năng lượng hấp phụ và năng lượng tương quan của trạng thái chuyển tiếp trong các quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CO, H_2 hoặc CH_4 trên cluster theo phương pháp BP86

Cluster	Giai đoạn	$E_{hấp\ phụ}$ (kcal/mol)	$E_{tương\ quan}$ (kcal/mol)
CO/Ag_7	2_{tt}	-2,0	26,4
	2_{gt}	-15,0	-12,2
CO/Ag_7^+	2_{tt}	-8,9	23,6
	2_{gt}	-11,2	-8,4
H_2/Cu_7	2_{tt}	-8,1	23,0
	2_{gt}	-7,9	-11,0
CH_4/Cu_7	2_{gt}	-1,9	14,6
	3_{gt}	-19,4	-11,3
	4_{gt}	-5,7	-4,6
	5_{gt}	-13,9	-2,9
Pha khí	1_g		49,0
	2_g		90,1

i_{gt}: giai đoạn thứ i quá trình phân hủy gián tiếp N_2O trên cluster tương ứng

Quá trình phân hủy gián tiếp N_2O bằng CO, H_2 và CH_4 xảy ra thuận lợi hơn với hàng rào năng lượng được giảm đi đáng kể so với sự phân hủy N_2O. Chẳng hạn, khi có mặt thêm CO, năng lượng tương quan của trạng thái chuyển tiếp là -12,2 kcal/mol còn khi không có mặt CO là 26,4 kcal/mol trên cluster Ag_7. Trên cluster Ag_7^+ là -8,4 kcal/mol so với 23,6 kcal/mol. Trường hợp xúc tác bằng cluster Cu_7, phân hủy đồng thời với CH_4 hoặc H_2 thì hàng rào năng lượng không sai khác lớn. Nhưng trong các giai đoạn phản ứng các hợp chất trung gian có năng lượng tương quan thấp sẽ bù trừ một phần năng lượng. Sự phân hủy đồng thời với khí H_2 có năng lượng tương quan là -11,0 kcal/mol, với CH_4 giai đoạn khó khăn nhất có năng lượng tương quan 14,6 kcal/mol, giảm đi khá nhiều so với 23,0 kcal/mol trong trường hợp phân hủy trực tiếp.

Như vậy, tính toán hoá học lượng tử giúp chúng ta biết rõ hơn về cơ chế quá trình phân huỷ trực tiếp N_2O cũng như phân hủy gián tiếp khi sử dụng thêm CO, H_2, CH_4 để đưa về những tác nhân ít ảnh hưởng đến môi trường hơn như N_2, O_2, H_2O, CO_2 dưới sự xúc tác của các cluster kim loại bạc và đồng. Việc sử dụng cluster kim loại đã thúc đẩy quá trình phân hủy, cho thấy tiềm năng ứng dụng các cluster kim loại đồng và bạc trong việc chế tạo các vật liệu xúc tác giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã áp dụng phương pháp phiếm hàm mật độ BP86 với bộ hàm cơ sở thích hợp để nghiên cứu cấu trúc, một số tính chất electron của cluster kim loại và lưỡng kim loại. Dựa trên kết quả nghiên cứu đó, chúng tôi đã lựa chọn các cluster Ag_7, Ag_7^+ và Cu_7 nhằm khảo sát vai trò xúc tác của cluster cho quá trình phân hủy N_2O. Việc này đòi hỏi phải thiết lập các bề mặt thế năng một cách chi tiết từ sự tối ưu hoá cấu trúc, tính năng lượng điểm đơn, năng lượng điểm không cho khoảng 250 cấu tử bao gồm chất phản ứng, trạng thái trung gian, trạng thái chuyển tiếp và sản phẩm cho các quá trình phân hủy trực tiếp và gián tiếp N_2O với các tác nhân CO, H_2 và CH_4 trong pha khí và trên nền các xúc tác cluster Ag_7, Ag_7^+, Cu_7. Một số kết luận được rút ra từ luận án như sau:

1. Đã tối ưu hóa hơn 300 cấu trúc cluster kim loại Ag_n (n=2–20) và cluster lưỡng kim loại Ag_nM (M = Fe, Co, Ni, Cu, Au, Pd, Cd; n=1–9). Xác định các tham số cấu trúc, năng lượng điểm đơn và tần số dao động của mỗi cluster, từ đó làm cơ sở xác định được 90 cấu trúc dạng bền nhất. Từ giá trị năng lượng liên kết trung bình của cluster cho thấy khi số lượng nguyên tử trong cluster nhiều lên làm tăng cường độ bền của cluster và khi pha tạp thêm nguyên tử Cu, Au thì độ bền cluster cũng tăng lên.

2. Năng lượng ion hóa thứ nhất của các cluster Ag_n và phổ UV-VIS của một số cluster Ag_n (n=4, 6, 8) tính được cho sự phù hợp với các giá trị thực nghiệm và với một số nghiên cứu lý thuyết trước đây. Điều này một lần nữa khẳng định tính đúng đắn của phương pháp tính được lựa chọn.

3. Đã xác định được tính chất từ của cluster lưỡng kim loại Ag_nM (M=Fe, Co, Ni; n=1–9). Kết quả cho thấy khi pha tạp các nguyên tử Fe và Co, Ni làm tăng cường từ tính của các cluster. Trong đó, nguyên tố Fe đã làm tăng giá trị momen từ spin của cluster bạc nhiều nhất và với giá trị cao nhất là của Ag_3Fe. Momen từ spin chủ yếu tập trung trên nguyên tử M và obitan (n–1)d của nguyên tử M.

4. Giá trị chênh lệch mức năng lượng HOMO-LUMO (E_{gap}) của các cấu trúc bền cluster Ag_nM đã khẳng định việc pha tạp thêm các nguyên tử kim loại chuyển tiếp làm hạ thấp giá trị E_{gap} đối với một số cluster và tại Ag_3M và Ag_8M (M=Cu, Ag, Au, Pd, Cd) cho kết quả nhỏ nhất. Giá trị tính cho phổ UV–VIS có vạch hấp thụ cực đại nằm trong khoảng bước sóng 310 - 490 nm. Bước kích thích đóng góp lớn chủ yếu từ vùng lân cận HOMO chuyển lên LUMO.

5. Kết quả đã chỉ ra rằng đối với sự phân hủy trực tiếp N_2O trên các cluster kim loại bao gồm Ag_7, Ag_7^+ và Cu_7 xảy ra qua hai giai đoạn, việc phân cắt liên kết N-O là bước quyết định trong các đường phản ứng. Khi sử dụng xúc tác cluster đã giảm đáng kể hàng rào năng lượng so với phản ứng trong pha khí, trong đó phản ứng phân hủy trên cluster Cu_7 thuận lợi nhất về mặt năng lượng.

6. Sự phân hủy gián tiếp N_2O với các tác nhân CO, H_2 và CH_4 trên các cluster kim loại xảy ra qua hai giai đoạn. Giai đoạn I là sự hấp phụ và phân hủy N_2O đưa về N_2 và một nguyên tử O phân tán trên cluster. Giai đoạn II là bước hấp phụ thêm tác nhân CO, H_2 và CH_4 trên các cluster Ag_7, Ag_7^+ và Cu_7, sau đó tiếp tục phản ứng với nguyên tử O để tạo thành CO_2, H_2O và CO_2. Ở giai đoạn II phản ứng xảy ra rất thuận lợi về mặt năng lượng, trong đó thuận lợi nhất là đối với CO. Như vậy, thông qua kết quả nghiên cứu cho thấy cluster kim loại bạc và đồng có tiềm năng làm vật liệu xúc tác cho những quá trình phân hủy đồng thời các tác nhân gây ô nhiễm môi trường như N_2O, CO, H_2 và CH_4 rất tốt.

KIẾN NGHỊ NHỮNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

Vấn đề nghiên cứu cấu trúc tính chất electron của cluster kim loại và cluster lưỡng kim loại thực sự có ý nghĩa với mục đích hướng tới việc sử dụng chúng làm vật liệu thế hệ mới với những tính năng ưu việt hơn. Nên hướng phát triển tiếp theo là nghiên cứu một cách có hệ thống đầy đủ chi tiết về cấu trúc, tính chất và khả năng ứng dụng của các cluster. Cụ thể:

1. Mở rộng phạm vi nghiên cứu đối với các cluster bạc với số lượng nguyên tử lớn hơn để tìm hiểu quy luật về xây dựng cấu trúc và tính chất electron của chúng. Pha tạp một hay nhiều nguyên tử nguyên tố khác để tăng hoạt tính của cluster.
2. Khảo sát thêm vai trò xúc tác của một số cluster kim loại và lưỡng kim loại khác cho quá trình phân hủy N_xO_y.
3. Tính toán động học cho các quá trình xúc tác đã nghiên cứu,.
4. Tiếp cận gần với thực nghiệm cần tính toán cho quá trình phân hủy có sử dụng xúc tác cluster kim loại trên nền chất mang khác nhau như : zeolit, oxit kim loại, kim loại ... từ đó lựa chọn vật liệu xúc tác tối ưu nhất.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ

1. Nguyễn Thị Minh Huệ, **Phan Thị Thùy**, "Nghiên cứu lý thuyết sự tạo thành cacbon monoxit và nước từ phản ứng của nguyên tử oxy với benzyne", *Tạp chí Hóa học*; 49(2ABC); Tr.333–338 (2011).
2. Nguyễn Thị Minh Huệ, **Phan Thị Thuỳ**, "Nghiên cứu lý thuyết sự tạo thành các sản phẩm C_2H_2, H_2, H và HCCO từ phản ứng của benzin (C_6H_4) với oxy nguyên tử (O)", *Tạp chí Hóa học* T.51 (1), 7–12 (2013).
3. Nguyễn Thị Minh Huệ , **Phan Thị Thuỳ**, Lê Thanh Hưng (2013) "Nghiên cứu lý thuyết cấu trúc và một số tính chất của các cluster kim loại bạc", *Tạp chí Hóa học* ,51 (2C), 838–843.
4. **Phan Thị Thùy**, Nguyễn Thị Minh Huệ (2015), "Nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng phân hủy trực tiếp Nitơ oxit (N_2O) trên ion cluster Ag_7^+", *Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ,* T4 (No.1), Tr 98–104, 2015.
5. **Phan Thị Thùy**, Nguyễn Thị Minh Huệ (2015), "Nghiên cứu lý thuyết cấu trúc và tính chất của một số cluster lưỡng kim loại Ag_nM (n=1–9, M= Fe, Co, Ni)", *Tạp chí hóa học T4(E253),* Tr 124–129.
6. **Phan Thị Thùy**, Nguyễn Thị Minh Huệ (2015), "Nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng phân huỷ gián tiếp nitơ oxit (N_2O) bằng cacbon mono oxit (CO) trên cluster Ag_7", *Tạp chí hóa học T4(E253),* Tr 118–123.
7. Nguyen Thi Mai, Nguyen Thanh Tung, **Phan Thi Thuy,** Nguyen Thi Minh Hue, and Ngo Tuan Cuong (2017), A Theoretical Investigation on $Si_nMn_2^+$ Clusters (*n*=1- 10): Geometry, Stability, and Magnetic Properties, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1117, 124–129.
8. Ngô Tuấn Cường, **Phan Thị Thùy**, Trương Văn Nam, Phạm Thọ Hoàn, Trần Hữu Hưng và Nguyễn Thị Minh Huệ (2017), "Nghiên cứu lý thuyết phản ứng tách hiđro giữa gốc metyl với một số anđehit", *Tạp chí Hóa học,* 55(3): 323-328.
9. **Phan Thị Thùy**, Nguyễn Văn Tráng, Nguyễn Thị Kim Thu, Lê Khắc Phương Chi, Nguyễn Thị Minh Huệ, "Nghiên cứu lý thuyết cấu trúc và tính chất của một số hợp chất silole", *Tạp chí Hóa học* (2017) (đã gửi đăng).
10. **Phan Thi Thuy,** Nguyen Thi Minh Hue, "Theoretical study on the reaction mechanism of a direct decomposition of nitrous oxide (N_2O) on the silver cluster (Ag_7)", *Journal of Science and Technology* (2017) (submitted).
11. **Phan Thi Thuy,** Đao Thi Thao Linh, Ngo Tuan Cuong, Nguyen Thi Minh Hue, "Theoretical investigation of the mechanism of indirect decomposition of nitrous oxide (N_2O) by hydrogen (H_2) on Cu_7 cluster", *Journal of Chemistry* (2017) (submitted).
12. **Phan Thi Thuy**, Nguyen Trong Nghia, Ngo Tuan Cuong, Nguyen Thi Minh Hue, "Theoretical study on the reaction mechanism and kinetics of a direct decomposition of nitrous oxide (N_2O) on the copper cluster (Cu_7)", *The Journal of Physical Chemistry C*, (2017) (submitted).
13. **Phan Thi Thuy,** Ngo Tuan Cuong, Nguyen Thi Minh Hue, "Theoretical investigation of the mechanism of direct water (H_2O) decomposition on a rhodium cluster (Rh_6)", *Journal of Catalysis* (2017) (submitted).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

TIẾNG VIỆT

1. Eyring H., Walter J., Kimball G. E. (1976), *Hóa học lượng tử* (Bản dịch tiếng Việt), Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội.
2. Nguyễn Hữu Phú (1998), Giáo trình "Hấp phụ và xúc tác trên bề mặt vật liệu vô cơ mao quản", *Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội*
3. Nguyễn Trọng Nghĩa (2013), *Nghiên cứu lý thuyết bề mặt thế năng và tốc độ phản ứng của axit fulminic (HCNO) trong một số phản ứng*, Luận án tiến sỹ hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội.
4. Nguyễn Hữu Thọ (2011), *Áp dụng phương pháp Hóa học lượng tử nghiên cứu thông số nhiệt động học, đường phản ứng của gốc tự do metyliđin trong một số phản ứng*, Luận án tiến sỹ hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội.

TIẾNG ANH

5. Acioli P. H., Burkland S., Srinivas (2012), An Exploration of the Potential Energy Surface of the Seven Atom Silver Cluster and a Carbon Monoxide Ligand. *Eur. Phys. J. D*, 66 (8), pp. 215-223.
6. Alonso J. A., March N. H. (1989), Electrons in Metals and Alloys; *Academic:* London.
7. Aliaksei S. M., Thomas B. O., Ivashkevich A., and Vitaly E. M. (2012), Theoretical Study of NO Conversion on Ag/TiO_2 Systems. I. Anatase (100) Surface, *J. Phys. Chem. C*, 116, pp. 25262−25273.
8. Amatayakul W. (2001), "Life cycle assessment of a catalytic converter for passenger cars", *Journal of Cleaner Production*, 9, pp. 395-403.
9. Armentrout P. B. (2001), Reactions and Thermochemistry of Small Transition Metal Cluster Ions. *Annu. ReV. Phys. Chem.*, 52, pp. 423–461.
10. Ataf A., Muhammad H., Sumbal A., Nayab S., Amin B. (2016), Medicinal Importance of Some Metal Cluster Compounds, *Journal of Drug Design and Medicinal Chemistry*, 2 (1), pp. 1-9.
11. Bernhardt T. M., Hagen J., Lang S. M., Popolan D. M., Socaciusiebert L. D. (2009), Binding Energies of O_2 and CO to Small Gold , Silver , and Binary Silver – Gold Cluster Anions from Temperature Dependent Reaction Kinetics Measurements, *J Phys Chem A*, 113, pp. 2724–2733.
12. Becke A. D. (1988), "Density–functional exchange–energy approximation with correct asymptotic behaviour", *Phys, Rev*, A38, pp. 3098–3100.
13. Berry C. C., Curtis A. S. G. (2003), Functionall Sation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *J. Phys. D:Appl. Phys*. 36, pp. 198-206.
14. Reddy B. V., Nayak S. K., Khanna S. N., Rao B. K., and Jena P. (1999), "electronic structure and magnetism of Rhn (n=2 – 13) clusters", *The American Physical Society*, 59(7), pp. 5214–5222.
15. Cürdaneli P. E.; Özkar S. (2014), Ruthenium(III) Ion–Exchanged Zeolite Y as Highly Active and Reusable Catalyst in Decomposition of Nitrous Oxide to Sole Nitrogen and Oxygen. *Microporous Mesoporous Mater.*, 196 (iii), pp. 51–58.
16. Cramer C. J., Truhlar D. G (2009). Density Functional Theory for Transition Metals and Transition Metal Chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (46), pp. 10757–10816.

17. Core T. (2002), Self-Orgnanization of metal nanoparticles and its application to syntheses of Pd/Ag/Rh trimerallic nanoparticle catalysts with triple core/shell structure, *Structures*, 1, pp. 397–401.
18. Cao Z., Wang Y., Zhu J., Wu W., Zhang Q. (2002), Static polarizabilities of copper cluster monocarbonyls Cu_nCO (n = 2–13) and selectivity of CO adsorption on copper clusters. *J. Phys. Chem.B*, 106 (37), pp. 9649–9654.
19. Cürdaneli P. E., Özkar S. R. (2014), Ion–exchanged zeolite Y as highly active and reusable catalyst in decomposition of nitrous oxide to sole nitrogen and oxygen. *Microporous and Mesoporous Materials*, 196 (iii), pp. 51–58.
20. Cramer C. J., Truhlar D. G. (2009), Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (46), pp. 10757–10816.
21. Chun Y. S., Linda J. B., Randall Q. S. (2008), "A DFT study of adsorption of intermediates in the NO_x reduction pathway over BaNaY zeolites", *Catalysis Today*, 136, pp. 64–75.
22. Chen P., Cabrito I., Moura J. J. G., Moura I., Solomon E. I. (2002), Reduction of Nitrous Oxide to Dinitrogen by a Mixed Valent Tricopper–Disulfido Cluster, *J.Am. Chem. Soc.*, 124, pp. 10497–10505.
23. Dok Kim Y., Ganteför G. (2004), Formation of Di–Oxygen Species on Ag Anion Clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 383, pp. 80–83.
24. Dandeka A., Vannice M. (1999), Decomposition and reduction of N_2O over copper catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 22 (3), pp. 179–200.
25. Delouise L. A., Winograd N. (1985), Adsorption and Desorption of NO From the Rh(111) and Rh(331), *Surfaces. Surf. Sci.*, 159, pp. 199–208.
26. Delley B. (2000), DMOL is a density functional theory program distributed by Accelrys, *J. Chem. Phys.* 113, pp. 7756.
27. Dunning T. H. (1989), "Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations The Atoms Boron Through Neon and Hydrogen", *J. Chem. Phys*., 90, pp. 1007–1023
28. Ewald J., Sven N., Nguyen H. M. T., Nguyen T. M., Peter L. (2005), Quenching of the magnetic momen of a transition metal dopant in silver clusters, *Physical reviews Letters*, 94, pp. 113401.
29. Eschrig H., (1996), The Fundamentals of Density Functionals Density, *Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart – Leipzig*, Germany,
30. Fellah M. F., Onal I. (2008), N_2O Decomposition on Fe- and Co-ZSM-5: A Density Functional Study. *Catal. Today*, 137 (2-4), pp. 410–417.
31. Foresman J. B., Frish E. (1990), Exploring Chemistry with Electronic StructureMethods (Second Edition), *Gaussian, Inc*.
32. Gantefuor G., Kim Y. D. (2004), "Formation of di–oxygen species on Ag anion clusters", *Chem. Phys. Lett.*, 383, pp. 80.
33. Hannah E. J., Christine M. A. (2009), Electronic Structure and TD-DFT Optical Absorption Spectra of Silver Nanorods, *J. Phys. Chem. A*, 113, pp. 4445–4450.
34. Harb M., Rabilloud F., Simon D., Rydlo A., Lecoultre S., Conus F., Rodrigues V., Félix (2008), C. Optical Absorption of Small Silver Clusters: Ag(n), (n=4–22). *J. Chem. Phys.*, 129, pp. 194108.
35. Harb M., Rabilloud F., Simon D. (2010), Structural, Electronic, Magnetic and Optical Properties of Icosahedral Silver–Nickel Nanoclusters. *Phys. Chem. Chem. Phys*., 12, pp. 4246–4254.

36. Haruta M. (1997), Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catal. Today*., 36, pp. 153-166.
37. Hirabayashi, S., Ichihashi, M., Kawazoe, Y., Kondow, T. (2012), Comparison of adsorption probabilities of O_2 and CO on copper cluster cations and anions. *The journal of physical chemistry. A*, 116 (35), pp. 8799–8806.
38. Hirabayashi S., Ichihashi M. (2014), Reactions of size–selected copper cluster cations and anions with nitric oxide: enhancement of adsorption in coadsorption with oxygen. *The journal of physical chemistry. A*, 118 (10), pp. 1761–1768.
39. Hirabayashi S., Ichihashi M. (2015), Stability of Aluminum–dope Copper Cluster Cations and Their Reactivity toward NO and O_2. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119 (32), pp. 8557–8564.
40. Hirabayashi S., Ichihashi M. (2014), Catalytic oxidation of CO with N_2O on isolated copper cluster anions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (48), pp. 26500–5.
41. Hue Minh Thi Nguyen, Ngoc Thu Thi Pham (2008), Theoretical Study on the Reaction Mechanism of N_2O with H_2 Catalyzed by the Rh_5 Cluster, *J. Phys. Chem. C*, 118 (49), pp. 28562–28571
42. Heck R. (2001), Automobile exhaust catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 221, pp. 443-457.
43. Heck R. (2001), The application of monoliths for gas phase catalytic reactions, *Chemical Engineering Journal*, 82, pp.149-156.
44. Henry C.R. (1998), “Surface studies of supported model catalysts”, *Surf. Sci. Rep*. 31, pp. 235–325.
45. Henrici, H.; Hunt, M.; Bauer, S. H (1969), Kinetics of the Nitrous Oxide-Hydrogen Reaction, *J. Chem. Phys*. 50, pp. 1333.
46. Jackschath, C., Rabin, I., Schulze, W. (1992), Electron Impact Ionization of Silver Clusters Ag_n n < 36, *Atoms , Molecules and Clusters*, 520, pp. 517–520.
47. Ju W., Matsuoka M., Iino K., Yamashita H., Anpo M. (2004), The Local Structures of Silver(I) Ion Catalysts Anchored within Zeolite Cavities and Their Photocatalytic Reactivities for the Elimination of N_2O into N_2 and O_2, *J. Phys. Chem. B*, 108, pp. 2128–2133.
48. Jaque P., Toro L. (2006), A. Molecular Structure and Bonding of Copper Cluster Monocarbonyls Cu_nCO (n=1-9), *J. Phys. Chem. B*, 110, pp. 6526–6536.
49. Janssens E., Hou X. J., Nguyen M. T., Lievens, P. (2006), The geometric, electronic, and magnetic properties of Ag_5X^+ (X = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) clusters. *J. Chem. Phys.*, 124 (18), pp. 184319.
50. Janssens E., Neukermans S., Nguyen H. M. T., Nguyen M. T., Lievens P. (2005) Quenching of the Magnetic Momen of a Transition Metal Dopant in Silver Clusters. *Phys. Rev. Lett*., 94 (11), pp. 113401.
51. Kameoka S., Nobukawa T., Tanaka S., Ito S., Tomishige K., Kunimori K. (2003), Reaction between N_2O and CH_4 over Fe Ion–Exchanged BEA Zeolite Catalyst: A Possible Role of Nascent Oxygen Transients from N_2O. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (15), pp. 3328-3333.
52. Kočí K., Krejčíková S., Šolcová O., Obalová, L. (2012), Photocatalytic Decomposition of N_2O on Ag–TiO_2. *Catal. Today*, 191 (1), pp. 134–137.
53. Kuang X., Wang X., Liu G. A (2010), Density Functional Theory Study on the Ag_nH (n = 1–10) Clusters. *Struct. Chem.*, 22 (3), pp. 517–524.

54. Kapteijn F., Rodriguez M. J., Moulijn J. A. (1996), Heterogeneous Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide. *Appl. Catal. B Environ.*, 9 (1–4), pp. 25–64.
55. Knickelbein M. B. (1999), Reactions of Transition Metal Clusters with Small Molecules. *Annu. ReV. Phys. Chem.*, 50, pp. 79–115.
56. Koch W., Holthausen M. C. (2001), A ChemISt's Guide to Density Functional Theory (Second Edition), *Villey*, Germany.
57. Kohn W., Sham L. J. (1965), "Self–Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, 140, pp. 1133–1138,
58. Liu Z., Jenkins S. J., King D. A. (2004), Why is Silver Catalytically Active for NO Reduction A Unique Pathway via an Inverted $(NO)_2$ Dimer., *J. Am. Chem. Soc.*, 126, pp. 7336–7340.
59. Loffreda D., Delbecq F., Simon D., Sautet J. (2001), Molecular Adsorption of NO on a Pd_4 Cluster: A Density Functional Theory (DFT) Study, *J. Chem. Phys*., 115, pp. 8101–8108.
60. Levine I. N. (2000), Quantum Chemistry (Fifth Edition), *Prentice–Hall*, New Jersey, USA,
61. Liu X., Yang Z., Zhang R., Li Q., Li Y. (2002), Density Functional Theory Study of Mechanism of N_2O Decomposition over Cu-ZSM-5 Zeolites. *J. Phys. Chem. C*, 116 (38), 20262–20268.
62. Liu X., Yang Z., Li Y., Zhang F. (2015), Theoretical Study of N_2O Decomposition Mechanism over Binuclear Cu-ZSM-5 Zeolites. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 396, 181–187.
63. M. Harb, F. Rabilloud (2009), Optical absorption of silver clusters: A study of the effective potential core size,*Chem. Phys. Lett.*, 476, pp. 186–190.
64. Mahammadunnisa S., Manoj K. R. P., Linga R. E., Subrahmanyam C. (2013), Catalytic DBD Plasma Reactor for CO Oxidation by in Situ N_2O Decomposition. *Catal. Today*, 211, pp. 53–57.
65. Matulis V. E., Palagin D. M., Mazheika A. S., Ivashkevich, O. (2011), Theoretical Study of NO Adsorption on Neutral, Anionic and Cationic Ag_8 Clusters. *Comput. Theor. Chem.*, 963 (2–3), pp. 422–426.
66. Matsuoka M., Ju W. S., Yamashita H., Anpo M. (2003), In Situ Characterization of the Ag^+ Ion–Exchanged Zeolites and Their Photocatalytic Activity for the Decomposition of N_2O into N_2 and O_2 at 298 K. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 160 (1–2), pp. 43–46.
67. Ma J., Rodriguez N. M., Vannice M. A., Baker R. T. K. (2000), Nitrous oxide decomposition and reduction over copper catalysts supported on various types of carbonaceous materials. *Topics in Catalysis*, 10, pp. 27–38.
68. Mingos D. M. P., Wales D. J. (1990), Introduction to cluster chemistry, *Prentice Hall*.
69. Moller C., Plesset M. S. (1934), Note on an Approximation Treatment for Many–Electron Systems, *Phys. Rev.*, 46, pp. 618–622,
70. Nhat P. V., Tai T. B., Nguyen M. T. (2012), Theoretical study of Au(n)V–CO, n = 1–14: the dopant vanadium enhances CO adsorption on gold clusters, *J. Chem. Phys.*, 137 (16), pp. 164312-12.
71. Nieuwenhuys B. E. (2000), The Surface Science Approach toward Understanding Automotive Exhaust Conversion CatalysIS at the Automic *Level. Adv. Catal*., 44, pp. 259–267.

72. Nesbet R. K. (2004), Variational Principles and Methods in Theoretical Physics and Chemistry, *Cambridge University Press*, New York,
73. Petty J. T., Fan C., Story S. P., Sengupta B., Iyer A. S. J., Prudowsky Z., Dickson R. M. (2010), DNA Encapsulation of Ten Silver Atoms Produces a Bright, Modulatable, Near Infrared–Emitting Cluster. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1 (17), pp. 2524–2529.
74. Petty T., Sergev O. O., Nicholson D. A., Goodwin P. M., Giri B., Mcmullan D. R. (2013), A Silver Cluster − DNA Equilibrium. *Anal. Chem.*, *85* (20), pp. 9868–9876.
75. Pirngruber G. D., Roy P. K. (2005), A look into the surface chemistry of N_2O decomposition on iron zeolites by transient response experiments. *Catalysis Today*, *110* (3–4), pp. 199–210.
76. Pirngruber G. (2003), The surface chemistry of N_2O decomposition on iron containing zeolites (I). *Journal of Catalysis*, 219 (2), pp. 456–463.
77. Parr G,, Yang W, (1989), Density Functional Theory of Atoms and Molecules, *Oxford University Press*, Oxford.
78. Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Fiolhais C, (1992) "Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *Phys. Rev*., pp. 6671–6687,
79. Perdew J.P., Wang Y. (1992), "Accurate and simple analytic representation of the electron–gas correlation energy", *Phys. Rev.*, B45, pp. 13244–13249,
80. Qiu G., Wang M., Wang G., Diao X., Zhao D., Du Z., Li Y. (2008), Structure and Electronic Properties of Pd_n Clusters and their Interactions with Single S Atom Studied by Density–Functional Theory. *J. Mol. Stru.*, 861, pp. 131–136.
81. Ravishankara A. R., Daniel J. S., Portmann R. W. (2009), Nitrous Oxide (N_2O): The Dominant Ozone–Depleting Substance Emitted in the 21st Century. *Science*, 326 (5949), pp. 123–128.
82. Rekha T. N., Umadevi M., Rajkumar B. J. M. (2015), Structural and Spectroscopic Study of Adsorption of Naphthalene on Silver. *J. Mol. Struct.*, 1079, pp. 155–162.
83. Sanchez A., Abbet S., Heiz U., Schneider W. D., Haekkinen H., Barnett R.N. and Landman U. (1999), When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts, *J.Phys.Chem.A*, 103, pp. 9573-9578.
84. Schuricht F., Reschetilowski W. (2012), Simultaneous Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO_x and N_2O over Ag/ZSM–5 Catalytic Studies and Mechanistic Implications. *Microporous Mesoporous Mater.*, 164, pp. 135–144.
85. Seda K., Seda K. (2011), Biomedical Applications of Metal Organic Frameworks, *Ind. Eng. Chem. Res*, 50 (4), pp. 1799–1812,
86. Schuricht F., Reschetilowski W. (2012), Simultaneous selective catalytic reduction (SCR) of NO_x and N_2O over Ag/ZSM–5 Catalytic studies and mechanIStic implications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 164, pp. 135–144.
87. Su W., Chang H., Peng Y., Zhang C., Li J. (2015), Reaction Pathway Investigation on the Selective Catalytic Reduction of NO with NH_n (n=1-3) over Cu/SSZ–13 at Low Temperatures. *Environmental Science & Technology*, 49 (2), pp. 467–473.
88. Schneider W. F., Hass K. C., Ramprasad R., Adams J. B. (1996), Cluster Models of Cu Binding and CO and NO Adsorption in Cu–Exchanged Zeolites. *J. Phys. Chem.*, 100 (15), pp. 6032–6046.
89. Szabo A., Ostlund N. S. (1989), Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Structure Theory, *Dover Publications*, Mineola, New York,

90. Slater J. (1974), The Self–Consisternt Field for Molecules and Solids: Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 4, *McGraw–Hill: New York*.
91. Rekha T. N., Umadevi M., Beulah J. M. R. (2015), Structural and Spectroscopic Study of Adsorption of Anthracene on Silver, *Mol. Phys.*, 113, pp. 1–10.
92. Radon M., Broclawik E., Mono and Dinitrosyls on Copper (I) Site in a Zeolite Model: Effects of Static Correlation, *J. Phys. Chem. A*, 2011, 115, 11761.
93. Tsai M. L., Hadt R. G., Vanelderen P., Sels B. F., Schoonheydt R. A., Solomon E. I. (2014) Active site formation in Cu–ZSM–5: Geometric and electronic structure requirements for N_2O activation. *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (9), pp. 3522–3529.
94. Vicky V. M., Rodney S., Ajay S., Hardik R. M. (2010), Introduction to metallic nanoparticles, *J. Pharm. Bioallied. Sci.*, 2(4), pp. 282–289.
95. Valden M., Lai X. and Goodman D. W. (1998), Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties, *Science*, 281, pp. 1647-50.
96. Wu T. Q., Tang J. C., Li H. Y. (2006), Adsorption Model Determination of N_2O/Ag(110) by Theoretical Studies of near–Edge X–Ray Absorption Fine Structure. *Appl. Surf. Sci.*, 252 (22), pp. 7837–7843.
97. Widegre J. A., Finke R. G. (2003) A review of soluble transition metal nanoclusters as arene hyđrogenation catalysts., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 191, pp. 187–207.
98. Wang D., Zhang L., Kamasamudram K., Epling W. S. (2013), In Situ–drifts Study of Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH_3 over Cu–Exchanged SAPO–34. *ACS Catalysis*., 3, pp. 871–881.
99. Xie H., Ren M., Lei Q., Fang W. (2011), Nitric Oxide Adsorption and Reduction Reaction Mechanism on the Rh_7^+ Cluster : A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem.* A, 115, pp. 14203–14208.
100. Yu T., Hao T., Fan D., Wang J., Shen M., Li W. (2014), Recent NH_3–SCR Mechanism Research over Cu/SAPO–34 Catalyst. *J. Phys. Chem. C*, 118, pp. 6565–6575.
101. Kawazoe Y., Kondow T., Ohno K. (2002), Clusters and nanomaterials: Theory and experiment, *Spinger*, Berlin, Yensen F. (2007), Introduction to Computaional Chemistry (Second Edition), *John Wiley & Sons*, England.
102. Zabilskiy M., Djinović P., Tchernychova E., Tkachenko O. P., Kustov L. M., Pintar A. (2015), Nanoshaped CuO/CeO_2 Materials: Effect of the Exposed Ceria Surfaces on Catalytic Activity in N_2O Decomposition Reaction, *ACS Catal.*, 5, 5357.
103. Zhang H., Toshima N. (2011) Preparation of Novel Au/Pt/Ag Trimetallic Nanoparticles and Their High Catalytic Activity for Aerobic Glucose Oxidation. *Appl. Catal. A Gen.*, 400 (1–2), pp. 9–13.
104. Zhou J., Li Z. H., Wang W. N., Fan K. N, (2006), Density Functional Study of the Interaction of Molecular Oxygen with Small Neutral and Charged Silver Clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 421 (4–6), pp. 448–452.
105. Zhou J., Xiao F., Wang W. N., Fan K. N. (2007) Theoretical Study of the Interaction of Nitric Oxide with Small Neutral and Charged Silver Clusters. *J. Mol. Struct. Theochem*, 818 (1–3), pp. 51–55.
106. Zhao S., Ren Y., Wang J., Yin W. (2009), Interaction of NCO with Small Silver Clusters: A Density Functional Study. *J. Mol. Struct. Theochem., 897* (1–3), pp. 100–105.

107. Zhdanov V. P., Kasemo B.(1997), Mechanism and kinetics of the NO–CO reaction on Rh. *Surf. Sci. Rep.*, 29, pp. 31–37.
108. Zeigarnik A. V. (2003), Adsorption and Reactions of N_2O on Transition Metal, *Surfaces. Kinet. Catal*., 44, pp. 233–246.

Bảng 3.15: Các bước kích thích electron thành phần của pic phổ UV–VIS, thành phần đóng góp của obitan (n–1)d, np, ns của bạc và kim loại M trong từng MO tham gia kích thích của cluster Ag_nM (n=3, 8; M= Cu, Au, Pd, Cd)

Ag_nM	Kích thích	AO đầu	AO cuối	Hệ số	AO s–/p–/d– của Ag đóng góp vào		AO s–/p–/d– của M đóng góp vào		Tổng AO Ag đóng góp vào	
					AO đầu	AO cuối	AO đầu	AO cuối	AO đầu	AO cuối
Ag_3Cu	I (B1, 234, 5,29 eV, 0,30)	24	41	–0,13	87,8/1,4 /9,5	4,3/69,0/0,0	1,0/0,1 /0,2	1,0/0,1 /0,2	98,7	73,3
		32	41	0,50	39,0/2,3/45,5	4,3/69,0/0,0	1,3/0,1/11,7	1,0/0,1 /0,2	86,8	73,3
		33	45	–0,1	10,7/1,4/6,3	1,3/97,3/0,0	79,9/1,7/0,0	1,3/0,0/0,0	18,5	98,7
		34	43	–0,12	4,2/0,5/0,0	1,3/27,4/36,0	95,1/0,2/0,0	0,0/22,5/12,8	4,7	64,7
		36	44	0,33	7,3/0,6/0,0	0,9/81,9/8,3	92,1/0,0/0,0	0,4/8,5/0,0	7,9	91,1
		38	45	0,19	3,5/5,4/79,2	1,3/97,3/0,0	5,5/6,4/0,0	1,3/0,0/0,0	88,1	98,7
	II (A1, 306, 4,05, 0,14)	22	39	–0,14	81,2/0,4/3,4	5,3/15,1/50,5	12,1/0,0/3,0	1,6/6,5/20,9	84,9	70,9
		24	39	0,51	87,8/1,4 /9,5	5,3/15,1/50,5	1,0/0,1 /0,2	1,6/6,5/20,9	98,7	70,9
		29	39	–0,15	92,9/0,2/5,5	5,3/15,1/50,5	1,1/0,1/0,2	1,6/6,5/20,9	98,6	70,9
		32	39	–0,15	39,0/2,3/45,5	5,3/15,1/50,5	1,3/0,1/11,7	1,6/6,5/20,9	86,8	70,9
		34	41	0,18	4,2/0,5/0,0	4,3/69,0/0,0	95,1/0,2/0,0	1,0/0,1 /0,2	4,7	73,3
		38	42	–0,37	3,5/5,4/79,2	1,4/85,3/1,1	5,5/6,4/0,0	1,4/10,8/0,0	88,1	87,8
	III (411, 3,02, 0,73)	33	40	–0,1	10,7/1,4/6,3	1,4/10,9/75,2	79,9/1,7/0,0	0,9/0,3/11,3	18,5	87,5
		38	40	0,67	3,5/5,4/79,2	1,4/10,9/75,2	5,5/6,4/0,0	0,9/0,3/11,3	88,1	87,5
		38	40	–0,12	3,5/5,4/79,2	1,4/10,9/75,2	5,5/6,4/0,0	0,9/0,3/11,3	88,1	87,5
Ag_3Au	I (B1, 225, 5,50, 0,28)	24	41	–0,16	82,3 /0,0/0,0	3,1/68,3/0,0	0,0 /0,0/17,7	0,0/26,6/2,0	82,3	71,4
		33	41	0,44	34,8/0,8/2,2	3,1/68,3/0,0	0,0/0,2/62,1	0,0/26,6/2,0	37,7	71,4
		34	41	0,45	15,4/0,2/0,0	3,1/68,3/0,0	0,0/0,0/84,4	0,0/26,6/2,0	15,6	71,4
		38	45	0,15	2,4/5,6/79,2	1,5/95,6/0,0	0,0/6,3/6,6	0,0/0,0/2,9	87,2	97,1
	II	20	39	0,11	55,0 /0,6/4,6	4,5/6,9/32,1	6,9/0,1/32,9	51,5/3,4/1,6	60,2	43,5

	(A1, 304, 4,08, 0,30)	22	39	0,16	96,5/0,2/0,0	4,5/6,9/32,1	0,0/ 0,0/3,3	51,5/3,4/1,6	96,7	43,5
		24	39	0,35	82,3 /0,0/0,0	4,5/6,9/32,1	0,0 /0,0/17,7	51,5/3,4/1,6	82,3	43,5
		29	39	0,16	93,8/0,2/3,2	4,5/6,9/32,1	0,3/0,0/2,4	51,5/3,4/1,6	97,3	43,5
		33	39	0,16	34,8/0,8/2,2	4,5/6,9/32,1	0,0/0,2/62,1	51,5/3,4/1,6	37,7	43,5
		34	39	0,14	15,4/0,2/0,0	4,5/6,9/32,1	0,0/0,0/84,4	51,5/3,4/1,6	15,6	43,5
		38	42	0,46	2,4/5,6/79,2	2,1/79,0/0,5	0,0/6,3/6,6	0,0/17,2/1,2	87,2	81,6
	III (436, 2,84, 0,41)	23	39	–0,1	87,7/0,4/0,4	4,5/6,9/32,1	0,0/0,8/10,8	51,5/3,4/1,6	88,5	43,5
		27	39	0,13	98,8/0,2/0,7	4,5/6,9/32,1	0,0/0,3/0,0	51,5/3,4/1,6	99,6	43,5
		30	39	0,17	99,9/0,0/0,0	4,5/6,9/32,1	0,0/0,0/0,1	51,5/3,4/1,6	99,9	43,5
		35	39	–0,4	22,9/0,2/0,0	4,5/6,9/32,1	0,0/0,0/76,9	51,5/3,4/1,6	23,1	43,5
		38	40	0,54	2,4/5,6/79,2	0,8/8,7/82,1	0,0/6,3/6,6	6,7/0,1/1,6	87,2	91,6
		38	40	–0,11	2,4/5,6/79,2	0,8/8,7/82,1	0,0/6,3/6,6	6,7/0,1/1,6	87,2	91,6
Ag_3Pd	I (A, 330, 3,75 0,12)	32A	39A	0,35	63,7/ 2,1/23,2	45,0/16,2/2,8	7,2/0,3/3,6	26,2 /4,4 /5,4	89,0	63,9
		34A	41A	0,16	7,0/2,3/ 16,8	6,1/75,3/1,8	0,1/0,2/73,7	0,2/13,4/3,2	26,1	83,3
		35A	41A	0,23	1,0/1,0/ 5,0	6,1/75,3/1,8	0,0/0,3/92,7	0,2/13,4/3,2	7,0	83,3
		38A	42A	0,31	64,7 /6,1/2,7	5,7/85,0/1,1	0,0/4,4/22,1	0,0/6,5/1,7	73,5	91,8
		22B	38B	0,36	0,1/0,5/94,4	59,5/5,3/2,7	0,0/1,1/4,0	0,0/4,2/28,3	94,9	67,5
		30B	39B	–0,15	5,7/0,5/93,0	48,7/15,0/2,8	0,0/0,0/0,8	25,5/3,8/4,2	99,1	66,5
		32B	39B	0,39	63,7/2,4/22,7	48,7/15,0/2,8	7,4/0,3/3,5	25,5/3,8/4,2	88,2	66,5
		34B	41B	–0,39	7,1/2,0/16,0	13,3/66,8/2,0	0,1/0,2/74,6	0,5/14,3/3,1	25,1	82,1
		35B	41B	0,29	1,3/1,0/5,0	13,3/66,8/2,0	0,0/0,2/92,4	0,5/14,3/3,1	7,3	82,1
	II (A, 377, 3,29 0,13)	33A	40A	0,58	18,3/2,2/14,8	59,2/21,4/1,3	0,0/1,1/63,7	14,7/1,7/1,7	35,2	81,9
		36A	41A	–0,3	0,2/1,1/ 5,5	6,1/75,3/1,8	0,0/0,1/ 93,1	0,2/13,4/3,2	6,8	83,3
		38A	40A	–0,15	64,7/6,1/2,7	59,2/21,4/1,3	0,0/4,4/22,1	14,7/1,7/1,7	73,5	81,9
		27B	38B	0,17	0,8/0,4/ 98,5	59,5/5,3/2,7	0,0/0,1/0,2	0,0/4,2/28,3	99,7	67,5
		30B	38B	0,3	5,7/0,5/93,0	59,5/5,3/2,7	0,0/0,0/0,8	0,0/4,2/28,3	99,1	67,5
		32B	38B	–0,15	63,7/2,4/22,7	59,5/5,3/2,7	7,4/0,3/3,5	0,0/4,2/28,3	88,8	67,5
		33B	40B	0,56	22,3/2,7/12,9	63,2/16,3/1,3	0,0/1,2/60,8	15,8/1,6/1,8	37,9	80,8

		38A	40A	0,46	64,7/6,1/2,7	59,2/21,4/1,3	0,0/4,4/22,1	14,7/1,7/1,7	73,5	81,9
	III (A, 498, 2,49 0,13)	32B	38B	0,73	63,7/2,4/22,7	59,5/5,3/2,7	7,4/0,3/3,5	0,0/4,2/28,3	88,8	67,5
		33B	39B	0,19	22,3/2,7/12,9	48,7/15,0/2,8	0,0/1,2/60,8	25,5/3,8/4,2	37,9	66,5
		36B	40B	–0,22	0,7/1,0/5,3	63,2/16,3/1,3	0,0/0,1/ 92,8	15,8/1,6/1,8	7,1	80,8
Ag_3Cd	I, (B,359, 3,45, 0,35)	34A	36A	–0,33	84,3 /6,7/5,6	86,4/6,3/1,0	0,0/3,1/0,3	5,7/0,4/0,2	96,6	93,7
		35A	39A	0,55	38,8 /3,8/6,8	16,4/50,3/1,8	46,2/4,3/0,1	0,0/31,3/0,2	49,4	68,5
		23B	35B	–0,33	0,3/0,6/97,9	39,9/4,2/6,0	0,0/0,5/0,6	47,4/2,3/0,1	98,8	49,8
		28B	35B	0,19	1,6/0,6/97,3	39,9/4,2/6,0	0,0/0,4/0,0	47,4/2,3/0,1	99,6	49,8
		31B	35B	–0,25	2,7/1,6/95,7	39,9/4,2/6,0	0,0/0,0/0,0	47,4/2,3/0,1	100,0	49,8
		34B	36B	0,34	86,7/5,7/5,2	84,7/7,7/1,1	0,0/2,0/0,4	6,1/0,1/0,2	97,6	6,4
		34B	39B	–0,5	86,7/5,7/5,2	41,4/21,4/1,7	0,0/2,0/0,4	3,5/31,9/0,0	97,6	35,4
	II, (B, 319, 3,88, 0,34)	34A	36A	–0,25	84,3 /6,7/5,6	86,4/6,3/1,0	0,0/3,1/0,3	5,7/0,4/0,2	96,6	93,7
		35A	39A	0,24	38,8 /3,8/6,8	16,4/50,3/1,8	46,2/4,3/0,1	0,0/31,3/0,2	49,4	68,5
		23B	35B	0,86	0,3/0,6/97,9	39,9/4,2/6,0	0,0/0,5/0,6	47,4/2,3/0,1	98,8	49,8
		34B	36B	0,23	86,7/5,7/5,2	84,7/7,7/1,1	0,0/2,0/0,4	6,1/0,1/0,2	97,6	6,4
	III, (A1, 301, 4,11, 0,50)	34A	39A	0,48	84,3 /6,7/5,6	16,4/50,3/1,8	0,0/3,1/0,3	0,0/31,3/0,2	96,6	68,5
		35A	38A	0,31	38,8 /3,8/6,8	36,9/25,1/2,4	46,2/4,3/0,1	1,7/34,0/0,0	49,4	64,3
		18B	35B	–0,33	3,6/0,9/83,4	39,9/4,2/6,0	10,7/0,7/0,6	47,4/2,3/0,1	0,4	49,8
		20B	35B	0,27	8,3/1,1/ 90,0	39,9/4,2/6,0	0,4/0,0/0,1	47,4/2,3/0,1	99,4	49,8
		24B	35B	0,28	2,0/0,3/ 94,5	39,9/4,2/6,0	2,7/0,0/0,6	47,4/2,3/0,1	96,7	49,8
		33B	35B	0,27	37,3/2,5/45,9	39,9/4,2/6,0	14,2/0,0/ 0,0	47,4/2,3/0,1	85,7	49,8
		34B	38B	0,51	86,7/5,7/5,2	12,1/65,4/1,5	0,0/2,0/0,4	0,0/20,9/0,1	97,6	21,0
Ag_8Cu	I (A1, 316, 3,92, 0,21)	78A	90A	0,27	6,8/1,5/15,1	73,8/13,3/2,0	0,0/0,1/76,4	0,0/10,2/0,6	23,5	89,2
		85A	91A	–0,23	64,6/8,3/14,3	19,9/62,5/5,8	4,2/1,3/7,3	0,9/10,5/0,3	87,2	88,2
		75B	86B	–0,38	0,0/1,9/98,1	79,7/11,9/3,9	0,0/0,0/0,0	0,0/0,0/4,5	100,0	95,5
		79B	90B	0,59	6,6/1,5/14,7	74,5/13,0/2,1	0,0/0,1/77,1	0,0/9,9/0,6	22,8	89,5
		85B	91B	–0,23	63,4/8,5/14,7	18,8/60,8/6,3	4,6/1,4/7,4	1,4/12,4/0,3	86,6	86,0
		85B	96B	–0,2	63,4/8,5/14,7	27,8/51,1/2,7	4,6/1,4/7,4	10,8/7,2/0,3	86,6	81,6

	II (321, 3,86, 0,11)	83A	89A	–0,14	57,6/5,1/27,2	64,1/11,6/2,4	0,0/3,3/6,9	0,0/20,8/1,0	89,8	78,2
		85A	91A	–0,2	64,6/8,3/14,3	19,9/62,5/5,8	4,2/1,3/7,3	0,9/10,5/0,3	87,2	88,2
		75B	86B	0,89	0,0/1,9/98,1	79,7/11,9/3,9	0,0/0,0/0,0	0,0/0,0/4,5	100,0	95,5
		83B	89B	–0,14	59,2/5,5/26,9	66,8/11,2/2,4	0,0/3,7/4,6	0,0/18,6/1,0	91,6	80,4
		85B	91B	–0,2	63,4/8,5/14,7	18,8/60,8/6,3	4,6/1,4/7,4	1,4/12,4/0,3	86,6	86,0
	III (A, 342, 3,63, 0,56)	80A	90A	0,33	5,2/1,8/24,6	73,8/13,3/2,0	0,0/0,0/68,3	0,0/10,2/0,6	31,7	89,2
		83A	87A	0,34	57,6/5,1/27,2	63,2/23,7/6,0	0,0/3,3/6,9	4,3/0,2/2,6	89,8	92,9
		86A	93A	–0,21	77,6/13,6/4,1	42,0/45,7/3,7	0,0/0,0/4,6	0,0/8,7/0,0	95,4	91,3
		82B	90B	0,26	5,7/1,9/23,3	74,5/13,0/2,1	0,0/0,0/69,1	0,0/9,9/0,6	30,9	89,5
		83B	87B	0,34	59,2/5,5/26,9	69,5/19,6/5,3	0,0/3,7/4,6	3,0/0,1/2,6	91,6	94,4
		83B	88B	0,25	59,2/5,5/26,9	48,4/25,4/9,2	0,0/3,7/4,6	14,7/1,6/0,6	91,6	83,1
Ag_8Au	I (A, 511, 2,42, 0,05)	83A	87A	–0,21	30,2/7,8/29,9	65,8/16,8/7,2	25,0/0,2/7,0	5,0/3,1/2,0	67,9	89,9
		84A	87A	0,49	55,4/6,7/19,4	65,8/16,8/7,2	6,9/0,6/11,1	5,0/3,1/2,0	81,4	89,9
		85A	89A	0,31	61,6/7,9/15,5	69,4/22,1/3,7	10,5/0,6/4,0	1,6/2,2/1,1	85,0	95,2
		86A	93A	0,26	47,7/13,0/7,6	35,4/58,0/2,8	30,1/0,9/0,7	0,7/2,2/0,9	68,3	96,2
		84B	86B	0,2	56,0/6,2/19,1	48,5/11,9/7,2	6,9/0,5/11,4	31,0/0,7/0,7	81,3	67,6
		84B	87B	0,38	56,0/6,2/19,1	69,0/14,9/6,9	6,9/0,5/11,4	4,2/3,0/2,0	81,3	90,8
		85B	89B	0,25	61,9/7,9/15,6	75,0/17,5/4,1	10,0/0,6/4,2	0,1/2,0/1,2	85,3	96,7
	II (A, 381, 3,25, 0,08)	81A	87A	0,39	2,4/1,5/31,3	65,8/16,8/7,2	0,1/0,1/64,7	5,0/3,1/2,0	35,1	89,9
		83A	88A	–0,37	30,2/7,8/29,9	67,7/19,2/4,9	25,0/0,2/7,0	5,5/1,7/1,0	67,9	91,8
		83A	89A	0,29	30,2/7,8/29,9	69,4/22,1/3,7	25,0/0,2/7,0	1,6/2,2/1,1	67,9	95,2
		86A	95A	0,27	47,7/13,0/7,6	32,2/50,8/2,3	30,1/0,9/0,7	9,5/4,7/0,5	68,3	85,3
		86A	96A	–0,23	47,7/13,0/7,6	48,0/45,5/2,3	30,1/0,9/0,7	0,1/3,6/0,6	68,3	95,8
		83B	88B	0,33	31,2/8,2/28,8	66,1/21,1/3,9	25,1/0,3/6,5	6,6/1,4/0,9	68,2	91,1
		83B	89B	0,24	31,2/8,2/28,8	75,0/17,5/4,1	25,1/0,3/6,5	0,1/2,0/1,2	68,2	96,7
	III (A, 364, 3,41 0,05)	79A	87A	–0,21	1,3/0,5/10,9	65,8/16,8/7,2	4,8/0,1/82,3	5,0/3,1/2,0	12,8	89,9
		86A	97A	0,61	47,7/13,0/7,6	48,3/45,3/2,2	30,1/0,9/0,7	1,0/2,7/0,5	68,3	95,7
		79B	87B	–0,42	1,3/0,5/10,6	69,0/14,9/6,9	4,5/0,1/83,0	4,2/3,0/2,0	12,4	90,8

Ag_8Pd	I (A, 342, 3,62, 0,40)	78	87	0,2	58,3/ 6,6/26,6	70,6/19,9/ 3,2	0,0/0,2/8,4	0,0/2,5/3,7	91,5	93,7
		79	90	0,22	48,8/5,2/22,8	26,8/28,0/5,8	1,4/0,4/21,4	32,2/6,9/,3	76,8	60,6
		80	90	0,21	26,0/6,8/8,7	26,8/28,0/5,8	6,8/0,2/51,5	32,2/6,9/,3	41,5	60,6
		85	93	0,4	33,4/5,5/10,3	46,8/47,8/1,0	1,4/0,8/48,6	1,1/2,1/1,1	49,2	95,7
	II (A, 350, 3,54, 0,47)	78	86	–0,24	58,3/6,6/26,6	76,3/11,4/6,0	0,0/0,2/8,4	0,4/0,9/4,9	91,5	93,8
		78	88	0,32	58,3/6,6/26,6	71,6/18,4/5,5	0,0/0,2/8,4	0,1/1,3/3,0	91,5	95,5
		79	89	–0,23	48,8/5,2/22,8	66,2/25,3/5,7	1,4/0,4/21,4	0,0/0,0/2,8	76,8	97,2
		85	92	0,36	33,4/5,5/10,3	13,1/83,1/2,8	6,8/0,2/51,5	0,0/0,9/0,1	49,2	99,0
	III (A, 409, 3,03, 0,11)	78	87	–0,3	58,3/6,6/26,6	70,6/19,9/3,2	0,0/0,2/8,4	0,0/2,5/3,7	91,5	93,7
		78	89	0,28	58,3/6,6/26,6	66,2/25,3/5,7	0,0/0,2/8,4	0,0/0,0/2,8	91,5	95,7
		79	88	0,43	48,8/5,2/22,8	71,6/18,4/5,5	1,4/0,4/21,4	0,1/1,3/3,0	76,8	95,5
		80	90	0,21	26,0/6,8/8,7	26,8/28,0/5,8	6,8/ 0,2/51,5	32,2/6,9/,3	41,5	60,6
Ag_8Pd	I (A', 351, 3,54, 0,64)	80	87	–0,3	63,1/7,1/19,0	27,6/58,9/5,6	10,0/0,6/0,2	0,0/7,8/0,1	89,2	92,1
		81	88	–0,29	71,8/7,4/20,1	4,6/86,9/3,4	0,0/0,5/0,2	0,0/4,9/0,2	99,3	94,9
		82	89	0,42	48,5/9,6/10,8	23,5/64,2/2,4	30,2/0,9/0,1	1,6/8,3/0,0	68,9	90,9
		82	85	0,22	48,5/9,6/10,8	71,3/8,1/3,7	30,2/0,9/0,1	13,6/3,3/0,0	68,9	83,0
	II (A', 375, 3,31, 0,24)	79	83	0,51	40,2/6,7/34,5	68,8/21,2/6,2	18,4/0,1/0,0	1,4/2,3/0,1	81,5	96,2
		82	89	0,39	48,5/9,6/10,8	23,5/64,2/2,4	30,2/0,9/0,1	1,6/8,3/0,0	68,9	90,9
		82	85	–0,16	48,5/9,6/10,8	71,3/8,1/3,7	30,2/0,9/0,1	13,6/3,3/0,0	68,9	83,0
	III (A', 405, 3,06, 0,62)	79	83	0,29	40,2/6,7/34,5	68,8/21,2/6,2	18,4/0,1/0,0	1,4/2,3/0,1	81,5	96,2
		80	83	–0,2	63,1/7,1/19,0	68,8/21,2/6,2	10,0/0,6/0,2	1,4/2,3/0,1	89,2	96,2
		81	84	0,21	71,8/7,4/20,1	74,4/16,8/6,0	0,0/0,5/0,2	0,0/2,7/0,2	99,3	97,2
		81	88	0,26	71,8/7,4/20,1	74,4/16,8/6,0	0,0/0,5/0,2	0,0/4,9/0,2	99,3	94,9
		82	85	0,38	48,5/9,6/10,8	71,3/8,1/3,7	30,2/0,9/0,1	13,6/3,3/0,0	68,9	83,0