

DOI:10.22144/ctu.jsi.2020.106

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN TỬ CỦA CLUSTER VÀNG Au_N ($N = 2-20$)

Nguyễn Thanh Sĩ^{1*}, Nguyễn Khánh Ngọc² và Phạm Vũ Nhật³

¹Nghiên cứu sinh Hóa hữu cơ K26, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

²Trung tâm Kỹ thuật tiêu chuẩn đo lường chất lượng Cần Thơ

³Bộ môn Hóa, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Nguyễn Thanh Sĩ (email: nguyenthansis@tdtu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 04/03/2020

Ngày nhận bài sửa: 18/03/2020

Ngày duyệt đăng: 29/06/2020

Title:

Structures and electronic properties of gold clusters Au_N ($N = 2-20$)

Từ khóa:

Cluster vàng Au_N , DFT phụ thuộc thời gian, mô hình PSM, lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT), phổ quang học

Keywords:

Au cluster, density functional theory (DFT), optical spectra, PSM model, time-dependent density functional theory (TDFT)

ABSTRACT

Structures and electronic properties of gold cluster Au_N ($N = 2-20$) are investigated by density functional theory (DFT) using LC-BLYP functional in conjunction with the consistent-correlation pseudo potential cc-pVDZ-PP basis set. The structural evolution and some basic thermodynamic parameters including the binding energy per atom, the second-order difference of energy, and the one-step fragmentation energy are determined and examined in details. Their electronic properties and stability trend are elucidated in terms of the PSM model. The optical spectra of Au_6 cluster are also investigated by means of TD-DFT calculations.

TÓM TẮT

Cấu trúc và tính chất điện tử của cluster vàng Au_N ($N = 2-20$) được nghiên cứu bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) sử dụng phiếm hàm LC-BLYP kết hợp với bộ cơ sở tương quan – phù hợp giả thể cc-pVDZ-PP. Sự phát triển cấu trúc và một số tham số nhiệt động cơ bản bao gồm năng lượng nguyên tử hóa, chênh lệch năng lượng bậc hai và năng lượng phân mảnh một bước được khảo sát một cách chi tiết. Các tính chất điện tử và xu hướng ổn định của các cluster được làm sáng tỏ bằng mô hình PSM. Phổ hấp thụ electron của cluster Au_6 cũng được mô phỏng bằng phương pháp TD-DFT.

Trích dẫn: Nguyễn Thanh Sĩ, Nguyễn Khánh Ngọc và Phạm Vũ Nhật, 2020. Cấu trúc và tính chất điện tử của cluster vàng Au_N ($N = 2-20$). Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 56(Số chuyên đề: Khoa học tự nhiên)(2): 10-17.

1 GIỚI THIỆU

Cluster kim loại là tập hợp từ vài đến vài trăm nguyên tử. Hiện nay, cluster vàng đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu về hóa học, vật lý cũng như vật liệu mới (Zanti and Peeters, 2013). Vàng là một trong những kim loại chuyển tiếp có số phối trí cao nhưng ở dạng nguyên khối

khá trơ về mặt hóa học so với các kim loại khác, như Pd, Pt và Ag. Tuy nhiên, khi giảm xuống kích cỡ nanometer (nm), vàng thể hiện những đặc tính vô cùng độc đáo. Cluster vàng được xem như là những đơn vị cơ bản để tạo nên các thiết bị và vật liệu cấu trúc nano mới (Wang *et al.*, 2002), đầy tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực quan trọng như cảm biến sinh hóa (Zeng *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2014),

xúc tác (Xanthopoulou *et al.*, 2015), y sinh (Bindhu and Umadevi, 2014; Mathew and Pradeep, 2014), tổng hợp hữu cơ (Pina *et al.*, 2009; Yanqing *et al.*, 2016), môi trường (Mathew and Pradeep, 2014), dẫn truyền thuốc (Ghosh *et al.*, 2008), phân tích (Jin *et al.*, 2009), điện hóa (Suprun *et al.*, 2008; Q. Wang *et al.*, 2011), điện tử và viễn thông (Novembre *et al.*, 2008).

Cấu trúc hình học của cluster Au_N ($N = 2-20$) đã được nghiên cứu bằng tính toán DFT bởi Wang (J. Wang *et al.*, 2002). Nhìn chung, cấu trúc của các cluster Au nhỏ tồn tại ở dạng phẳng (2D) đến $N = 6$. Đặc biệt, các cluster vàng chuyển từ cấu trúc phẳng 2D sang cấu trúc hình khối 3D trong khoảng $N = 10-14$ và chuyển hoàn toàn sang cấu trúc hình khối 3D tại $N = 15$. Häkkinen đã nghiên cứu các cluster anion Au_N^- ($N = 4-14$) bằng phổ quang electron (Häkkinen *et al.*, 2003). Kết quả thấy rằng các cấu trúc vẫn tồn tại dạng 2D đến $N = 12$. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với công bố của Furche (Furche *et al.*, 2002). Cấu trúc của các cluster anion vàng kích thước lớn ($N = 21-25$) được xác định là có độ bền cao (Bulusu *et al.*, 2007). Ngoài ra, nhiều cấu trúc phẳng hợp nhất (fused-planar) và cấu trúc hình ống rỗng (hollow-tubular) đã được tìm thấy. Tại $N = 24$, các cấu trúc hình ống rỗng chiếm ưu thế hơn so với dạng thấp.

Mặt khác, do hiệu ứng tương đối tính mạnh kết hợp với sự tham gia của các orbital d dẫn đến giảm khoảng cách năng lượng giữa orbital $5d-6s$ cũng như các liên kết cộng hóa trị định hướng trực tiếp trong các cluster Au (Bulusu and Zeng, 2006). Kết quả là, đối với các cluster Au_N ($N \leq 20$) có nhiều cấu trúc hình học khác nhau, bao gồm dạng phẳng (2D), dạng khối (3D) như lồng phẳng hình vỏ sò (shell-like flat cage), lồng rỗng hình cầu (spherical-like hollow cage) và dạng kim tự tháp. Bên cạnh đó, đối với các cluster Au trung hòa, các tính toán *ab initio* trước đây cho thấy rằng sự chuyển đổi cấu trúc từ dạng 2D sang dạng 3D xảy ra trong phạm vi kích thước $N = 8-10$. Trong nghiên cứu này, các phép tính DFT sẽ được sử dụng để xác định cấu trúc và độ bền nhiệt của cluster Au_N ($N = 2-20$). Bên cạnh đó, mô hình PSM (phenomenological shell model) sẽ giúp giải thích được tính bền của những cluster được xác định trước đó.

2 PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

Các phép tính DFT được sử dụng để xác định cấu trúc và năng lượng của các hệ được khảo sát bằng gói chương trình Gaussian 09 (Frisch *et al.*, 2009). Phiếm hàm lai hóa LC-BLYP kết hợp với bộ

cơ sở tương quan – phù hợp với giả thể năng cc-pVDZ-PP (Peterson, 2003) được sử dụng để tối ưu hóa hình học và tính toán năng lượng cho các cluster Au_N . Bên cạnh đó, tần số dao động điều hòa (harmonic vibrational frequencies) cũng được khảo sát nhằm xác định dạng hình học tối ưu tương ứng với cực tiểu địa phương (local minima) hay trạng thái chuyển tiếp trên bề mặt thể năng (potential energy surface) và để hiệu chỉnh các giá trị nhiệt động.

Độ bền của các cluster Au_N ($N = 2-20$) được đánh giá thông qua các tham số nhiệt động như năng lượng nguyên tử hóa (BE), chênh lệch năng lượng bậc hai (Δ^2E), năng lượng phân mảnh một bước (E_f), thế ion hóa (IP) và ái lực electron (EA). Các tham số này được xác định như sau:

$$BE = [NE(Au) - E(Au_N)]/N$$

$$\Delta^2E = E(Au_{N+1}) - E(Au_{N-1}) - 2E(Au_N)$$

$$E_f = E(Au_{N-1}) + E(Au) - E(Au_N)$$

$$IP = E(Au_N^+) - E(Au_N)$$

$$EA = E(Au_N) - E(Au_N^-)$$

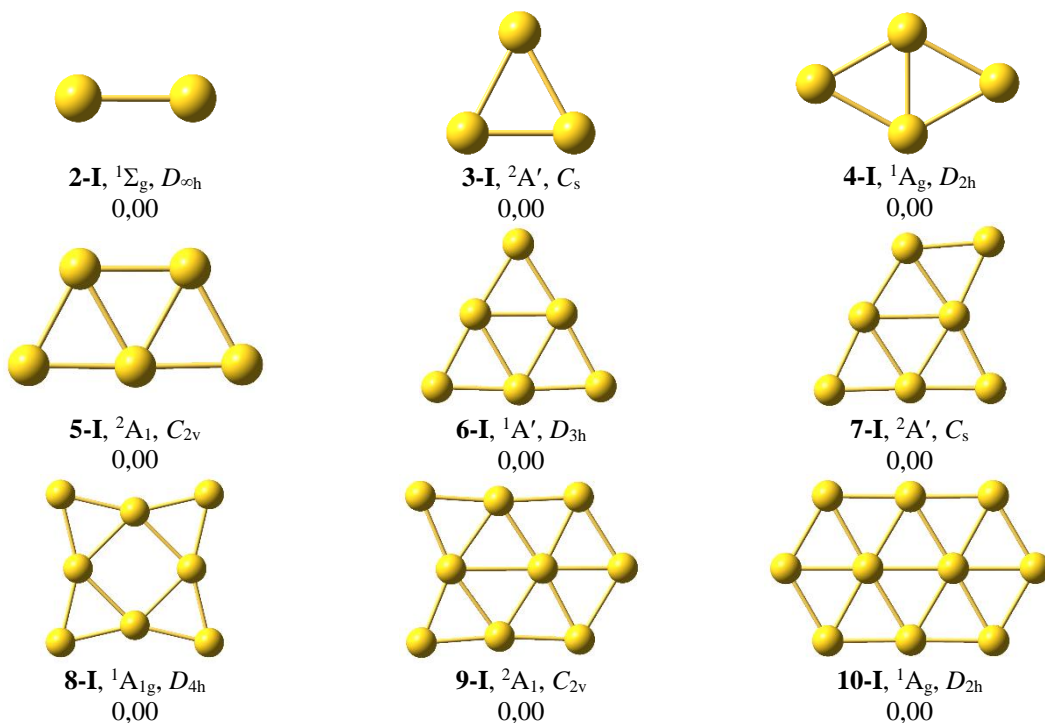
trong đó $E(Au_N)$ là năng lượng thấp nhất của cluster Au_N .

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

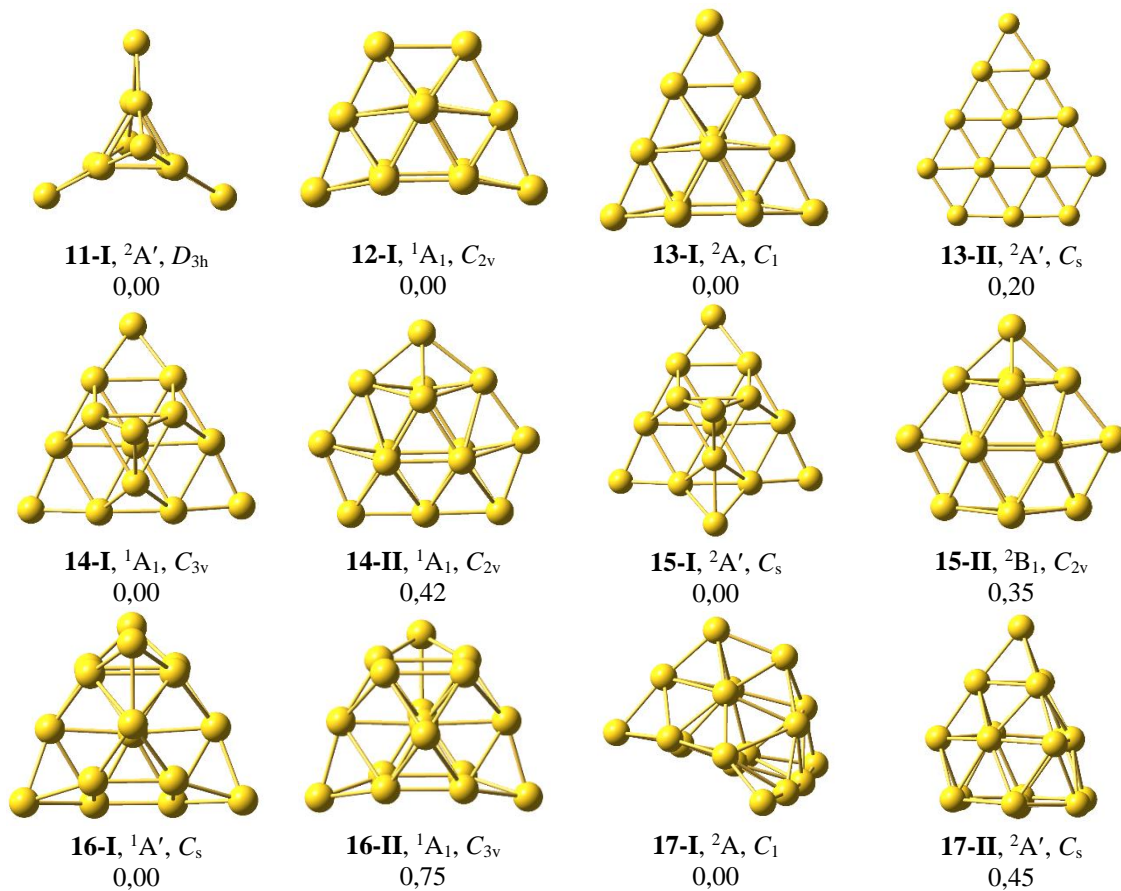
3.1 Cấu trúc và độ bền của cluster Au_N

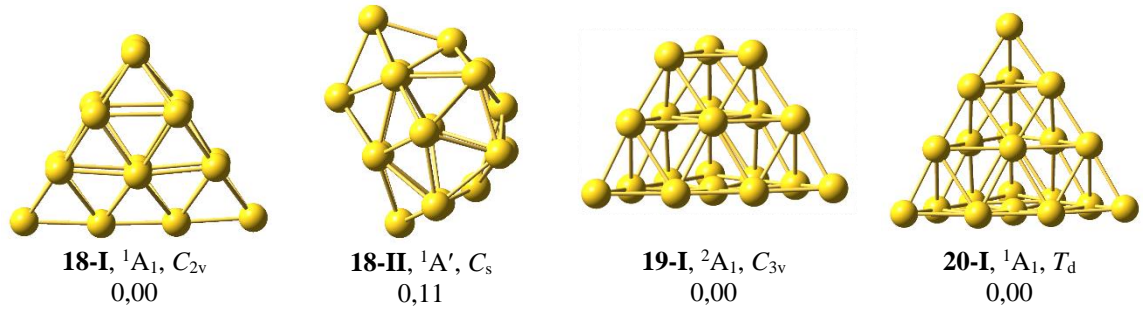
Cấu trúc tối ưu của các cluster Au_N ($N = 2 - 20$) tính tại mức lý thuyết LC-BLYP/cc-pVDZ-PP được thể hiện trên các Hình 1 và 2. Nhìn chung ở trạng thái cơ bản, tất cả các cluster Au_N thể hiện trạng thái spin thấp. Đối với cluster có số electron chẵn (N chẵn), trạng thái cơ bản là singlet và đối với cluster có số electron lẻ (N lẻ) là doublet. Ở mức lý thuyết LC-BLYP/cc-pVDZ-PP, cluster Au_3 thu được có dạng tam giác (kiểu đối xứng C_s) bền hơn so với dạng thẳng (Wang *et al.*, 2002), điều này là do sự biến dạng Jahn-Teller. Cluster Au_7 thu được trong nghiên cứu này hoàn toàn phù hợp với công bố thực nghiệm đã có (Grune *et al.*, 2008). Nhìn chung, các cluster còn lại khá phù hợp với các công bố trước đó (Zanti and Peeters, 2013; Nhat *et al.*, 2017).

Về mặt cơ chế phát triển cấu trúc, các cluster Au_N với $N = 2 - 10$ có xu hướng tồn tại dưới dạng phẳng (2D); sự dịch chuyển từ cấu trúc 2D sang dạng khối (3D) bắt đầu xảy ra tại Au_{11} . Đối với cluster Au_{19} (dạng chóp cụt) và Au_{20} (dạng tứ diện) được xác định là những cấu trúc tối ưu dựa trên các tính toán DFT và phổ hồng ngoại xa (Grune *et al.*, 2008).



Hình 1: Cấu trúc tối ưu của cluster Au_N ($N = 2-10$)

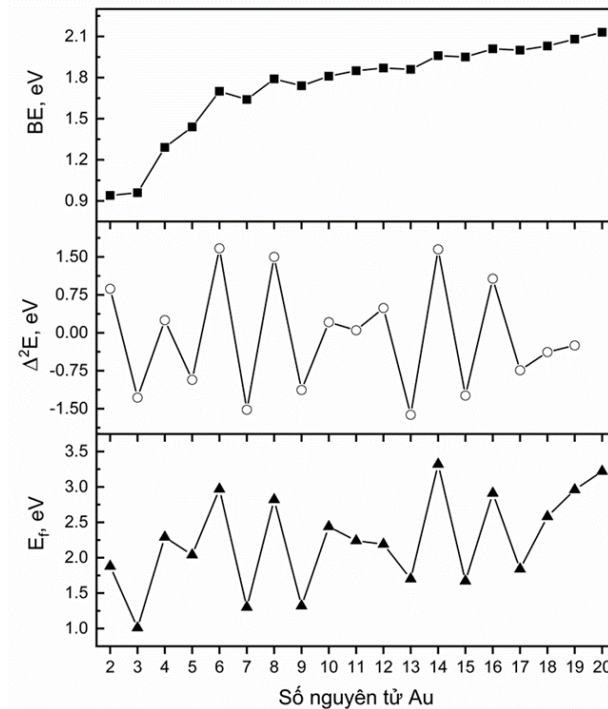




Hình 2: Cấu trúc tối ưu của cluster Au_N ($N = 13-20$)

Độ bền của các cluster Au_N ($N = 2-20$) được đánh giá thông qua các tham số nhiệt động như năng lượng nguyên tử hóa (BE), chênh lệch năng lượng bậc hai (Δ^2E) và năng lượng phân mảnh một bước (E_f). Sự biến thiên của các tham số nhiệt động này theo kích thước cluster được thể hiện trên Hình 3. Nhìn chung, năng lượng nguyên tử hóa (binding energy per atom – BE) thay đổi mạnh theo kích thước cluster. Hình 3 cho thấy giá trị BE có xu hướng tăng dần và đạt cực đại tại Au_{20} (2,13 eV). Đặc biệt, giá trị BE của cluster Au_6 (1,70 eV) và Au_8 (1,79 eV) cao hơn nhiều so với những cluster lân cận.

Chênh lệch năng lượng bậc hai (second-order difference of energy – Δ^2E) là sự khác biệt năng lượng giữa hai quá trình phân ly $Au_{N+1} \rightarrow Au_N + Au$ và $Au_N \rightarrow Au_{N-1} + Au$ của cluster Au_N . Vì vậy, các giá trị Δ^2E có thể được sử dụng để đánh giá độ bền của cluster Au_N so với các cluster lân cận Au_{N+1} và Au_{N-1} . Giá trị này càng dương tương ứng với cluster đó càng bền. Hình 3 cho thấy giá trị Δ^2E của cluster với N chẵn lớn hơn cluster với N lẻ (quy luật chẵn – lẻ). Theo đó, các cluster Au_6, Au_8 và Au_{14} là những hệ bền với giá trị Δ^2E lớn nhất (1,50–1,67 eV). Ngược lại, Au_{13} là hệ kém bền nhất với giá trị Δ^2E âm nhất (–1,62 eV).

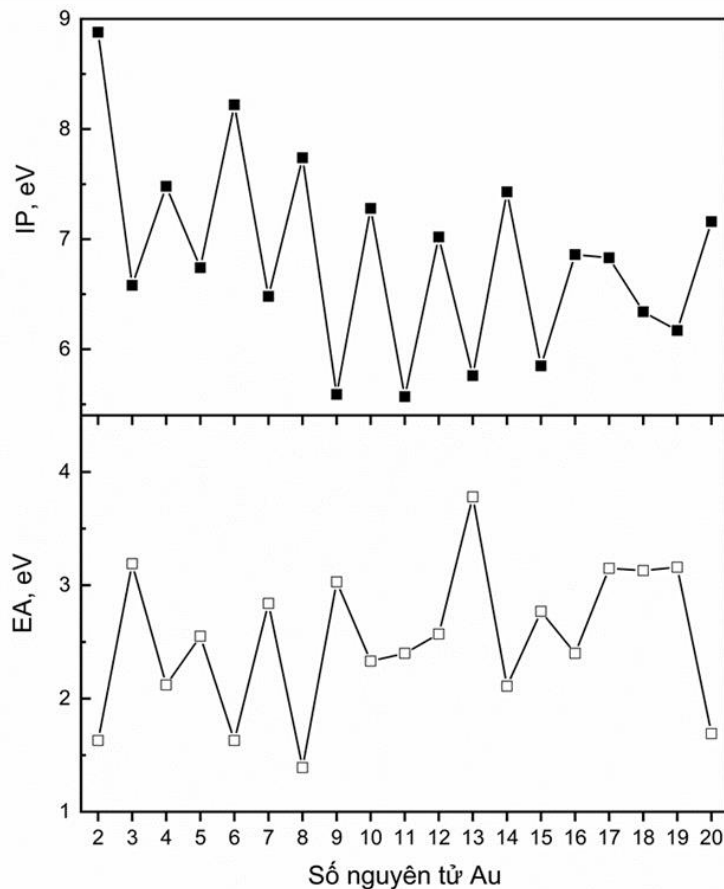


Hình 3: Năng lượng nguyên tử hóa (BE), chênh lệch năng lượng bậc hai (Δ^2E) và năng lượng phân mảnh một bước (E_f) theo kích thước cluster Au_N ($N = 2-20$)

Năng lượng phân mảnh một bước (one-step fragmentation energy – E_f) là năng lượng cần thiết để tách một nguyên tử Au ra khỏi cluster Au_N thành Au_{N-1} . Hình 3 cho thấy các cluster Au_N với N chẵn có giá trị E_f cao hơn các cluster với N lẻ. Điều này có nghĩa là tương tác giữa các nguyên tử Au trong cluster với N chẵn mạnh hơn N lẻ. Như vậy, các cluster với N chẵn bền hơn so với cluster có N lẻ. Trong nhóm các cluster được khảo sát, cluster Au_6 , Au_8 và Au_{14} có giá trị E_f cao bất thường nên được dự đoán đặc biệt bền.

Ngoài ra, đại lượng thế ion hóa (ionization potential – IP) và ái lực electron (electron affinity –

EA) cũng được sử dụng để đánh giá độ bền của cluster Au_N . Nhìn chung, các giá trị này cũng biến thiên theo quy luật chẵn – lẻ (Hình 4). Theo đó, cluster với N chẵn có giá trị IP lớn hơn so với các cluster có N lẻ. Điều này là hiển nhiên bởi vì cluster có số chẵn nguyên tử Au được điền đầy hai electron trên HOMO, do đó năng lượng để tách electron ra khỏi một orbital đã ghép đôi electron sẽ cao hơn những orbital chỉ chứa một electron đối với các cluster có số lẻ nguyên tử Au (Hình 4). Trong khi đó, giá trị EA của cluster có N lẻ cao hơn so với cluster có N chẵn nguyên tử (Hình 4).



Hình 4: Thế ion hóa (IP) và ái lực electron (EA) theo kích thước cluster Au_N ($N = 2-20$)

3.2 Mô hình PSM và phổ UV-Vis

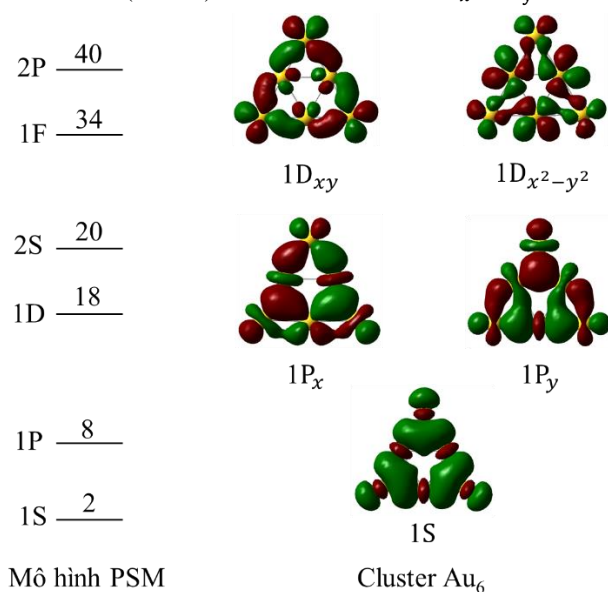
Cấu hình electron của các cluster kim loại với các electron linh động có thể được mô tả theo mô hình PSM (phenomenological shell model) (Knight *et al.*, 1984). Theo mô hình này, các electron linh động được giới hạn trong không gian theo hình dạng của cluster và xác định các tính chất của cluster đó. Mô hình PSM được phát triển để giải thích quan sát

đối với cluster kim loại kiềm, như Na và đã được áp dụng thành công cho một số cluster kim loại AI, Cu cũng như dạng pha tạp.

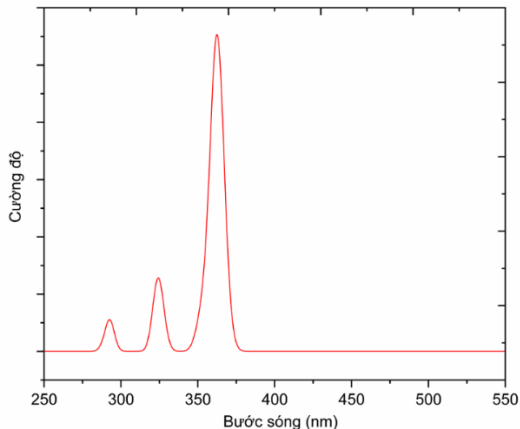
Đối với cluster Au_6 , dạng bền nhất một tam giác đều có kiểu đối xứng D_{3h} (Nhat *et al.*, 2017). Như vậy, theo mô hình PSM, với có 6 electron linh động, cluster Au_6 có cấu trúc electron tương ứng là $1S^2$

$\{1P_x^2 1P_y^2\}$. Thứ tự năng lượng của các orbital hóa trị này được minh họa trên Hình 5. Hai orbital bị chiếm cao nhất (HOMO) là những orbital suy biến và có bản chất P (P_x và P_y), trong khi đó HOMO-1 chính là một orbital đối xứng hoàn toàn (kiểu S). Hai

orbital không bị chiếm thấp nhất (LUMO) cũng là những orbital suy biến nhưng có bản chất D (D_{xy} và $D_{x^2-y^2}$). Chính vì thế, độ bền cao của Au_6 được giải thích là do sự phân bố của 6 electron hóa trị vào 3 orbital $1S$, P_x và P_y .



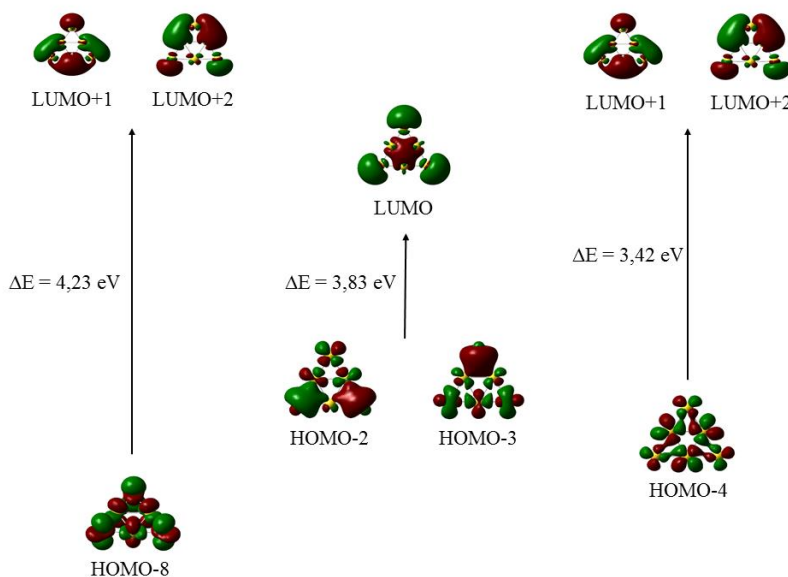
Hình 5: Mô hình PSM (trái) và các orbital hóa trị của cluster Au_6 (phải)



Hình 6: Phổ hấp thụ UV-Vis của cluster Au_6

Phổ hấp thụ UV-Vis của cluster Au_6 đã được nghiên cứu ở nhiều mức lý thuyết (Koppen *et al.*, 2012; Anak *et al.*, 2014), tuy nhiên, phổ thực nghiệm vẫn chưa được công bố. Ở mức lý thuyết LC-BLYP/cc-pVDZ-PP (Hình 6), phổ UV-Vis của cluster Au_6 được dự đoán có 3 đỉnh hấp thụ lần lượt tại 293 nm (4,23 eV), 324 nm (3,83 eV) và 363 nm (3,42 eV). Kết quả này khá gần với giá trị 3,05 eV của Sarkar (Singh and Sarkar, 2015).

Theo đó, sự hấp thụ tại 293 nm tương ứng với sự dịch chuyển electron từ HOMO-8 \rightarrow LUMO+1 và LUMO+2; 324 nm là từ HOMO-2 và HOMO-3 \rightarrow LUMO; cuối cùng là HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 và LUMO+2. Sự dịch chuyển các electron này được biểu diễn trên Hình 7.



Hình 7: Các MO liên quan đến sự dịch chuyển electron trong cluster Au₆

4 KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, cấu trúc và tính chất điện tử của cluster vàng Au_N (N = 2–20) được nghiên cứu bằng phiên bản LC-BLYP kết hợp với bộ cơ sở tương quan – phù hợp giả thể cc-pVDZ-PP trong khuôn khổ lý thuyết phiên bản mật độ (DFT). Đối với sự phát triển cấu trúc, các cluster được khảo sát tồn tại dưới dạng 2D đến N = 10 và bắt đầu dịch chuyển sang dạng 3D từ N = 11. Một số tham số nhiệt động cơ bản đã được tính toán và giải thích. Nhìn chung, các giá trị này thay đổi theo quy luật chẵn – lẻ của kích thước cluster. Độ bền và tính chất điện tử của cluster Au₆ được làm sáng tỏ bằng mô hình PSM với cấu hình electron là 1S² {1P_x²1P_y²}. Phổ hấp thụ UV-Vis của cluster Au₆ cũng được nghiên cứu bằng phương pháp TD-DFT.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Trung tâm Tính toán Đại học Jackson States, Hoa Kỳ đã cho phép sử dụng sức máy để thực hiện những tính toán trong nghiên cứu này.

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.01-2019.58.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Anak, B., Bencharif, M., and Rabilloud, F., 2014. Time-dependent density functional study of UV-visible absorption spectra of small noble metal

clusters (Cu_n, Ag_n, Au_n, n = 2–9, 20). Rsc Advances. 4(25): 13001-13011.

- Bindhu, M. R., and Umadevi, M., 2014. Silver and gold nanoparticles for sensor and antibacterial applications. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 128: 37-45.
- Bulusu, S., Li, X., Wang, L. S., and Zeng, X. C., 2007. Structural transitions from pyramidal to fused planar to tubular to core/shell compact in gold clusters: Au_n⁻ (n = 21–25). Journal of Physical Chemistry C. 111(11): 4190-4198.
- Bulusu, S., and Zeng, X. C., 2006. Structures and relative stability of neutral gold clusters: Au_n (n = 15–19). Journal of Chemical Physics. 125(15): 154303.
- C. D. Pina, E. Falletta, and M. Rossi, 2009. Oxidation of allyl alcohol in the presence of a gold catalyst: a route to 3-hydroxypropionic acid. ChemSusChem. 2(1): 57-58.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., *et al.*, 2009. Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Furche, F., Ahlrichs, R., Weis, P., *et al.*, 2002. The structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations. Journal of Chemical Physics. 117(15): 6982-6990.
- Ghosh, P., Han, G., De, M., Kim, C. K., and Rotello, V. M., 2008. Gold nanoparticles in delivery applications. Advanced Drug Delivery Reviews. 60(11): 1307-1315.

- Gruene, P., Rayner, D. M., Redlich, B., *et al.*, 2008. Structures of neutral Au₇, Au₁₉, and Au₂₀ clusters in the gas phase. *Science*. 321: 674-676.
- Häkkinen, H., Yoon, B., Landman, U., Li, X., Zhai, H. J., and Wang, L. S., 2003. On the electronic and atomic structures of small Au_n⁻ (n = 4–14) clusters: A photoelectron spectroscopy and density-functional study. *Journal of Physical Chemistry A*. 107(32): 6168-6175.
- Jin, X., Jin, X., Chen, L., Jiang, J., Shen, G., and Yu, R., 2009. Piezoelectric immunosensor with gold nanoparticles enhanced competitive immunoreaction technique for quantification of aflatoxin B1. *Biosensors and Bioelectronics*. 24: 2580-2585.
- Knight, W., Clemenger, K., de Heer, W. A., Saunders, W. A., Chou, M., and Cohen, M. L., 1984. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters. *Physical review letters*. 52(24): 2141-2143.
- Koppen, J. V., Hapka, M., Szcześniak, M. M., and Chałasiński, G., 2012. Optical absorption spectra of gold clusters Au_n (n = 4, 6, 8, 12, 20) from long-range corrected functionals with optimal tuning. *The Journal of chemical physics*. 137(11): 114302.
- Mathew, A., and Pradeep, T., 2014. Noble metal clusters: applications in energy, environment, and biology. *Particle & Particle Systems Characterization*. 31(10): 1017-1053.
- Nhat, P. V., Si, N. T., Leszczynski, J., and Nguyen, M. T., 2017. Another look at structure of gold clusters Au_n from perspective of phenomenological shell model. *Chemical Physics*. 493: 140-148.
- Novembre, C., Guérin, D., Lminouni, K., Gamrat, C., and Vuillaume, D., 2008. Gold nanoparticle-pentacene memory transistors. *Applied Physics Letters*. 92(10): 103314.
- Peterson, K. A., 2003. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. I. Correlation consistent basis sets for the post-d group 13–15 elements. *Journal of Chemical Physics*. 119(21): 11099.
- Singh, N. B., and Sarkar, U., 2015. Geometry, chemical reactivity and Raman spectra of gold clusters. *Cogent Chemistry*. 1(1): 1076713.
- Suprun, E., Shumyantseva, V., Bulko, T., Rachmetova, S., Rad'ko, S., Bodoev, N., and Archakov, A., 2008. Au-nanoparticles as an electrochemical sensing platform for aptamer-thrombin interaction. *Biosensors and Bioelectronics*. 24: 831-836.
- Wang, J., Wang, G., and Zhao, J., 2002. Density-functional study of Au_n (n = 2–20) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties. *Physical Review B*. 66(3): 035418.
- Wang, Q., Yang, L., Yang, X., Wang, K., He, L., and Zhu, J., 2011. Electrochemical biosensors for detection of point mutation based on surface ligation reaction and oligonucleotides modified gold nanoparticles. *Analytica Chimica Acta*. 688(2): 163-167.
- Xanthopoulou, G. G., Novikov, V. A., Knysh, Y. A., and Amosov, A. P., 2015. Nanocatalysts for low-temperature oxidation of CO: Review. *European Physical Journal D*. 17(1): 17-32.
- Yanqing, S., Xiaoju, L., Yangxin, W., Hong, Z., and Ruihu, W., 2016. Gold nanoparticles supported by imidazolium-based porous organic polymers for nitroarene reduction. *Dalton Transactions*. 45: 16896-16903.
- Zanti, G., and Peeters, D., 2013. Electronic structure analysis of small gold clusters Au_m (m ≤ 16) by density functional theory. *Theoretical Chemistry Accounts*. 132: 1300-1314.
- Zeng, S., Yong, K. T., Roy, I., Dinh, X. Q., Yu, X., and Luan, F., 2011. A review on functionalized gold nanoparticles for biosensing applications. *Plasmonics*. 6: 491-506.
- Zhang, Y., Chu, W., Foroushani, A. D., *et al.*, 2014. New gold nanostructures for sensor applications: A review. *Materials*. 7: 5169-5201.