



Nghiên cứu cấu trúc, độ bền và khả năng hấp phụ khí CO₂ của cluster ScVB₅

Study the structure, stability and CO₂ adsorption of the ScVB₅ cluster

Nguyễn Minh Thảo^{1,2,3*}, Bùi Thọ Thanh^{1,2}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

³Trường Đại học Đồng Tháp

*Email: nmthao@dthu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/7/2021

Accepted: 18/8/2021

Published: 20/8/2021

Keywords:

CO₂ adsorption, density functional theory, genetic algorithm, ScVB₅ cluster

ABSTRACT

A combination of genetic algorithm and density functional theory (GA-DFT) was used to calculate the minimum structures of ScVB₅ clusters. The thirteen isomers of ScVB₅ cluster were investigated at the level of PBE/def2-TZVPP, TPSSh/def2-TZVPP, and TPSSh/def2-QZVP levels. The relative energies, the structural geometry, ionization energy, affinity energy of neutral isomers were reported. The ScVB₅ cluster can be formed by adding atom into smaller clusters. The proposed structure of ScVB₅ cluster for CO₂ treatment is a pentagonal bipyramid in the C_s symmetry with vanadium atom at one of the vertices and scandium atom in the base of bipyramid. The favor position for adsorp CO₂ by the ScVB₅ cluster were at around of Sc and V atoms. The dual transition metal-doped boron clusters can interact with CO₂ molecules stronger than pure boron clusters.

Giới thiệu chung

Vấn đề ấm lên toàn cầu và biến đổi khí hậu ảnh hưởng lớn đến cuộc sống con người và sinh vật. Một trong những thành phần gây nên hiệu ứng nhà kính là khí carbon dioxide (CO₂). Khí CO₂ được tạo ra do quá trình đốt các nhiên liệu hóa thạch, chất hữu cơ để tạo ra năng lượng phục vụ nhu cầu sinh hoạt, sản xuất, vận chuyển, công nghệ hóa học. Để giảm lượng CO₂ trong khí quyển, nhiều phương pháp được thực hiện như ngăn chặn tàn phá rừng, trồng thêm cây xanh, sử dụng nhiên liệu sinh học, các nguồn năng lượng tái tạo, chuyển hóa CO₂ thành các sản phẩm khác như CH₃OH bằng hệ xúc tác CuO/ZnO/Al₂O₃ [1], oxalic acid [2], hấp phụ CO₂ bằng vật liệu [3-6].

Vật liệu boron có nhiều tiềm năng ứng dụng trong hấp phụ khí CO₂. Nhiều nghiên cứu cấu trúc, độ bền, tính chất của các cluster boron, cluster boron pha tạp một hoặc hai nguyên tử kim loại chuyển tiếp M (M_xB_y, M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru...) đã được nghiên cứu nhiều bằng các nghiên cứu thực nghiệm và các tính toán hóa học lượng tử [7-16]. Các kết quả cho thấy cấu trúc, độ bền, tính chất của cluster có thể được thay đổi bằng cách pha tạp kim loại chuyển tiếp. Các cluster kích thước lớn có thể được hình thành từ các cluster kích thước bé.

Các nghiên cứu khả năng ứng dụng chưa được thực hiện nhiều, đặc biệt là các nghiên cứu so sánh khả năng ứng dụng giữa cluster tinh khiết và cluster pha tạp. Vật liệu xốp boron nitride (BN) có cấu trúc 3D được tổng hợp thực nghiệm từ borane và thiourea có

khả năng hấp phụ tốt CO₂ [4]. Cấu trúc Ca@C₄B₃₂ dạng lồng với nguyên tử Ca bên trong có khả năng hấp phụ CO₂ tốt hơn lồng C₄B₃₂ theo kết quả nghiên cứu bằng phiếm hàm PBE0 [5]. Phản tử CO₂ có tương tác mạnh với cluster boron (B₇⁻) và cluster boron pha tạp kim loại chuyển tiếp VB₇^{+0/-}, V₂B₇^{+0/-}, Co@B₈/Co@B₈⁻ và M@B₉/M@B₉⁻ (M = Ir, Rh, Ru) theo cơ chế acid – base Lewis [3,6]. Tuy nhiên, cluster pha tạp vanadi VB₇^{+0/-}, V₂B₇^{+0/-} có khả năng bắt giữ CO₂ kém hơn cluster B₇⁻ [3]. Các cluster của ScO và Sc có khả năng phản ứng mạnh với CO₂ tạo thành dạng muối ScCO₃ và OCS₂CO₃ theo kết quả nghiên cứu thực nghiệm và tính toán lý thuyết [17]. Tương tác yếu sẽ hạn chế khả năng bắt giữ CO₂, ngược lại, tương tác quá mạnh sẽ giảm khả năng giải hấp phụ CO₂. Trong bài viết này, cấu trúc, tính chất và khả năng hấp phụ CO₂ của cluster ScVB₅ được nghiên cứu để góp phần thêm cơ sở cho việc thiết kế vật liệu xử lý CO₂.

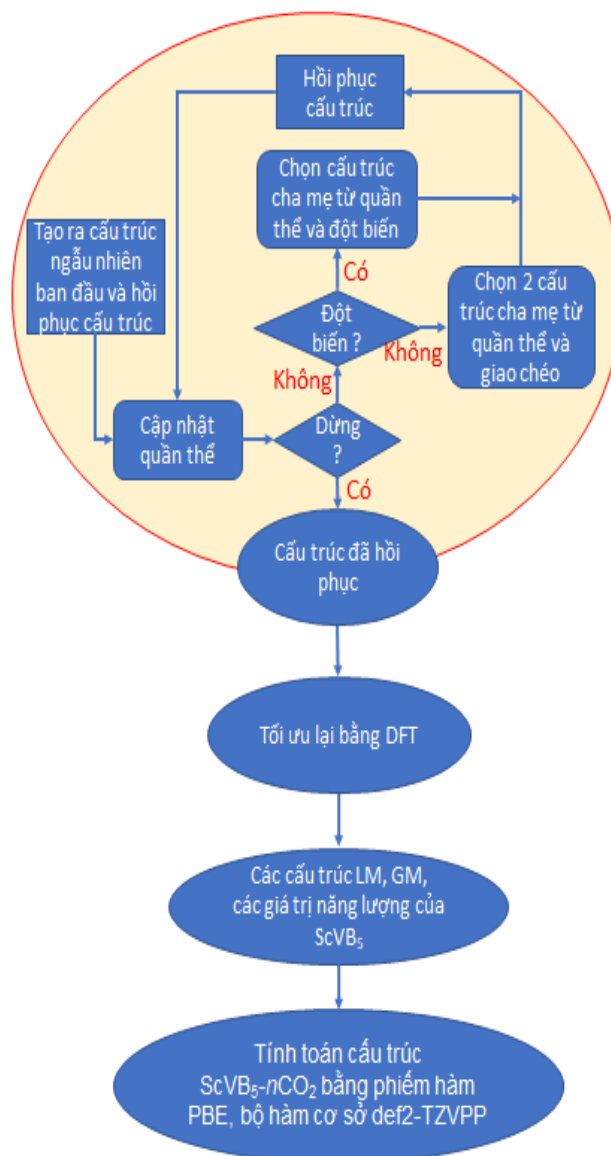
Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Cấu trúc của các cluster ScVB₅ được nghiên cứu bằng giải thuật di truyền kết hợp với lý thuyết phiếm hàm mật độ [18-22]. Việc tối ưu hóa cấu trúc sẽ tìm ra cấu trúc cực tiểu gần với cấu trúc đầu vào. Cấu trúc cực tiểu này có thể là cấu trúc cực tiểu địa phương LM (local minimum) hoặc cấu trúc cực tiểu toàn bộ GM (global minimum). Phương pháp tối ưu hóa bằng kỹ thuật máy học như giải thuật di truyền GA (genetic algorithm), giải thuật tối ưu hóa dòng hạt PSO (particles swarming optimization) là các phương pháp tốt giúp tìm ra cấu trúc GM [22-24].

Giải thuật di truyền được thực hiện với 20 cluster được tạo ra với cấu trúc ngẫu nhiên ban đầu. Các thế hệ tiếp theo bao gồm 10 cluster bao gồm các cấu trúc thừa kế, giao chéo, đột biến, hoặc được tạo ra ngẫu nhiên. Giải thuật di truyền được thực hiện bằng code USPEX 10.3 [25-27] kết hợp với code PWSCF của gói Quantum Espresso 6.2 để tính năng lượng cấu trúc [28]. Quá trình được thiết lập dừng tính toán nếu năng lượng của cấu trúc cực tiểu ở mỗi thế hệ trong 5 thế hệ kế tiếp khác nhau không quá 0,01 eV hoặc đạt số thế hệ tối đa. Kết quả là quá trình tính bằng giải thuật di truyền đã dừng lại sau 9 thế hệ.

Tất cả các cấu trúc thu được từ giải thuật di truyền được tối ưu hóa không ràng buộc đối xứng bằng phiếm hàm như PBE [29] và TPSSh [30]. với bộ hàm cơ sở def2-SVP, def2-TZVPP, def2-QZVP [31]. Các phép tính DFT được thực hiện bằng phần mềm ORCA 4.2.1 [32].

Quá trình hấp phụ CO₂ được thực hiện trên các cấu trúc B₅ và ScVB₅ năng lượng thấp. Các cấu trúc hấp phụ phân tử CO₂ thứ nhất được thực hiện bằng cách đặt ngẫu nhiên 1 phân tử CO₂ xung quanh cluster ScVB₅ ở nhiều vị trí. Cấu trúc hấp phụ 2 phân tử CO₂ được thực hiện theo 2 cách bao gồm đặt ngẫu nhiên 1 phân tử CO₂ lên cấu trúc bề mặt ScVB₅-CO₂ và đặt 2 phân tử CO₂ ngẫu nhiên tại các vị trí có thể của cluster ScVB₅ bề mặt. Cấu trúc hấp phụ 3 phân tử CO₂ được thực hiện tương tự như trường hợp hấp phụ 2 phân tử CO₂ lên cluster ScVB₅.



Hình 1: Tóm tắt sơ đồ các bước tính toán Tần số dao động điều hòa được tính toán. Nếu tất cả các giá trị dao động điều hòa thu được đều dương thì cấu trúc ứng với cực tiểu trên bề mặt thế năng. Nếu trong các giá trị tần số thu được có giá trị âm, cấu trúc được tối ưu lại. Một bộ tọa độ ngẫu nhiên của các

nguyên tử được chọn lựa khi thực hiện dao động ứng với tần số âm đó để bắt đầu sự tối ưu hóa lại.

Kết quả và thảo luận

Cấu trúc, độ bền của các đồng phân ScVB₅

Cấu trúc, độ bội spin, năng lượng tương đối (NLTĐ), khoảng cách giữa hai nguyên tử scandi và vanadi, tần số dao động điều hòa của cluster ScVB₅ thu được như Bảng 1 và Hình 1. Các phép tính lý thuyết phiếm hàm mật độ được thực hiện ở các mức lý thuyết PBE/def2-TZVPP, TPSSh/def2-TZVPP, và TPSSh/def2-QZVP. Giá trị năng lượng điểm không (ZPE) của các đồng phân gần như nhau nên các giá trị NLTĐ không hiệu chỉnh ZPE và NLTĐ có hiệu chỉnh ZPE có giá trị không khác nhau nhiều.

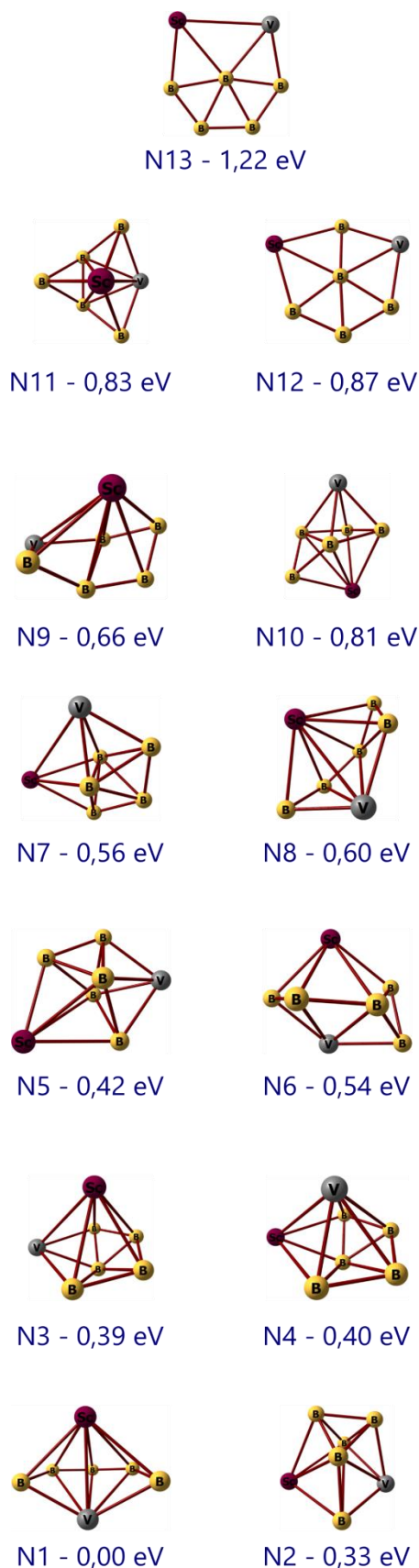
Giá trị NLTĐ của các đồng phân tính ở 3 mức lý thuyết cho thấy sự phù hợp tốt trong xác định các cấu trúc cực tiểu, trong đó có cấu trúc cực tiểu toàn bộ của cluster ScVB₅. Đồng phân N1 được xác định là cấu trúc cực tiểu toàn bộ. Cấu trúc cực tiểu toàn bộ (N1) có đối xứng C_s với dạng gần với nửa cái lồng chim cắt theo trục chứa hai nguyên tử scandi và vanadi. Các đồng phân N2, N3, N4, N5, N6, N7, N8, N9 có năng lượng tương đối so với đồng phân N1 lần lượt là 0,32, 0,39, 0,40, 0,42, 0,54, 0,56, 0,56, 0,60, và 0,66 eV theo kết quả tính ở mức lý thuyết PBE/def2-TZVPP. Đồng phân N2 có dạng lưỡng tháp với hai nguyên tử scandi và vanadi ở vòng ngũ giác. Giá trị NLTĐ của N3, N4, N5 gần như suy biến.

Đồng phân N3, N4 có dạng lưỡng tháp ngũ giác với 1 nguyên tử kim loại ở đỉnh tháp và nguyên tử kim loại còn lại ở đáy tháp. Ở mức lý thuyết này, ba đồng phân N10, N11, N12 có năng lượng cao hơn đồng phân cực tiểu toàn bộ N1 lần lượt là 0,81, 0,83, 0,87 eV; đồng phân N13 kém bền hơn đồng phân N1 là 1,22 eV. Sự khác biệt năng lượng giữa các đồng phân trong mỗi nhóm khá bé cho thấy sự pha tạp đồng thời hai kim loại chuyển tiếp scandi và vanadi đã tạo ra nhiều đồng phân có năng lượng gần như suy biến.

Hầu hết các đồng phân này có trạng thái spin thấp với giá trị spin bằng 2. Ba đồng phân N3, N8, và N13 có trạng thái năng lượng cực tiểu với độ bội spin bằng 4.

Số giá trị tần số dao động điều hòa của các đồng phân ScVB₅ tuân theo quy tắc $3N - 6$ tính cho hệ không phẳng, với $N = 7$ là tổng số nguyên tử của cluster ScVB₅. Tần số dao động của các đồng phân có giá trị từ 76,17 cm⁻¹ đến 1359,40 cm⁻¹ cho thấy các cấu

trúc thu được là các cấu trúc cực tiểu trên bề mặt thế năng.



Hình 2: Cấu trúc, NLTĐ của các đồng phân ScVB₅

<https://doi.org/10.51316/jca.2022.008>

Bảng 1: Cấu trúc, độ bội spin, năng lượng tương đối (NLTĐ), khoảng cách d_{Sc-V} của các đồng phân ScVBs

Đồng phân	Độ bội spin	NLTĐ (eV)			d_{Sc-V} (Å) *	Tần số dao động (cm ⁻¹) *
		PBE/def2-TZVPP	TPSSh/def2-TZVPP	TPSSh/def2-QZVP		
N1	2	0,00	0,00	0,00	2,649	178,57; 272,65; 293,74; 322,60; 331,12; 366,65; 387,39; 439,53; 471,44; 580,64; 601,02; 865,02; 1058,60; 1239,34; 1359,40
N2	2	0,32	0,45	0,46	3,039	128,32; 288,30; 347,74; 428,21; 440,95; 449,31; 492,11; 528,65; 601,19; 636,50; 724,36; 770,90; 808,07; 972,35; 1038,10
N3	4	0,39	0,40	0,40	2,590	201,96; 224,41; 278,66; 376,27; 404,04; 454,76; 463,18; 485,54; 632,15; 674,63; 748,97; 800,38; 918,64; 1031,60; 1043,31
N4	2	0,40	0,41	0,42	2,482	205,14; 221,75; 338,15; 390,51; 392,79; 475,09; 515,53; 572,60; 654,26; 696,14; 758,60; 802,35; 976,71; 1016,71; 1082,58
N5	2	0,42	0,55	0,57	3,823	183,22; 284,11; 291,75; 324,53; 369,06; 480,40; 505,62; 572,53; 606,87; 658,68; 684,62; 691,87; 773,49; 857,91; 961,96
N6	2	0,54	0,52	0,53	3,005	157,44; 171,60; 315,07; 351,17; 386,48; 422,70; 470,85; 496,28; 530,69; 560,05; 667,74; 777,48; 966,73; 1092,75; 1188,63
N7	2	0,56	0,71	0,72	2,790	182,78; 196,12; 385,07; 407,37; 467,35; 475,31; 529,13; 548,30; 589,46; 631,15; 661,42; 760,18; 855,08; 967,06; 1098,43
N8	4	0,60	0,50	0,50	2,728	131,05; 240,83; 268,49; 338,03; 354,41; 387,87; 394,14; 447,21; 479,43; 520,05; 587,62; 760,31; 986,68; 1092,34; 1208,33
N9	2	0,66	0,73	0,73	2,987	99,05; 229,14; 306,01; 332,99; 386,36; 419,60; 487,85; 515,68; 598,97; 624,79; 652,16; 779,60; 868,53; 1061,62; 1176,42
N10	2	0,81	0,92	0,93	3,729	107,70; 205,05; 238,65; 336,41; 399,18; 453,12; 489,20; 503,21; 546,55; 633,89; 658,89; 759,89; 849,97; 893,32; 1029,62
N11	2	0,83	1,03	1,04	2,606	164,99; 213,17; 263,43; 312,86; 370,90; 422,67; 473,04; 534,66; 596,92; 609,79; 689,96; 763,81; 862,20; 934,93; 1103,97
N12	2	0,87			3,931	76,17; 156,70; 293,19; 300,90; 346,32; 362,53; 408,89; 485,56; 597,81; 652,63; 714,46; 846,96; 929,62; 1058,00; 1227,10
N13	4	1,22			2,902	27,11; 144,97; 147,98; 254,84; 301,26; 362,42; 417,75; 498,54; 585,00; 614,56; 759,22; 802,00; 962,78; 1139,46; 1277,61

* Giá trị d_{Sc-V} (Å) và f (cm⁻¹) thu được ở mức lý thuyết PBE/def2-TZVPP

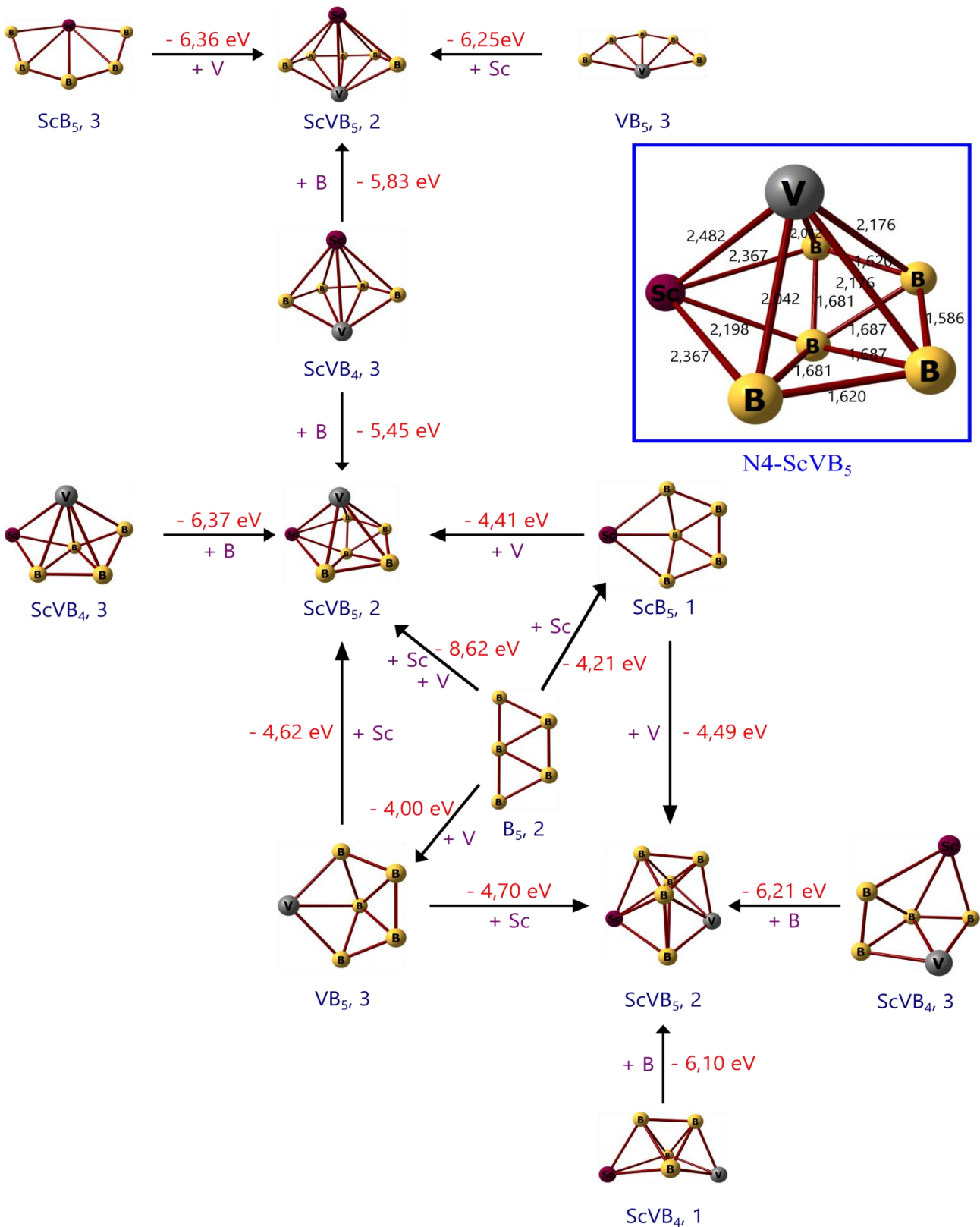
Các phép tính ở ba mức lý thuyết PBE/def2-TZVPP, TPSSh/def2-TZVPP, và TPSSh/def2-QZVP xác định thứ tự các cấu trúc cực tiểu với độ tương đồng cao. Phép tính với phép thêm hàm PBE, bộ hàm cơ sở def2-TZVPP có ưu điểm về thời gian tính nên mức lý thuyết PBE/def2-

TZVPP được sử dụng để tính tối ưu hóa hóa cấu trúc của các cluster anion, các cluster cation tương ứng từ cluster trung hòa và các quá trình hình thành cluster kích thước lớn từ các cluster kích thước bé. Từ giá trị năng lượng các cluster thu được, năng lượng ion hóa,

ái lực electron, sự biến thiên năng lượng của các quá trình hình thành cluster được tính toán. Trong Hình 3, chú thích ScVB₅, 2 nghĩa là cluster ScVB₅ với trạng thái năng lượng cực tiểu có độ bội spin bằng 2.

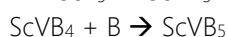
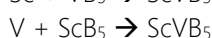
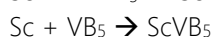
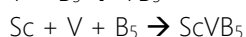
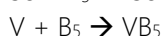
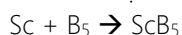
Các quá trình hình thành cluster ScVB₅

Sự biến thiên năng lượng của các quá trình hình thành các đồng phân bền của cluster ScVB₅ từ các cluster kích thước nhỏ hơn được tính toán như Hình 3.



Hình 3: Sự hình thành cluster ScVB₅ từ các cluster kích thước bé tính theo mức lý thuyết PBE/def2-TZVPP

Các quá trình biến đổi được tính toán gồm:



Mỗi kích thước cluster được thực hiện với một số đồng phân được tối ưu hóa và tính tần số ở cùng mức lý thuyết PBE/def2-TZVPP. Các quá trình phản ứng này đều có biên thiên năng lượng âm cho thấy năng lượng của ScVB₅ thấp hơn tổng năng lượng của các tiểu phân phản ứng. Cluster ScVB₅ có thể được hình thành từ các cluster bé bằng cách cộng thêm các nguyên tử tương ứng.

Năng lượng ion hóa và ái lực electron của cluster ScVB₅

Các quá trình tách electron, nhận electron của cluster trung hòa ScVB₅ cũng được tính toán ở mức lý thuyết PBE/def2-TZVPP. Giá trị năng lượng ion hóa (IE) và ái lực electron (AE) của các đồng phân trong Bảng 2 được tính theo công thức:

$$\text{IE} = E(\text{ScVB}_5^+) - E(\text{ScVB}_5)$$

$$\text{AE} = E(\text{ScVB}_5) - E(\text{ScVB}_5^-)$$

Trong đó, $E(\text{ScVB}_5)$, $E(\text{ScVB}_5^+)$, $E(\text{ScVB}_5^-)$ lần lượt là năng lượng của cluster trung hòa ScVB₅, cluster cation ScVB₅⁺, và cluster anion ScVB₅⁻ ở trạng thái cơ bản.

Bảng 2. Giá trị IE và AE của các đồng phân của ScVB₅

Đồng phân	IE (eV)	AE (eV)
N1	6,71	1,63
N2	6,01	1,32
N3	6,41	1,51
N4	5,89	1,49
N5	6,01	1,52
N6	6,44	1,29
N7	6,40	1,53
N8	6,32	1,54
N9	6,46	1,35
N10	5,96	1,92
N11	6,78	1,83
N12	6,44	1,67
N13	6,12	1,87

Giá trị năng lượng ion hóa của các đồng phân thu được nằm trong khoảng từ 5,49 eV đến 6,78 eV. Quá trình

nhận electron có giá trị AE nằm trong khoảng 1,11 eV đến 1,92 eV. Đồng phân bền nhất N1 có giá trị IE và AE lần lượt là 6,71 eV và 1,63 eV. Giá trị ái lực electron AE của ScVB₅ thu được có độ lớn bằng với năng lượng tách electron ADE (adiabatic electronic detach energy) của cluster anion ScVB₅⁻. Các thông tin về năng lượng các quá trình tách, nhận electron góp phần thêm vào cơ sở dữ liệu cấu trúc của cluster.

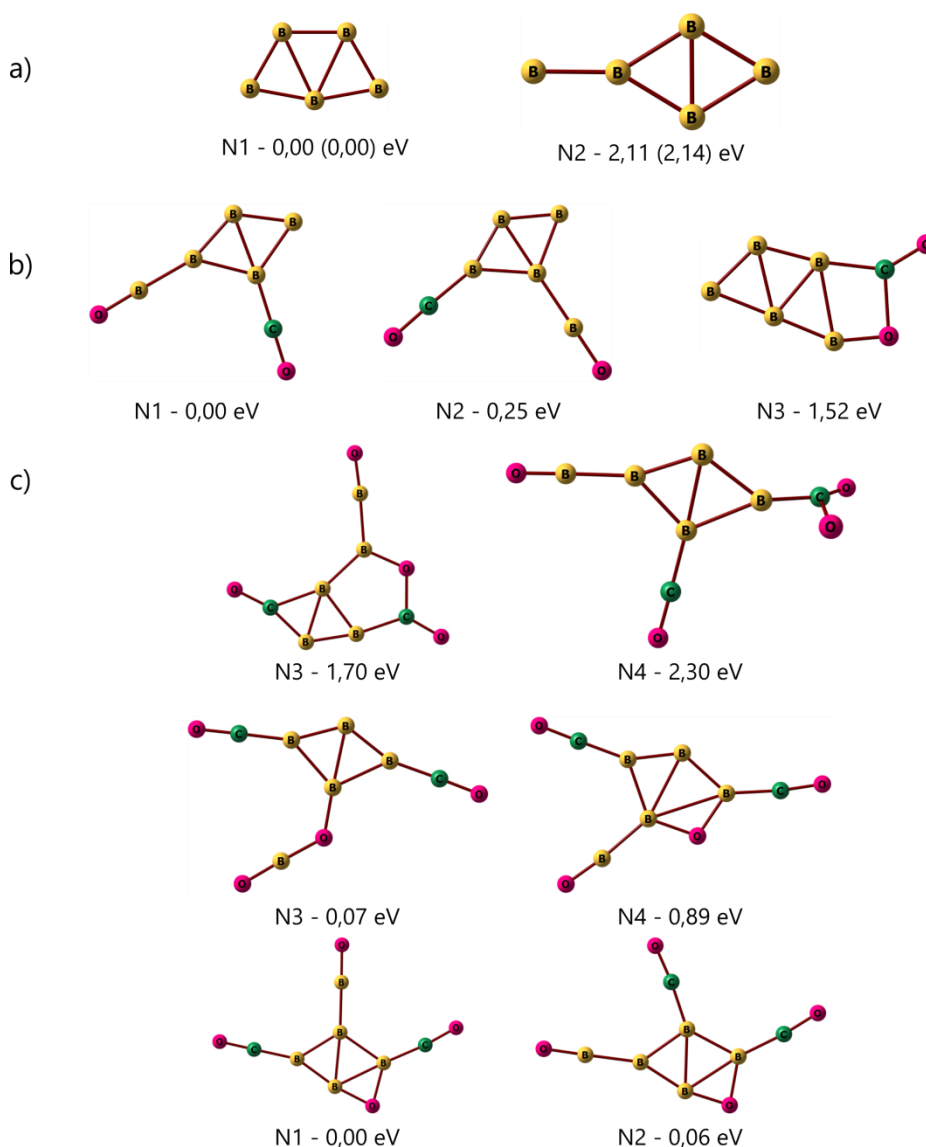
Cấu trúc hấp phụ CO₂ trên cluster B₅ và cluster ScVB₅

Để xác nhận sự phù hợp của phương pháp, phân tử CO₂ tối ưu hóa ở mức lý thuyết PBE/def2-TZVPP có cấu trúc D_{∞h} với độ dài liên kết C=O bằng 1,171 Å, các giá trị tần số dao động là 644,87; 644,87; 1320,69; 2357,50 cm⁻¹, phù hợp với dữ liệu thực nghiệm [33] tại thư viện NIST (<https://cccbdb.nist.gov>): độ dài liên kết C=O là 1,162 Å, các giá trị tần số dao động là 667; 667; 1333; 2349 cm⁻¹.

Cấu trúc, năng lượng tương đối của các cấu trúc hấp phụ CO₂ của cluster B₅ như Hình 4. Kết quả tính cho thấy cluster B₅ có hai cấu trúc đồng phân bền nhất là N1 và N2 (Hình 4a) với sự khác biệt năng lượng là 2,11 eV theo mức lý thuyết PBE/def2-TZVPP và 2,14 eV theo mức lý thuyết TPSSH/def2-TZVPP. Sự khác biệt năng lượng > 2 eV cho thấy cluster B₅ có đồng phân N2 rất kém bền so với đồng phân N1. Trong Hình 4b, cấu trúc hấp phụ một phân tử CO₂ ở dạng không phân tách phân tử CO₂ có năng lượng cao hơn rất nhiều so với các cấu trúc N1 và N2 của cluster B₅-CO₂. Điều này cho thấy quá trình hấp phụ CO₂ trên cluster B₅ có xu hướng phân tách CO₂ tạo thành hai loại liên kết mạnh CO và BO. Bốn cấu trúc năng lượng thấp của cluster B₅-2CO₂ đều có sự phân tách cả hai phân tử CO₂ tạo thành 2 nhóm CO và 2 nhóm BO.

Để nghiên cứu sự hấp phụ CO₂ trên cluster ScVB₅, sáu đồng phân năng lượng thấp nhất N1-N6 của cluster ScVB₅ được sử dụng để tạo cấu trúc ngẫu nhiên ban đầu với CO₂. Với mỗi đồng phân, tối thiểu 30 cấu trúc ban đầu được xây dựng ngẫu nhiên để thực hiện quá trình tối ưu hóa. Quá trình tối ưu hóa thu được cấu trúc, năng lượng tương đối như Hình 5, Hình 6, Hình 7.

Tất cả các cấu trúc hấp phụ được tính tần số dao động điều hòa ở cùng mức lý thuyết. Tất cả các giá trị tần số dao động điều hòa của các cấu trúc đều dương, xác nhận đây là các cấu trúc cực tiểu trên bề mặt thế năng. Do số lượng các giá trị tần số dao động của tất cả các đồng phân rất nhiều, chúng tôi không đưa vào bài viết.



Hình 4: Cấu trúc, năng lượng tương đối của các cluster a) B₅; b) B₅-CO₂; c) B₅-2CO₂ tính theo mức lý thuyết PBE/def2-TZVPP (giá trị trong ngoặc tính theo mức TPSSH/def2-TZVPP)

Trong các hình đánh số từ 5 đến 7, các đồng phân được ký hiệu dạng Ad_xN_y. Trong đó, x là số phân tử CO₂ hấp phụ lên cluster ScVB₅ (x=1-3), y là số thứ tự đồng phân. Trong Hình 5, cấu trúc Ad1N1 là đồng phân năng lượng thấp nhất của cluster ScVB₅-CO₂. Cấu trúc Ad1N2 và Ad1N3 kém bền hơn cấu trúc Ad1N1 lần lượt là 0,38 eV và 0,64 eV. Các đồng phân Ad1N4 – Ad1N14 có năng lượng tương đối nằm trong khoảng 1,04 eV đến 1,96 eV.

Hai cấu trúc tối ưu Ad1N5 và Ad1N11 được tạo thành bởi đồng phân N₃ với 1 phân tử CO₂ thu được như trong Hình 5. Năng lượng của hai cấu trúc hấp phụ này cao hơn cấu trúc Ad1N1 lần lượt là 1,06 eV và 1,84 eV. Các cấu trúc ScVB₅-CO₂ có sự phân ly phân tử CO₂ thành 2 phần CO và O, phần CO ưu tiên tạo liên kết ở đầu C. Điều đó được giải thích do nguyên tử C có độ âm điện nhỏ hơn nguyên tử O, các cặp electron không liên kết của nguyên tử C dễ

tham gia tạo liên kết cho nhận hơn nguyên tử O. Nguyên tử O tạo liên kết với các nguyên tử kim loại hoặc tạo liên kết với nguyên tử B. Kết quả hình thành nên các liên kết mạnh BO, CO, MO. Các cấu trúc Ad1N5, Ad1N7, Ad1N8, Ad1N9, Ad1N11, Ad1N12, và Ad1N14 là các cấu trúc hấp phụ không phá hủy phân tử CO₂, dạng phân tử CO₂ hình đường thẳng biến dạng thành dạng gấp khúc.

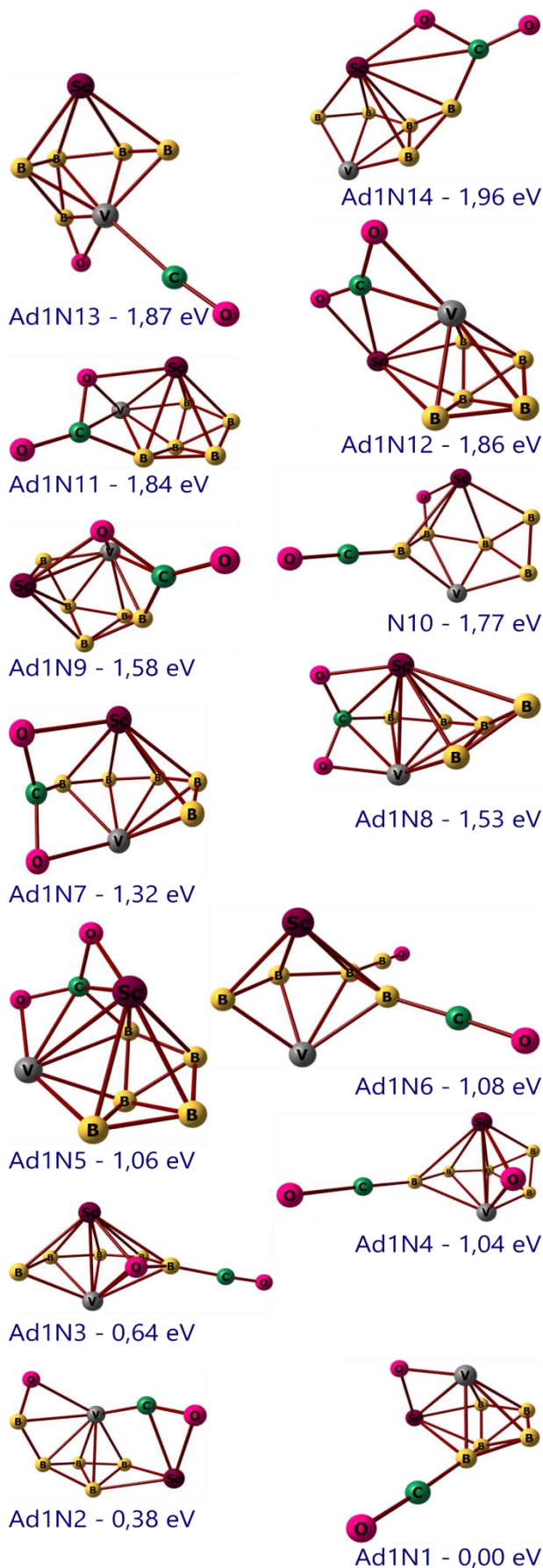
Hình 6 và Hình 7 trình bày một số cấu trúc năng lượng thấp của các đồng phân ScVB₅-nCO₂ (n = 2, 3). Trong Hình 6, cấu trúc nền của đồng phân N4 của cluster ScVB₅ được quan sát thấy trong cấu trúc hấp phụ Ad2N2. Cấu trúc Ad2N2 có một phân tử CO₂ bị biến dạng và một phân tử CO₂ phân ly thành CO và O. Đồng phân Ad2N1 có năng lượng thấp nhất gồm 2 phân tử CO₂ đều bị phân ly. Năng lượng tương đối của các đồng phân Ad2N1, Ad2N2, Ad2N3, Ad2N4, và Ad2N5 lần lượt là 0,00, 0,64,

<https://doi.org/10.51316/jca.2022.008>

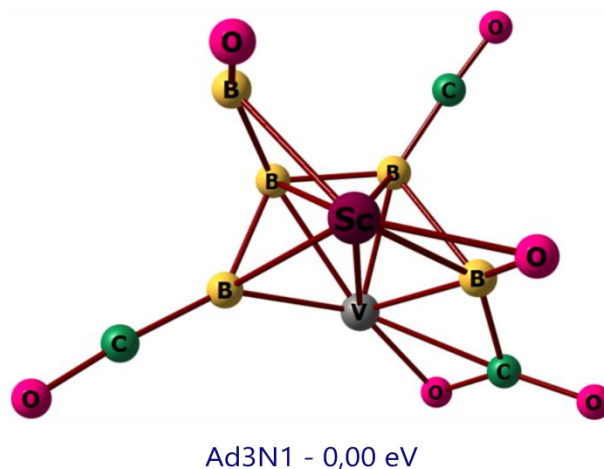
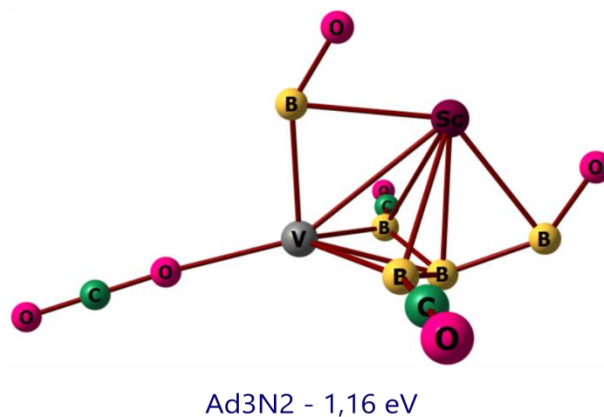
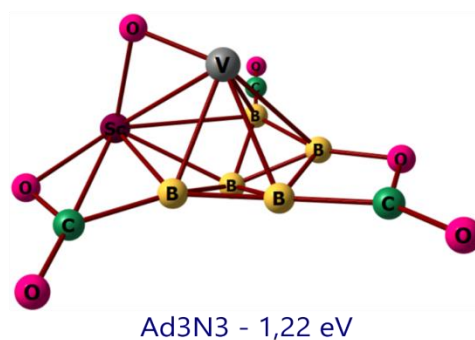
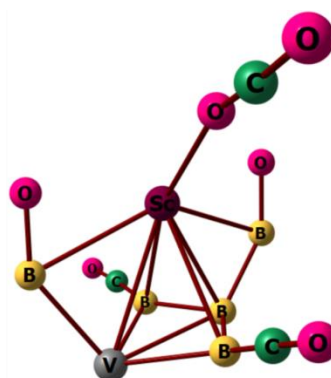
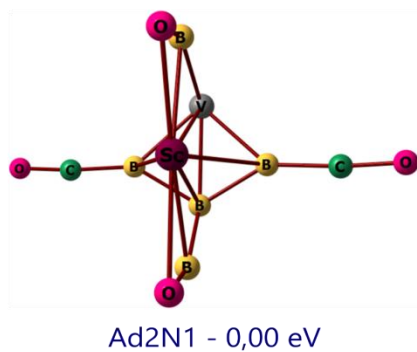
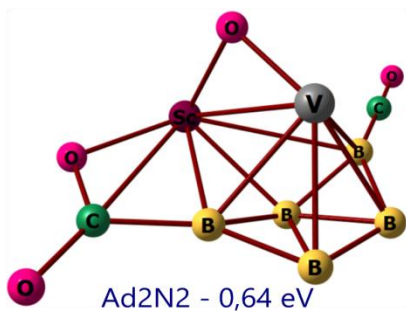
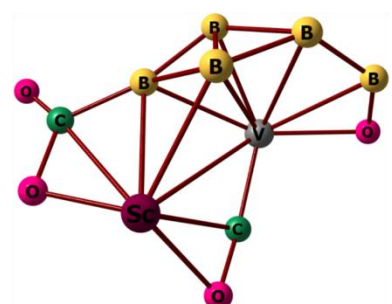
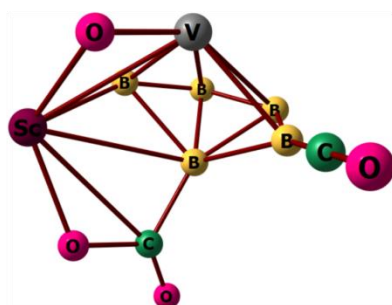
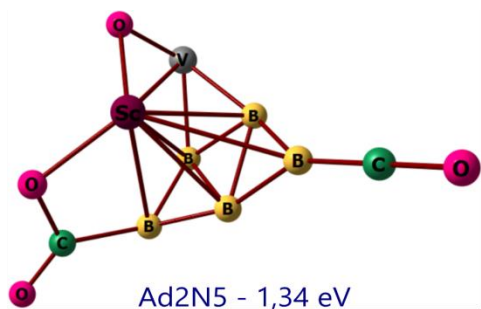
1,18, 1,24, và 1,38 eV theo kết quả tính bằng phương pháp PBE, bộ hàm cơ sở def2-TZVPP. Hầu hết các cấu trúc đồng phân của cluster ScVB₅ không thể tìm thấy trong các cấu trúc năng lượng thấp này. Điều này có thể được giải thích do sự tương tác mạnh giữa cluster nền và CO₂ dẫn đến sự phân ly liên kết trong CO₂ và sự biến đổi cấu trúc nền của cluster ScVB₅. Tương tự, trong Hình 7, cấu trúc Ad3N3 bao gồm cấu trúc đồng phân N4 của cluster ScVB₅, một phân tử CO₂ bị phân ly, hai phân tử CO₂ bị biến dạng. Hai đồng phân Ad3N1 và Ad3N2 bền hơn đồng phân Ad3N3 lần lượt là 1,22 eV và 0,06 eV. Tuy nhiên, cấu trúc ScVB₅ trong hai đồng phân này được hình thành do sự tương tác của 3 phân tử CO₂ với cấu trúc cluster ScVB₅ ban đầu. Đồng phân Ad3N4 có năng lượng cao hơn đồng phân Ad3N3 0,09 eV. Cấu trúc của đồng phân Ad3N4 gồm hai phân tử CO₂ bị phân ly và một phân tử CO₂ có dạng gần như đường thẳng.

Nhìn chung, cấu trúc, năng lượng tương đối của các cluster ScVB₅-*n*CO₂ (*n* = 1-3) cho thấy nhiều cấu trúc có sự phân ly liên kết của phân tử CO₂ tạo liên kết BO, CO, MO. Sự tương tác mạnh của cluster ScVB₅ với các phân tử CO₂ cho thấy khả năng sử dụng loại vật liệu boron pha tạp scandi vanadi để hấp phụ, hoạt hóa liên kết, cắt đứt liên kết trong phân tử CO₂. Qua đó cho thấy vật liệu boron pha tạp lưỡng kim loại scandi và vanadi có nhiều tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực hấp phụ CO₂, vật liệu xúc tác với sự hoạt hóa liên kết, cắt đứt liên kết trong CO₂. Một số đồng phân của cluster ScVB₅ bị thay đổi cấu trúc khi tương tác với CO₂. Do khả năng tương tác, hấp phụ nhiều phân tử CO₂ mà dạng cấu trúc nền không bị biến đổi nên đồng phân N4 của cluster ScVB₅ được đề xuất là cấu trúc thích hợp cho ứng dụng hấp phụ CO₂.

Cấu trúc đồng phân N4 của cluster ScVB₅ có dạng lưỡng tháp ngũ giác với nguyên tử vanadi ở một đỉnh tháp, nguyên tử scandi nằm ở phần đáy của 2 tháp như Hình 4. Cấu trúc hình học của đồng phân N4 thuộc nhóm điểm đối xứng C_s với trạng thái cơ bản là ²A'. Theo kết quả phép tính tối ưu hóa bằng phương pháp PBE, bộ hàm cơ sở def2-TZVPP, độ dài liên kết Sc-V bằng 2,482 Å; hai liên kết Sc-B gồm các giá trị 2,198 và 2,367 Å; độ dài của các liên kết V-B gồm hai giá trị tính được là 2,042 và 2,176 Å; độ dài của các liên kết B-B có giá trị từ 1,586 đến 1,687 Å. Giá trị tần số dao động điều hòa tính được ở mức lý thuyết PBE/def2-TZVPP của đồng phân N4-ScVB₅ là 205,14; 221,75; 338,15; 390,51; 392,79; 475,09; 515,53; 572,60; 654,26; 696,14; 758,60; 802,35; 976,71; 1016,71; 1082,58 cm⁻¹. Theo sơ đồ Hình 3, cấu trúc cluster (ScVB₅, 2) có thể được hình thành từ nhiều cluster kích thước bé như (ScVB₄, 3), (VB₅, 3), (ScB₅, 1), (B₅, 2). Các cấu trúc này phù hợp với các kết quả tính trong các nghiên cứu đã công bố trước đây [12,14,24].



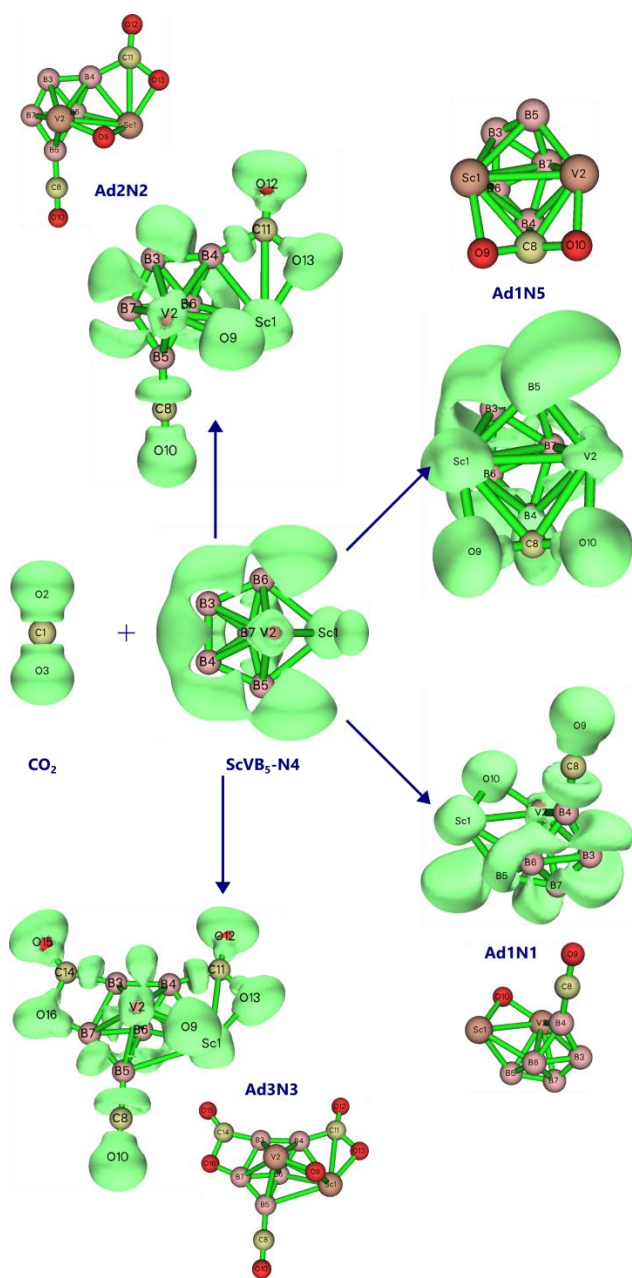
Hình 5: Các cấu trúc năng lượng thấp của ScVB₅-CO₂



Hình 6. Các cấu trúc năng lượng thấp của ScVB₅-2CO₂

Hình 7: Các cấu trúc năng lượng thấp của ScVB₅-3CO₂

Mật độ electron định cư trong cấu trúc của các cluster ScVB₅-nCO₂ (n = 1-3) được mô phỏng như Hình 8 bằng phần mềm Multiwfn 3.8 [34] với giá trị tính bằng phiếm hàm PBE, bộ hàm cơ sở def2-TZVPP. Với phân tử CO₂ không phân ly, liên kết cho-nhận giữa C và B được hình thành từ các electron pi của CO₂ và các orbital trống của B. Với phần phân ly CO từ phân tử CO₂, liên kết cho nhận được ưu tiên hình thành từ đầu C do C có độ âm điện nhỏ hơn của O nên cặp electron dễ tham gia tạo thành liên kết cho-nhận hơn các cặp electron không liên kết của O. Tương tác giữa nguyên tử O và các nguyên tử kim loại Sc, V xung quanh là các tương tác tĩnh điện giữa phi kim có độ âm điện lớn và kim loại chuyển tiếp.



Hình 8: Ảnh ELF của CO₂, ScVB₅, ScVB₅-nCO₂ (n = 1-3) (isosurface value = 0,77)

Giá trị năng lượng hấp phụ trung bình như trong Bảng 3. Quá trình hấp phụ một phân tử CO₂ trên đồng phân bền nhất của cluster B₅ là -2,37 eV. Giá trị năng lượng hấp phụ trung bình tính được của các đồng phân Ad1N1, Ad2N2, Ad3N3 của các cluster ScVB₅-nCO₂ (n=1-3) lần lượt là -4,45 eV, -3,38 eV, -2,62 eV. Năng lượng hấp phụ của cluster ScVB₅ có độ lớn hơn của cluster B₅ cho thấy việc pha tạp đồng thời scandi và vanadi làm tăng tương tác với CO₂ so với cluster boron tinh khiết.

Bảng 3: Năng lượng hấp phụ trung bình

Cluster	Đồng phân	Năng lượng hấp phụ trung bình (eV)
B ₅ -CO ₂	N3	-2,37
ScVB ₅ -CO ₂	Ad1N1	-4,45
ScVB ₅ -2CO ₂	Ad2N2	-3,38
ScVB ₅ -3CO ₂	Ad3N3	-2,62

Kết luận

Mười ba cấu trúc cực tiểu của cluster ScVB₅ được tìm thấy bằng phương pháp GA-DFT. Cấu trúc cực tiểu toàn bộ (N1) có đối xứng C_s với dạng gần với nửa cái lồng chim cắt theo trục chứa hai nguyên tử scandi và vanadi. Đồng phân N2 có dạng lưỡng tháp với hai nguyên tử scandi và vanadi ở vòng ngũ giác. Đồng phân N3, N4 có dạng lưỡng tháp ngũ giác với một nguyên tử kim loại ở đỉnh tháp và một nguyên tử kim loại ở đáy tháp.

Đã tính các quá trình tách electron, nhận electron của các đồng phân của các cluster ScVB₅ ở mức lý thuyết PBE/def2-TZVPP. Đã tính sự biến thiên năng lượng của các quá trình hình thành cluster ScVB₅ từ các đồng phân của các cluster kích thước nhỏ hơn như B₅, ScB₅, VB₅, ScVB₄. Biến thiên năng lượng phản ứng của các quá trình này đều âm cho thấy cluster ScVB₅ có năng lượng thấp hơn tổng năng lượng của các cluster bé. Điều đó cho thấy quá trình hình thành cluster ScVB₅ là chiều tăng độ bền nhiệt động của hệ.

Các cấu trúc hấp phụ n CO₂ (n=1-3) trên cluster ScVB₅ được tính toán. Kết quả tính cho thấy các đồng phân của cluster ScVB₅ có khả năng hấp phụ CO₂ tốt, tốt hơn cluster boron tinh khiết B₅. Cluster B₅ tương tác với CO₂ hình thành 2 liên kết bền BO và CO tạo ra khả năng bắt giữ nhiều phân tử CO₂. Khi có kim loại M pha tạp, liên kết giữa M và O mạnh là góp phần tăng tương tác với các phân tử CO₂. Phần CO tương tác với B với đầu C ưu tiên hơn đầu O. Đồng phân N4 của cluster ScVB₅ được đề xuất là cấu trúc thích hợp cho ứng dụng hấp phụ CO₂ do cấu trúc ít bị biến đổi và tương tác mạnh với nhiều phân tử CO₂.

Tài liệu tham khảo

- H. Lei, Z. Hou, J. Xie, *Fuel* 164 (2016) 191. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.082>
- Y. Yang, H. Gao, J. Feng, S. Zeng, L. Liu, L. Liu, B. Ren, T. Li, S. Zhang, X. Zhang, *ChemSusChem* 13 (2020) 4900. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001194>
- H.T. Pham, M.P. Pham-Ho, M.T. Nguyen, *Chemical Physics Letters* 728 (2019) 186. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.04.087>
- H. Jiang, L. Ma, Q. Yang, Z. Tang, X. Song, H. Zeng, C. Zhi, *Solid State Commun.* 294 (2019) 1. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2019.02.010>
- H. Bai, M. Ma, J. Zuo, Q.F. Zhang, B. Bai, H. Cao, W. Huang, *Phys Chem Chem Phys* 21 (2019) 15541. <https://doi.org/10.1039/c9cp02380a>
- W. Wang, X. Zhang, P. Li, Q. Sun, Z. Li, C. Ren, C. Guo, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 796. <https://doi.org/10.1021/jp511669w>
- S.S. Ray, S.R. Sahoo, S. Sahu, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 6019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.109>
- T. Jian, W.-L. Li, I.A. Popov, G.V. Lopez, X. Chen, A.I. Boldyrev, J. Li, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 154310. <https://doi.org/10.1063/1.4946796>
- F. Cui-Ju, M.I. Bin-Zhou, *J. Magn. Magn. Mater.* 405 (2016) 117. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.060>
- I.A. Popov, T. Jian, G.V. Lopez, A.I. Boldyrev, L.-S. Wang, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8654. <https://doi.org/10.1038/ncomms9654>
- J. Jia, X. Li, Y. Li, L. Ma, H.-S. Wu, *Comput. Theor. Chem.* 1027 (2014) 128. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.11.008>
- J. Jia, L. Ma, J.-F. Wang, H.-S. Wu, *J. Mol. Model.* 19 (2013) 3255. <https://doi.org/10.1007/s00894-013-1860-6>
- G.-x. Ge, Q. Jing, H.-b. Cao, H.-x. Yan, *J. Cluster Sci.* 23 (2012) 189. <https://doi.org/10.1007/s10876-011-0419-x>
- D. Tzeli, A. Mavridis, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 034309. <https://doi.org/10.1063/1.2821104>
- X. Liu, G.-f. Zhao, L.-j. Guo, Q. Jing, Y.-h. Luo, *Phys. Rev. A* 75 (2007) 063201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.75.063201>
- H. Tan Pham, M.T. Nguyen, *J. Phys. Chem. A* 123 (2019) 8170. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b04078>
- Q. Zhang, H. Qu, M. Chen, M. Zhou, *J. Phys. Chem. A* 120 (2016) 425. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b11809>
- Y. Minenkov, E. Chermak, L. Cavallo, *J. Chem. Theory. Comput.* 11 (2015) 4664. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00584>
- C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 034106. <https://doi.org/10.1063/1.4773581>
- Y. Guo, C. Riplinger, D.G. Liakos, U. Becker, M. Saitow, F. Neese, *J. Chem. Phys.* 152 (2020) 024116. <https://doi.org/10.1063/1.5127550>
- P. Jennings, R. Johnston, *Comput. Theor. Chem.* 1021 (2013) 91. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.06.033>
- H.A. Hussein, R.L. Johnston, *Frontiers of Nanoscience*, Elsevier, 2019, p. 145.
- S. Xue, H. Tang, J. Zhou, *J. Asian Archit. Build. Eng.* 8 (2018) 517. <https://doi.org/10.3130/jaabe.8.517>
- P. Mitikiri, G. Jana, S. Sural, P.K. Chattaraj, *Int. J. Quantum Chem.* 118 (2018) e25672. <https://doi.org/10.1002/qua.25672>
- A.R. Oganov, C.W. Glass, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 244704. <https://doi.org/10.1063/1.2210932>
- A.O. Lyakhov, A.R. Oganov, H.T. Stokes, Q. Zhu, *Comput. Phys. Commun.* 184 (2013) 1172. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.12.009>
- A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, M. Valle, *Acc. Chem. Res.* 44 (2011) 227. <https://doi.org/10.1021/ar1001318>
- P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, *J. Condens. Matter Phys.* 21 (2009) 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- K.P. Jensen, *Inorganic Chemistry* 47 (2008) 10357. <https://doi.org/10.1021/ic800841t>
- F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297. <https://doi.org/10.1039/B508541A>
- F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 8 (2017). <https://doi.org/10.1002/wcms.132733>. C. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure II. Infrared and roman spectra of poly atomic molecules*, 1951, p. 288.
- T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* 33 (2012) 580. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>