Tạp chí Khoa học Trường Đại học An Giang
ISSN 0866 - 8086

SỰ TƯƠNG ĐỒNG VỀ CẤU TRÚC ELECTRON VÀ TỪ TÍNH GIỮA CÁC NHÓM NGUYÊN TỬ Na_nV (n = 8-12) VỚI KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP

Nguyễn Văn Hồng[1], Nguyễn Văn Thạt[1]
[1]*Trường Đại học An Giang*

Thông tin chung:
Ngày nhận bài: 22/11/2016
Ngày nhận kết quả bình duyệt: 09/02/2017
Ngày chấp nhận đăng: 08/2017

Title:
The similarity of the electronic structures and magnetic properties between the atomic groups of Na_nV (n = 8-12) and transition metals

Keywords:
Atomic group, DGDZVP (Density gauss double-ζ valence plus polarization), TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria). DFT (Density functional theory), magnetic

Từ khóa:
Nhóm nguyên tử, DGDZVP (Cộng hóa trị phân cực đôi zeta), TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria), DFT (Lý thuyết phiếm hàm mật độ), từ tính

ABSTRACT

An atomic group is a collection of atoms or molecules with the size ranging between atoms and condensation phases. This object has been widely studied in the field of new materials science, especially magnetic materials. They are stabilized by a mixture of basic metals, such as alkali metals and transitional metals. Atomic groups which are studied by Na and V atoms would provide useful information about the magnetic properties.

The groups of Na_nV (n = 8 - 12) are optimized by TPSSTPSS/DGDZVP DFT to identify the electronic structures and the value of the moment on the atomic orbitals in each group. The results of this study indicate that the atomic groups are in balance regarding the electronic structures and magnetic properties compared to some metals and transitional metal ions.

TÓM TẮT

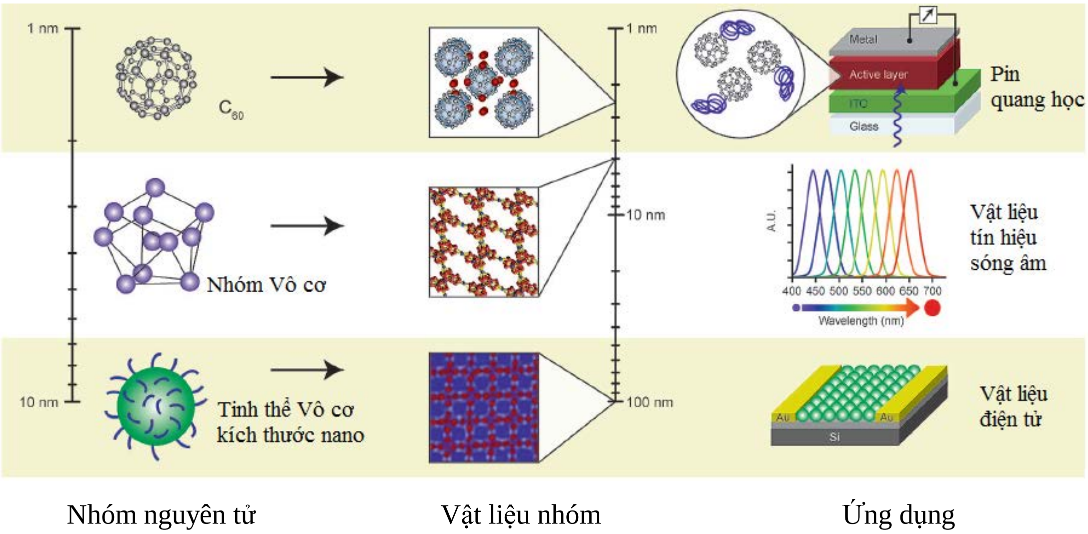
Nhóm nguyên tử là tập hợp các nguyên tử hoặc phân tử có kích thước trong khoảng kích thước giữa các nguyên tử và các pha ngưng tụ. Đây là đối tượng được nghiên cứu rộng rãi trong lĩnh vực khoa học vật liệu mới, đặc biệt là vật liệu từ tính. Chúng được ổn định bằng cách pha trộn giữa các kim loại cơ bản như kim loại kiềm với kim loại chuyển tiếp. Nghiên cứu các nhóm nguyên tử được tạo ra từ các nguyên tử Na và nguyên tử V sẽ cung cấp các thông tin hữu ích về đặc điểm từ tính của nhóm nguyên tử.

Các nhóm nguyên tử Na_nV (n = 8 - 12) được tối ưu hóa bằng cách sử dụng các tính toán TPSSTPSS/DGDZVP DFT, từ đó xác định cấu trúc electron và các giá trị moment từ trên các orbital trong từng nhóm nguyên tử. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, các nhóm nguyên tử có sự tương đồng về cấu trúc electron và từ tính so với một số kim loại và ion kim loại chuyển tiếp.

1. GIỚI THIỆU

Các nhà khoa học đã chứng minh rằng, nhiều nhóm nguyên tử bền vững thể hiện hoạt tính hóa học tương tự như các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn và được gọi là siêu nguyên tử (Jones, 1991). Các nhóm nguyên tử có các tính chất đặc biệt về electron, từ tính, hóa học, quang học,… phụ thuộc vào kích thước và thành phần cấu tạo của chúng. Vì thế, việc nghiên cứu các đặc điểm về cấu trúc và tính chất electron của nhóm nguyên tử cũng có thể cung cấp những hiểu biết sâu sắc về sự tương tác giữa cấu trúc hình học với các tính chất electron như moment từ, độ cứng hóa học, độ âm điện tuyệt đối,... Ngoài ra, nghiên cứu về nhóm nguyên tử cũng có thể cung cấp những căn cứ để kiểm tra các mô hình lý thuyết bằng các tính chất hóa lý khác nhau.

Ngày nay, các nhà khoa học đã và đang nghiên cứu theo hướng chung nhất từ nhóm nguyên tử đến vật liệu nhóm và cuối cùng là đến ứng dụng như Hình 1.



Hình 1. Fullerenes, nhóm nguyên tử được sử dụng như các nguyên tố hay nhóm nguyên tử cho tổng hợp các vật liệu mới (Claridge và cs., 2009)

Khanna và cs. đã công bố rộng rãi cách tiếp cận lý thuyết của họ về việc thiết kế các vật liệu mới có từ tính như thiết kế các nhóm nguyên tử từ. Các vật liệu đã được nghiên cứu có chứa các nguyên tử V gắn trên nhóm kim loại kiềm, với VCs_8 là vật liệu đầu tiên. Nghiên cứu lý thuyết của họ liên quan đến nghiên cứu thực nghiệm ảnh hưởng lên màng mỏng của các nguyên tử Na, K, Cs có chứa các tạp chất V có giá trị moment từ tương đối lớn (Reveles và cs., 2009; Chattaraj, 2011). Các vật liệu từ tính được áp dụng trong cảm biến đo từ trường, lõi dẫn điện, cuộn cảm, nam châm điện, ổ cứng lưu trữ thông tin,…

Bằng các phương pháp thực nghiệm có thể xác định được moment từ của cả nhóm nguyên tử nhưng việc xác định moment từ do từng orbital trong nhóm nguyên tử gây ra là rất khó khăn, việc tính toán lý thuyết có thể giải quyết tốt vấn đề này.

2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

Các nhóm nguyên tử được tạo ra bằng cách pha trộn các nguyên tử Na và nguyên tử V. Bằng phương pháp tính toán lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT có thể xác định được cấu trúc và tính chất electron, moment từ của các orbital trong nhóm nguyên tử và của cả nhóm nguyên tử. Các cấu trúc của nhóm nguyên tử Na_nV (n = 8 - 12) và các nguyên tử, ion kim loại chuyển tiếp được xây dựng bằng phần mềm Gaussview 5.08. Việc tối ưu hóa cấu trúc, tính tần số, tính toán các giá trị moment từ,… được thực hiện với phần mềm Gaussian 09, theo phương pháp tính TPSSTPSS/DGDZVP.

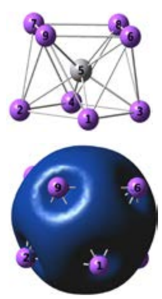
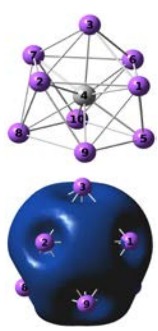
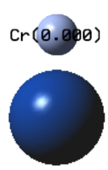
TPSSTPSS là phiếm hàm tính toán được Tao – Perdew – Staroverov - Scuseria thiết lập. Một số công trình nghiên cứu về phiếm hàm TPSSTPSS cho thấy, phương pháp này có những ưu điểm riêng và có độ chính xác cao (Schultz, Zhao & Truhlar, 2005). Phiếm hàm này được điều chỉnh và tối ưu hóa hơn vào năm 2009 để tính toán cho các kim loại chuyển tiếp (Perdew, Ruzsinszky1, Csonka, Constantin & Sun, 2009).

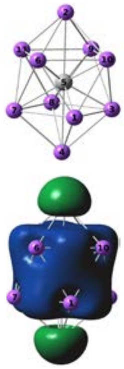
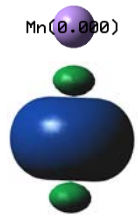
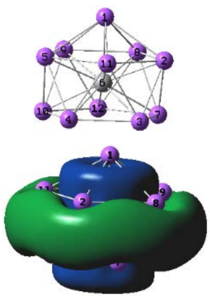
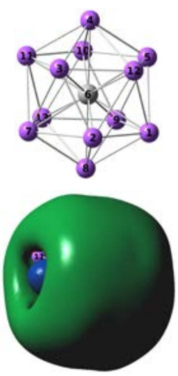
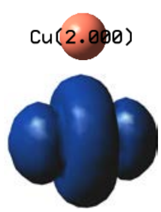
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.

3.1 Hình ảnh mật độ spin và giá trị moment từ của các nhóm nguyên tử Na_nV (n = 8 - 12) với các kim loại và ion kim loại chuyển tiếp

Spin electron được định nghĩa là sự quay electron quanh trục của nó. Spin electron là một trong ba thuộc tính của một electron (spin electron, điện tích và khối lượng) (Weil & Bolton, 2007). Hướng spin của hạt electron sẽ cung cấp một số đặc điểm của electron như mức độ tự do, xung lượng gốc, số lượng tử,… Trong lý thuyết lượng tử, các electron được xem như một thanh từ cực nhỏ và các điểm spin của nó là các điểm cực bắc của thanh từ đó. Nếu hai electron gần nhau quay cùng một hướng thì lực từ được tăng cường và hình thành một từ trường lớn hơn. Còn các electron có hướng quay ngược nhau thì từ trường sẽ bị triệt tiêu.

Bảng 1. Hình dạng mật độ spin và giá trị moment từ (μB) trên các nhóm nguyên tử Na_nV (n = 8 - 12) với các nguyên tử và ion kim loại được tính theo phương pháp TPSSTPSS/DGDZVP

Hình nhóm nguyên tử và mật độ spin electron	Moment từ trên các nguyên tử (μ_B)	Hình dạng mật độ spin electron của nguyên tử hoặc ion kim loại	Moment từ trên các orbital (μ_B)
 Na_8V	1 Na 0,011886 2 Na 0,011886 3 Na 0,011886 4 Na 0,011886 5 V 4,904915 6 Na 0,011886 7 Na 0,011886 8 Na 0,011886 9 Na 0,011886 Tổng: 5,000000	 Mn^{2+}	s 0,000000 p 0,000000 d 5,000000 Tổng: 5,000000
 Na_9V	1 Na 0,123078 2 Na 0,123078 3 Na 0,083899 4 V 4,967620 5 Na 0,114043 6 Na 0,123078 7 Na 0,123078 8 Na 0,114043 9 Na 0,114043 10 Na 0,114043 Tổng: 6,000000	 Cr	s 1,000000 p 0,000000 d 5,000000 Tổng: 6,000000

 $Na_{10}V$	1 Na 0,061968 2 Na -0,165080 3 Na 0,061968 4 Na -0,164816 5 V 4,834309 6 Na 0,061929 7 Na 0,061968 8 Na 0,061968 9 Na 0,061929 10 Na 0,061929 11 Na 0,061929 Tổng: 5,000000	 Mn	s 0,298170 p 0,000000 d 4,701830 Tổng: 5,000000
 $Na_{11}V$	1 Na 0,059400 2 Na -0,098960 3 Na -0,075440 4 Na -0,075470 5Na -0,099170 6V 4,813280 7 Na -0,075440 8 Na -0,099180 9 Na -0,099170 10 Na -0,075270 11 Na -0,099180 12 Na -0,075470 Tổng: 4,000000	 Fe	s 0,733350 p 0,000000 d 3,266650 Tổng: 4,000000
 $Na_{12}V$	1 Na -0,258254 2 Na -0,286404 3 Na -0,305891 4 Na -0,349690 5 Na -0,303709 6 V 4,698697 7 Na -0,303709 8 Na -0,349690 9 Na -0,305891 10 Na -0,286404 11 Na -0,258254 12 Na -0,345400 13 Na -0,345400 Tổng: 1,000000	 Cu^{2+}	s 0,000030 p 0,000000 d 0,999970 Tổng: 1,000000

Từ kết quả Bảng 1 cho thấy, hình dạng về mật độ spin electron trên các nhóm nguyên tử cũng có sự tương đồng với mật độ spin electron trên các nguyên tử và ion kim loại tương ứng.

Trong nhóm nguyên tử Na_nV, mỗi nguyên tử Na đóng góp 1 electron hóa trị, kết hợp với 5 electron hóa trị của nguyên tử V tạo ra tổng số electron hóa trị của cả nhóm nguyên tử là (n + 5) electron. Các electron hóa trị này được sắp xếp lần lượt vào các phân lớp 1S, 1P, 1D, 2S, 1F,... Vì vậy, sự xuất hiện của các nguyên tử Na sẽ làm thay đổi số electron hóa trị dẫn đến tăng hoặc giảm giá trị moment từ so với nguyên tử V tinh khiết.

3.2 Moment từ của các orbital trong nhóm nguyên tử, của cả nhóm nguyên tử Na_nV (n = 8 - 12) và của nguyên tử V

Bảng 2. Giá trị moment từ (μB) trên các nguyên tử Na, trên các orbital 3d, 4s, 4p của nguyên tử V và của nhóm nguyên tử Na_nV (n = 8 - 12)

Nhóm Na_nV	Moment từ (μ_B)					
	Na_n	V				Na_nV
		3d	4s	4p	Tổng	
Na_8V	0,095	4,255	0,272	0,379	4,905	5,000
Na_9V	1,032	4,194	0,390	0,384	4,968	6,000
$Na_{10}V$	0,166	4,125	0,356	0,353	4,834	5,000
$Na_{11}V$	-0,818	4,170	0,299	0,349	4,818	4,000
$Na_{12}V$	-3,699	4,090	0,302	0,307	4,699	1,000

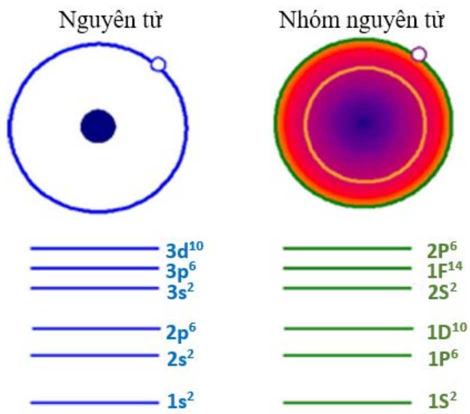
Kết quả tính toán nguyên tử V theo phương pháp TPSSTPSS/DGDZVP có giá trị moment từ trên các orbital 3d, 4s và 4p lần lượt là 4 μ_B, 1 μ_B và 0 μ_B, vậy tổng giá trị moment từ của nguyên tử V là 5 μ_B.

Từ kết quả Bảng 2 cho thấy, các nhóm nguyên tử có giá trị moment từ cao nhất là Na_9V giá trị là 6 μ_B và $Na_{12}V$ có giá trị moment từ thấp nhất là 1 μ_B. Từ tính của cả nhóm nguyên tử thay đổi tùy thuộc vào số lượng nguyên tử Na có trong nhóm nguyên tử.

Trong các giá trị của n, thì n = 8 có tổng moment từ của Na là nhỏ nhất (sát giá trị 0 μ_B nhất), moment từ trên orbital 3d của nhóm nguyên tử Na_8V đạt giá trị lớn nhất là 4,255 μ_B và trên orbital 4s thì đạt giá trị nhỏ nhất là 0,272 μ_B. Điều này cho thấy, nhóm nguyên tử Na_8V có các giá trị moment từ rất đặc biệt, ít bị ảnh hưởng nhất bởi các nguyên tử Na trong nhóm nguyên tử.

3.3 Cấu hình electron của một số nhóm nguyên tử, kim loại và ion kim loại chuyển tiếp

Cấu hình electron của một số nhóm nguyên tử được xây dựng dựa vào mô hình Jellium, theo nguyên tắc điền các electron lần lượt vào các phân lớp 1S, 1P, 1D, 2S, 1F,… với các số electron tối đa trên các phân lớp S, P, D, F lần lượt là 2, 6, 10 và 14.



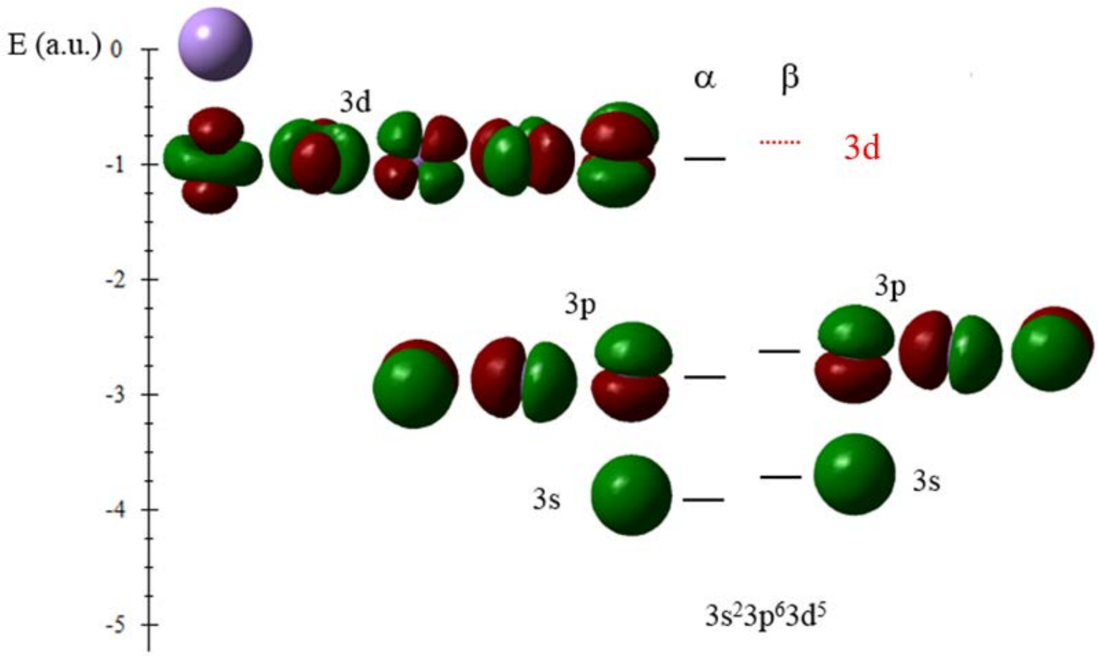
a) *b)*

Hình 2. a) Mô hình của một nguyên tử và thứ tự các orbital nguyên tử
b) Mô hình của một nhóm nguyên tử và thứ tự các orbital của nhóm nguyên tử (Jena, 2013)

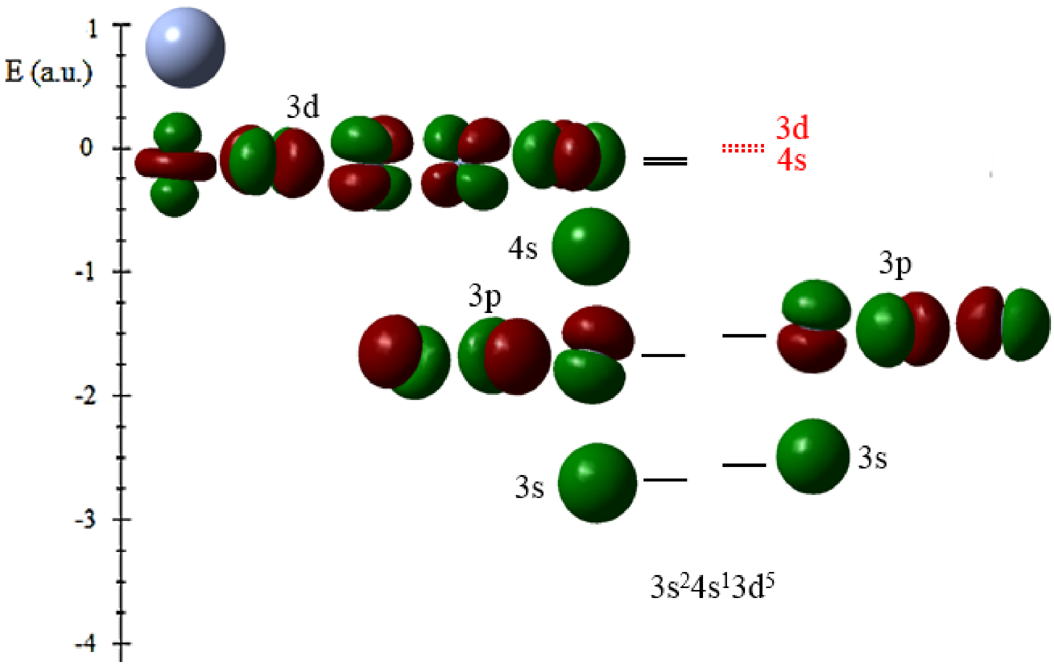
Ở Hình 2a) hạt nhân mang điện tích dương nên được cố định tại tâm của nguyên tử, Hình 2b) là mô hình Jellium của nhóm nguyên tử, ở đó các điện tích dương bên trong hạt nhân chuyển động hỗn loạn bên trong nhóm nguyên tử hình thành như khối cầu.

Bảng 3. Sự tương đồng về cấu hình electron của các nhóm nguyên tử và các kim loại hoặc ion kim loại chuyển tiếp

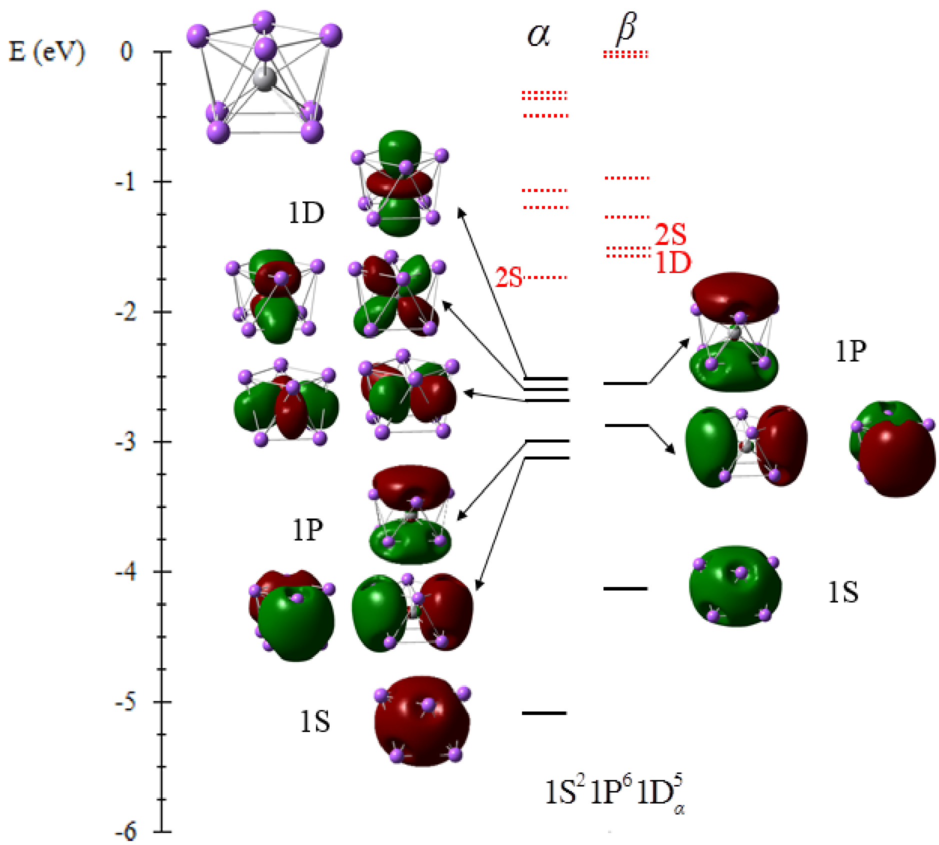
Na_nV	Cấu hình electron	Kim loại hoặc ion kim loại	Cấu hình electron
Na_8V	$1S^2 1P^6 1D_\alpha^5$	Mn^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$
Na_9V	$1S^2 1P^6 1D_\alpha^5 2S_\alpha^1$	Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
$Na_{10}V$	$1S^2 1P^6 1D_\alpha^5 2S^2$	Mn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
$Na_{11}V$	$1S^2 1P^6 1D_\alpha^5 1D_\beta^1 2S^2$	Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
$Na_{12}V$	$1S^2 1P^6 1D_\alpha^5 1D_\beta^4$	Cu^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$



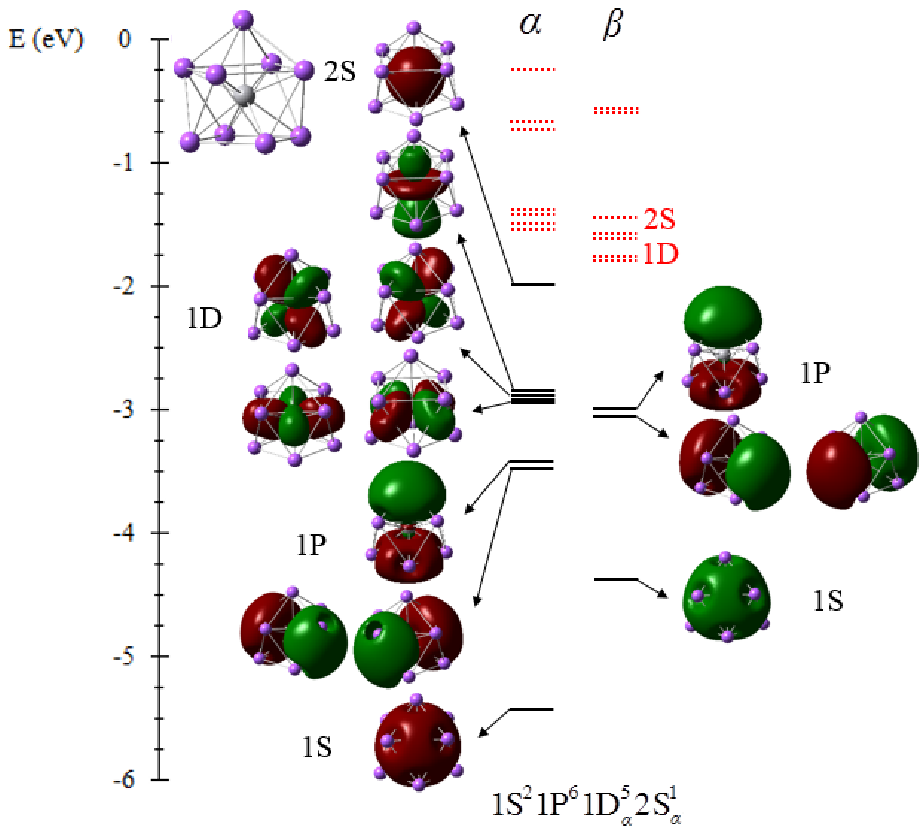
Hình 3. Hình dạng các orbital của ion Mn^{2+} theo phương pháp TPSSTPSS/DGDZVP



Hình 4. Hình dạng các orbital của nguyên tử Cr theo phương pháp TPSSTPSS/DGDZVP



Hình 5. Hình dạng các orbital của nhóm nguyên tử Na_8V theo phương pháp TPSSTPSS/DGDZVP



Hình 6. Hình dạng các orbital của nhóm nguyên tử Na_9V theo phương pháp TPSSTPSS/DGDZVP

Từ hình dạng về mật độ spin electron và cấu hình electron của các nhóm nguyên tử cho thấy, các nhóm nguyên tử có sự tương đồng về trạng thái moment từ và cấu hình electron hóa trị với một số nguyên tử hoặc ion của kim loại chuyển tiếp.

Hình dạng của các orbital trên các nhóm nguyên tử Na_8V và Na_9V cho thấy, ở orbital S và P có sự phân bố trên toàn bộ nhóm nguyên tử, trong khi đó orbital D chỉ có phân bố trên nguyên tử V. Điều này cho thấy, nguyên tử V ảnh hưởng lớn đến từ tính của cả nhóm nguyên tử.

Khi so sánh Hình 3 và Hình 5 cho thấy, sự giống nhau về hình dạng của các orbital giữa ion kim loại Mn^{2+} và nhóm nguyên tử Na_8V. Tương tự như vậy đối với Hình 4 và Hình 6, nhóm nguyên tử Na_9V có cấu hình electron là $1S^2 1P^6 1D^5_\alpha 2S^1_\alpha$ sẽ có đặc điểm về hình dạng các orbital gần giống như các orbial của kim loại Cr, tuy nhiên thứ tự các mức năng lượng của các orbital trong Cr khác so với trong nhóm nguyên tử Na_9V, cấu hình electron theo mức năng lượng của kim loại crom là $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$. Tương tự như vậy, sự tương đồng về hình dạng của các orbital của các nhóm nguyên tử $Na_{10}V$, $Na_{11}V$, $Na_{12}V$ tương ứng với kim loại Mn, Fe và ion Cu^{2+}.

4. KẾT LUẬN

Nguyên tử V tinh khiết có giá trị moment từ là 5 μ_B, khi pha trộn với các kim loại Na có thể làm tăng hoặc giảm giá trị moment từ này. Nhóm nguyên tử Na_8V có các đặc điểm từ tính ít phụ thuộc vào nguyên tử Na có trong nhóm.

Các nhóm nguyên tử và các kim loại hoặc ion kim loại chuyển tiếp có cùng cấu hình electron hóa trị thì có hình dạng mật độ spin gần giống với nhau và giá trị moment từ thì bằng nhau, điều này mở ra hướng nghiên cứu thay thế các vật liệu từ tính từ các kim loại chuyển tiếp bằng các nhóm nguyên tử.

Phương pháp tính toán lý thuyết DFT có thể xác định được các giá trị moment từ của từng orbital có trong nhóm nguyên tử và của cả nhóm nguyên tử. Việc nghiên cứu thực nghiệm các nhóm nguyên tử còn gặp nhiều khó khăn vì vậy phương pháp tính toán bằng lý thuyết sẽ cung cấp các thông tin hữu ích, định hướng cho các nghiên cứu thực nghiệm liên quan đến các vật liệu từ.

Kết quả nghiên cứu mở ra hướng thay thế các nguyên tử Na bằng các nguyên tử kim loại kiềm khác như Li, Cs, K,... hoặc thay thế kim loại V bằng các kim loại chuyển tiếp khác nhằm tìm ra nhóm nguyên tử có độ bền tối ưu và từ tính theo mong muốn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Chattaraj, P. K. (2011). *Aromaticity and Metal Cluster*. USA: Chemical Rubber Company Press.

Claridge, S. A., Castleman, A. W., Khanna, S. N., Murray, C. B., Sen, A. and Weiss, P. S. (2009). Cluster-Assembled Materials. *ACSNANO*. 3, 244 - 255.

Jena, P. (2013). Beyond the Periodic Table of Elements: Role of Superatoms. *The Journal of Physical Chemistry Letter*. 1021: 2 - 34.

Jones, R. O. (1991). Structure and bonding in small aluminum clusters. *Physical Review Letters*. 67, 224 - 227.

Perdew, J. P., Ruzsinszky1, A., Csonka, G. I., Constantin, L. A. and Sun, J. (2009). Workhorse Semilocal Density Functional for Condensed Matter Physics and Quantum Chemistry. *PACS*. 1 - 4.

Reveles, J. U., Clayborne, P. A., Reber, A. C., Khanna, S. N., Pradhan, K., Sen, P. and Pederson, M. R. (2009). Magnetic superatoms. *Nature Chemistry*. 310 - 315.

Schultz, N. E., Zhao, Y. and Truhlar, D. G. (2005). Databases for Transition Element Bonding: Metal - Metal Bond Energies and Bond Lengths and Their Use To Test Hybrid, Hybrid Meta, and Meta Density Functionals and Generalized Gradient Approximations. *The Journal of Physical Chemistry A*. 109, 4388 - 4403.

Weil, J. A. & Bolton., J. R. (2007). *Electron paramagnetic resonance elementary theory and practical applications.* Canada: Wiley interscience, A John Wiley & Sons, INC., Publication.

Zhang, X., Wang, Y., Wang, H., Lim, A., Gantefoer, G., Bowen, K. H., Reveles, J. U. and Khanna, S. N. (2013). On the Existence of Designer Magnetic Superatoms. *Journal of the American Chemical Society*. 135, 4856 - 4861.