

## CLUSTER GECMANI PHA TẠP MỘT SỐ KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP 3d $Ge_nM$ (M: Cr, Mn, Fe; n=14)

Nguyễn Đức Minh<sup>1</sup>

### TÓM TẮT

Cấu trúc, dạng hình học, độ bền của các đồng phân có năng lượng thấp của cluster  $Ge_{14}M$  (M: Cr, Mn, Fe) được nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ BP86/LANL2DZ. Kết quả cho thấy các dạng cấu trúc hình học chủ yếu của hệ cluster  $Ge_{14}M$  là lăng trụ ngũ giác với bốn đỉnh (Tetracapped Pentagonal Prism **TPP**), hình gồm mười hai mặt thoi (Rhomboidal Dodecahedron **RD**), hình gồm 6 mặt ngũ giác và ba mặt thoi (Pentagonal Hexahedron Rhomboidal Trihedron **PHRT**), lăng trụ lục giác lạch và hai đỉnh (Bicapped Distorted Hexagonal Prism **BDHP**). Cấu trúc ở trạng thái cơ bản của cluster  $Ge_{14}Cr$  và  $Ge_{14}Mn$  là **TPP** còn  $Ge_{14}Fe$  là **RD**. Phân tích các giá trị năng lượng liên kết trung bình và năng lượng pha tạp cho thấy cluster  $Ge_{14}Fe$  bền hơn cluster  $Ge_{14}Cr$  và  $Ge_{14}Mn$ .

**Từ khóa:** Cluster gecmani pha tạp kim loại, cluster  $Ge_{14}M$ , cấu trúc, dạng hình học

### 1. Đặt vấn đề

Gecmani và silic là những nguyên liệu quan trọng trong công nghiệp bán dẫn và nano. Vì vậy, đã có nhiều đề tài nghiên cứu gecmani và silic về mặt lý thuyết cũng như thực nghiệm [1], [2], [3], [4]. Trong số đó, cluster gecmani và silic thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học bởi những tính chất đặc trưng, khác biệt của chúng so với nguyên tử và vật liệu dạng khối. Bên cạnh đó, những tính chất này vẫn được giữ nguyên khi đưa chúng vào các vật liệu tạo nên những loại vật liệu tiềm năng có thể ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như quang điện tử, y học, cảm biến, xúc tác [5] ...

Đã có nhiều nghiên cứu về cluster gecmani nguyên chất và pha tạp các kim loại chuyển tiếp. Các nghiên cứu cho thấy khi pha tạp kim loại chuyển tiếp vào cluster tạo cấu trúc lồng sẽ làm tăng độ bền của những cluster này [1], [3],

[4], [6]. Nghiên cứu của Goicoechea và McGrady [7] cho thấy đối với hệ cluster  $E_{12}M$  (E: Si, Ge; M: Ti-Zn) thì cấu trúc hình học của hệ này có 3 dạng đặc trưng là hình hai mươi mặt (**I<sub>h</sub>**), lăng trụ lục giác (**HP**), lăng trụ ngũ giác với hai đỉnh (**BPP**) và dựa vào số electron hóa trị để xác định dạng hình học đặc trưng cho mỗi cluster. Nhiều nghiên cứu cũng tập trung đề cập cấu trúc, tính chất và quy luật hình thành của cluster  $Ge_nM$  khi kích thước cluster tăng [1], [2], [3], [4], [8]. Theo Wen-Jie Zhao và Yuan-Xu Wang thì cluster  $Ge_nFe$  (n = 9 - 16) tạo cấu trúc lồng với n = 10 và cluster  $Ge_{14}Fe$  có độ bền cao do có đối xứng cao (**O<sub>h</sub>**) [4]. Tuy nhiên, việc giải thích độ bền cao của cluster  $Ge_{14}Fe$  vẫn chưa rõ ràng. Jianguang Wang và cộng sự đã nghiên cứu về quy luật hình thành cluster  $Ge_nMn$  (n = 2 - 15) và cho rằng  $Ge_{14}Mn$  có độ bền cao [3] mà chưa giải thích được nguyên nhân. Gần đây, Kapil

<sup>1</sup>Trường Đại học Quảng Bình  
Email: minhnd@quangbinhuni.edu.vn

Dhaka và Debashis Bandyopadhyay cho rằng cluster  $\text{Ge}_{10}\text{Cr}$  và  $\text{Ge}_{14}\text{Cr}$  có độ bền cao nhất và đã giải thích độ bền dựa vào quy tắc đếm [2]. M. B. Torres và cộng sự cho rằng đối với hệ cluster đẳng electron của  $\text{Si}_{14}\text{M}$  (M:  $\text{Sc}^-$ , Ti,  $\text{V}^+$ ) thì cấu trúc bền là dạng lăng trụ lục giác lệch với hai nguyên tử Si ở cạnh bên [8].

Các kết quả ban đầu cho thấy hệ cluster  $\text{Ge}_{14}\text{M}$  (M: Cr, Mn, Fe) có độ bền cao nhưng vẫn chưa biểu diễn được dạng cấu trúc hình học đặc trưng của hệ cũng như so sánh độ bền của các cluster trong hệ. Do đó, mục tiêu của nghiên cứu này là xem xét các dạng cấu trúc hình học đặc trưng của hệ  $\text{Ge}_{14}\text{M}$  (M: Cr, Mn, Fe) đồng thời so sánh ảnh hưởng của việc pha tạp kim loại đến cấu trúc, độ bền và tính chất của cluster.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

Để xác định các đồng phân bền của cluster  $\text{Ge}_{14}\text{M}$  (M: Cr, Mn, Fe) cần tiến hành tối ưu hóa các cấu trúc với độ bội spin khác nhau từ những cấu trúc được chọn: (1) Các đồng phân của cluster  $\text{Si}_{14}\text{M}$  hoặc  $\text{Ge}_{14}\text{M}$  đã được công bố trên các tạp chí uy tín; (2) Cộng thêm một nguyên tử Ge từ cấu trúc  $\text{Ge}_{13}\text{M}$  hoặc bớt một nguyên tử Ge từ cấu trúc  $\text{Ge}_{15}\text{M}$ ; (3) Xây dựng cấu trúc mới cho cluster  $\text{Ge}_{14}\text{M}$ .

Tối ưu hóa các cấu trúc ban đầu bằng phương pháp BP86/LANL2DZ. Phương pháp BP86 là phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) thuần khiết được tạo nên từ các thông số năng lượng tương quan - trao đổi của Becke và Perdew. Bộ hàm cơ sở LANL2DZ là bộ

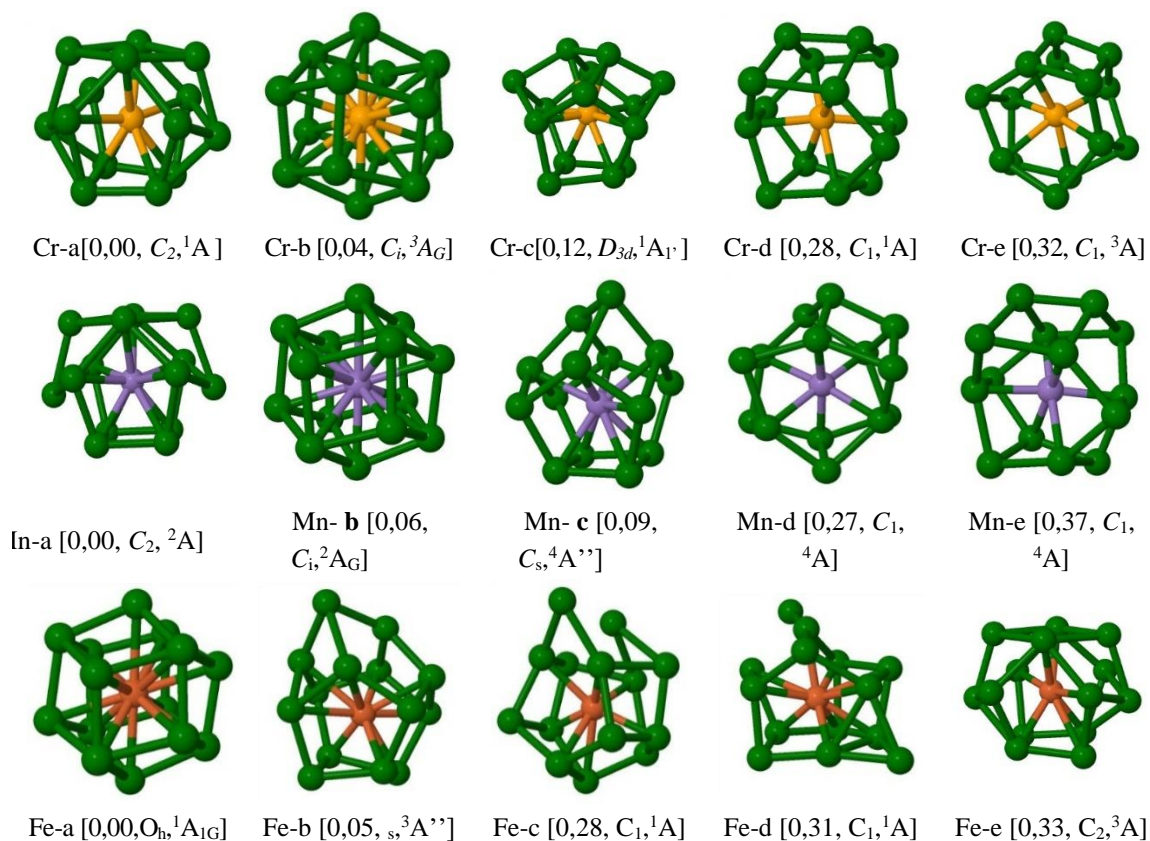
hàm cơ sở tách đôi zeta với lõi thể (ECP) LANL được dùng để mô tả ảnh hưởng của lõi thể đối với electron vùng ngoài, khi đó toàn bộ electron lõi được mô tả bằng một hàm thể phù hợp còn các electron vùng ngoài được xét một cách đầy đủ. Đối với kim loại chuyển tiếp, do chúng có số lượng electron lớn làm cho việc xét toàn bộ electron của nguyên tử sẽ tốn nhiều thời gian nên việc sử dụng bộ hàm cơ sở LANL2DZ thường được sử dụng nhằm rút gọn thời gian tính toán nhưng cho kết quả tính toán vẫn đảm bảo độ chính xác [9].

Sử dụng chương trình Gaussian 03 (phiên bản E.01) [10] để tối ưu hóa các cấu trúc và tính tần số dao động cho hệ cluster nghiên cứu để xác định đặc trưng cấu trúc trên bề mặt thế năng (điểm cực tiểu hay điểm yên ngựa trên bề mặt thế năng). Tất cả các tính toán được thực hiện tại Phòng thí nghiệm hóa học mô phỏng và tính toán, Trường Đại học Quy Nhơn.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Cấu trúc và dạng hình học của cluster $\text{Ge}_{14}\text{M}$

Bằng phương pháp tính toán như trên, đã tìm được các đồng phân và xác định đồng phân bền nhất của hệ cluster  $\text{Ge}_{14}\text{M}$  (M = Cr, Mn, Fe). Cấu trúc ở trạng thái cơ bản và các đồng phân có năng lượng thấp của cluster gecmani pha tạp kim loại chuyển tiếp 3d được biểu diễn trong hình 1. Độ bền các đồng phân được xếp theo thứ tự (a, b, c...), năng lượng tương đối, nhóm điểm đối xứng, trạng thái spin được đặt trong [].



**Hình 1:** Các đồng phân của cluster  $Ge_{14}M$  ( $M$ : Cr, Mn, Fe)

Cluster  $Ge_{14}Cr$ : Đã tìm thấy hơn hai mươi đồng phân là cấu trúc lồng (cấu trúc mà một nguyên tử rơi vào trong lồng là bộ khung của các nguyên tử khác) với các trạng thái spin khác nhau và đưa ra năm đồng phân bền nhất để thảo luận. Đồng phân bền nhất là Cr-a có dạng lăng trụ ngũ giác với bốn đỉnh là chóp ngũ giác, có đối xứng  $C_2$  và ở trạng thái singlet. Cr-a cũng là cấu trúc bền đối với cluster  $Ge_{14}M$  ( $M$ : Cr, Mn, Zr) [2], [3]. Đồng phân Cr-b cũng khá bền, có năng lượng tương đối lớn hơn so với đồng phân Cr-a một giá trị khá nhỏ là 0,04eV. Đồng phân này có dạng mười hai mặt hình thoi có đối xứng  $C_i$ , ở trạng thái triplet. Đồng phân Cr-c có dạng gồm sáu mặt ngũ giác và ba mặt hình thoi và cấu trúc Cr-c giống với cấu trúc

ở trạng thái cơ bản của  $Ge_{14}Ni$  [11]. Các đồng phân Cr-c, Cr-d và Cr-e kém bền hơn với năng lượng tương đối lớn hơn so với đồng phân Cr-a lần lượt là 0,12; 0,28 và 0,32eV. Cấu trúc Cr-d và Cr-e là các đồng phân bền nhất của cluster silic  $Si_{14}M$  ( $M$ : Sc<sup>-</sup>, Ti, V<sup>+</sup>) [8].

Cluster  $Ge_{14}Mn$ : Các đồng phân bền của cluster  $Ge_{14}Mn$  đều có cấu trúc lồng, trong đó đồng phân Mn-a là bền nhất. Đồng phân Mn-a có cấu trúc giống với cấu trúc của Cr-a và cũng giống với cấu trúc bền nhất của  $Ge_{14}Mn$  theo như kết quả nghiên cứu của Jianguang Wang [3]. Đồng phân Mn-b có cấu trúc dạng mười hai mặt thoi và cũng là đồng phân bền của cluster  $Ge_{14}Mn$ , nó có năng lượng tương đối so với Mn-a chỉ cao hơn 0,06eV. Các đồng phân Mn-c, Mn-d và

Mn-e là các cấu trúc mới mà chúng tôi đã tìm được so với các cấu trúc bên của cluster  $Ge_{14}Mn$  đã được nghiên cứu trước đây [3]. Tuy nhiên, các đồng phân Mn-b, Mn-c, Mn-d và Mn-e đều có cấu trúc tương tự như cấu trúc các đồng phân của  $Ge_{14}Cr$ . Kết quả này cho thấy các cấu trúc bên của cluster  $Ge_{14}Cr$  và  $Ge_{14}Mn$  là tương tự nhau.

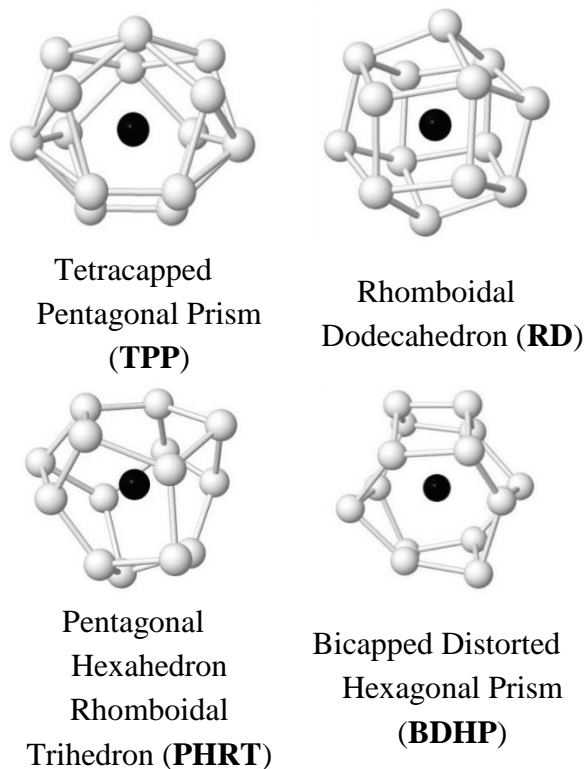
Cluster  $Ge_{14}Fe$ : Đồng phân Fe-a là đồng phân bên nhất và có cấu trúc giống với cấu trúc bên nhất của  $Ge_{14}Fe$  như nghiên cứu của Zhao [4]. Đồng phân này có dạng mười hai mặt thoi với đối xứng cao ( $O_h$ ) ở trạng thái singlet và có cấu trúc khác với đồng phân bên nhất của  $Ge_{14}Cr$  và  $Ge_{14}Mn$ . Đồng phân Fe-b có dạng lăng trụ ngũ giác với bốn đỉnh là chóp ngũ giác, có năng lượng cao hơn đồng phân Fe-a một giá trị là 0,05eV và ở trạng thái triplet. Điều này cho thấy, đối với hệ cluster  $Ge_{14}M$  khi thay đổi nguyên tử pha tạp chuyển từ Mn sang Fe thì cấu trúc bên nhất cũng có sự thay đổi và có sự cạnh tranh giữ hai dạng cấu trúc là hình thoi mười hai mặt và lăng trụ ngũ giác với bốn đỉnh là chóp ngũ giác. Đồng phân này cũng là đồng phân bên của  $Ge_{14}Fe$  [4]. Các đồng phân Fe-c, Fe-d và Fe-e có năng lượng tương đối cao hơn đồng phân Fe-a một giá trị lần lượt là 0,28; 0,31 và 0,33eV. Chúng cũng là các đồng phân bên mà Zhao và cộng sự chưa tìm được [4]. Đây cũng là các cấu trúc mới mà chúng tôi đã tìm thấy đối với cluster  $Ge_{14}Fe$ .

Như vậy, cấu trúc ở trạng thái cơ bản của cluster  $Ge_{14}Cr$  và  $Ge_{14}Mn$  thì giống nhau nhưng khác với cấu trúc ở

trạng thái cơ bản của cluster  $Ge_{14}Fe$ . Sự thay đổi cấu trúc này có thể liên quan đến số lượng electron của hệ cluster và bán kính nguyên tử của các kim loại chuyển tiếp 3d (Cr, Mn, Fe) được pha tạp vào cluster gecmani.

Để đánh giá các dạng cấu trúc bên và đặc trưng của hệ cluster  $Ge_{14}M$  (M: Cr, Mn, Fe), tác giả tiến hành tổng hợp dạng cấu trúc từ các đồng phân khác nhau để xem xét dạng cấu trúc nào là đặc trưng và minh họa bằng các dạng cấu trúc hình học được biểu diễn trong hình 2; đánh giá sự chênh lệch giá trị năng lượng của các dạng cấu trúc ở trong hình 3.

Từ kết quả tổng hợp cấu trúc các đồng phân của cluster trong hình 2 cho thấy có 4 dạng hình học chủ yếu của hệ cluster  $Ge_{14}M$  (M: Cr, Mn, Fe) đó là dạng hình lăng trụ ngũ giác với bốn chóp ngũ giác (Tetracapped Pentagonal Prism: **TPP**), mười hai mặt hình thoi (Rhomboidal Dodecahedron: **RD**), sáu mặt ngũ giác và ba mặt hình thoi (Pentagonal Hexahedron Rhomboidal Trihedron: **PHRT**) và lăng trụ lục giác lệch hai đỉnh (Bicapped Distorted Hexagonal Prism: **BDHP**); tất cả các cấu trúc đều tồn tại dưới dạng cấu trúc lồng. Trong đó, cấu trúc có dạng hình học **TPP** là cấu trúc ở trạng thái cơ bản của cluster  $Ge_{14}Cr$  và  $Ge_{14}Mn$  còn dạng hình học **RD** là cấu trúc ở trạng thái cơ bản của cluster  $Ge_{14}Fe$ . Giữa cấu trúc **TPP** và **RD** có sự chuyển hóa do thay đổi nguyên tử kim loại chuyển tiếp pha tạp từ Mn sang Fe.

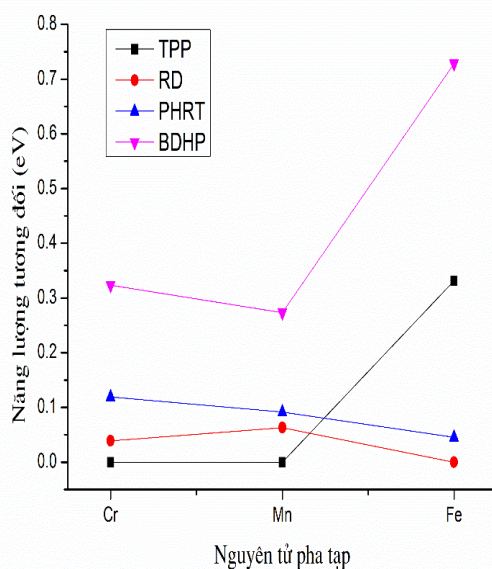


**Hình 2:** Các dạng hình học của hệ cluster  $Ge_{14}M$  ( $M$ : Cr, Mn, Fe)

So sánh năng lượng tương đối giữa các dạng cấu trúc hình học (hình 3) cho thấy cấu trúc dạng **TPP**, **RD** và **PHRT** có sự chênh lệch năng lượng tương thấp khoảng 0,1eV (trừ cấu trúc **TPP** của Fe) hay nói cách khác đây là cấu trúc đặc trưng cho hệ cluster  $Ge_{14}M$  ( $M$ : Cr, Mn, Fe) còn cấu trúc **BDHP** thì có sự chênh lệch năng lượng tương đối cao so với các cấu trúc khác nên mặc dù chúng được tìm thấy nhiều nhưng kém bền và ít đặc trưng hơn.

### 3.2. Tương quan giữa cấu trúc và độ bền của cluster $Ge_{14}M$

Để đánh giá mối tương quan giữa cấu trúc và độ bền của cluster  $Ge_{14}M$ , chúng tôi đã tính toán giá trị năng lượng



**Hình 3:** Năng lượng tương đối của các cấu trúc hình học

liên kết trung bình ( $E_b$ ) và năng lượng pha tạp ( $E_E$ ) của cluster theo các công thức sau:

$$E_b(Ge_nM) = [E(M) + nE(Ge) - E(Ge_nM)]/(n+1) \quad (1)$$

$$E_E(Ge_nM) = E(^0Ge_n) + E(^SM) - E(^SGe_nM) \text{ hoặc } E_E(Ge_nM) = E(^SGe_n) + E(^0M) - E(^SGe_nM) \quad (2)$$

Trong đó  $E(M)$ ,  $E(Ge)$ ,  $E(Ge_nM)$ ,  $E(Ge_{n-1}M)$  là kí hiệu năng lượng tổng của  $M$ ,  $Ge$  và cluster  $Ge_nM$ ,  $Ge_{n-1}M$  ở trạng thái cơ bản.  $S$  là tổng spin của cluster hoặc nguyên tử, 0 là spin ở trạng thái cơ bản. Các giá trị năng lượng liên kết trung bình, năng lượng pha tạp và năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO được thể hiện trong bảng 1.

**Bảng 1:** Năng lượng của cluster  $Ge_{14}M$ 

Cluster Năng lượng	$Ge_{14}Cr$	$Ge_{14}Mn$	$Ge_{14}Fe$
Eb (eV)	2,86	2,90	3,04
EE (eV)	6,71	7,23	7,84
HOMO-LUMO (eV)	2,445	2,45	2,54

Kết quả bảng 1 cho thấy khi pha tạp kim loại Cr, Mn, Fe vào cluster gecmani  $Ge_{14}$  thì năng lượng liên kết trung bình và năng lượng pha tạp của cluster  $Ge_{14}M$  tăng theo thứ tự từ Cr đến Fe và việc pha tạp kim loại chuyển tiếp 3d (Cr, Mn, Fe) vào cluster  $Ge_{14}$  đều có tác dụng làm tăng độ bền cho cluster. Ngoài ra, giá trị năng lượng liên kết trung bình và năng lượng pha tạp của cluster  $Ge_{14}Fe$  đều lớn hơn so với cluster  $Ge_{14}Cr$  và  $Ge_{14}Mn$ . Điều này chứng tỏ cluster  $Ge_{14}Fe$  có độ bền cao nhất.

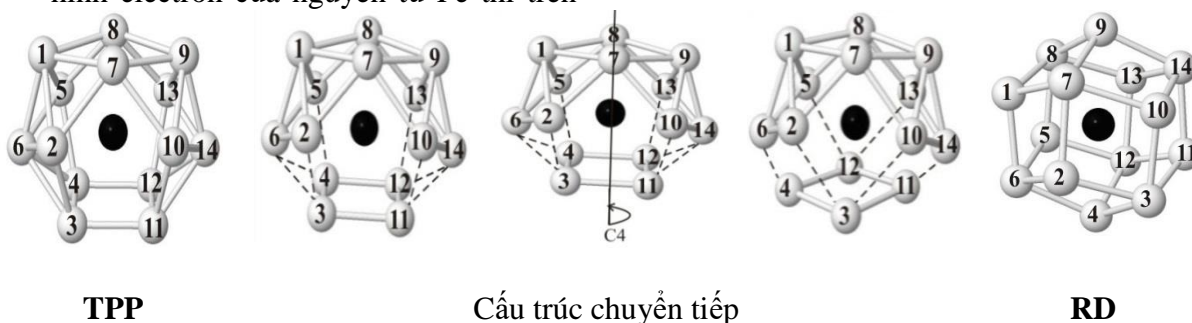
Cấu trúc ở trạng thái cơ bản của  $Ge_{14}Fe$  tồn tại ở trạng thái singlet với đối xứng  $O_h$  nên nguyên tử Fe nằm ở trung tâm có dạng lai hóa  $d^2sp^3$  và tồn tại dưới dạng phức bát diện (tương tự như  $ML_6$ ) trong đó các electron đều được ghép đôi (singlet). Xem xét cấu hình electron của nguyên tử Fe thì trên

phân lớp d là  $d^6$ , các electron được điền vào các orbital có mức năng lượng thấp  $t_{2g}^6$ . Điều này cho thấy năng lượng ghép đôi có giá trị nhỏ vì vậy mà phức tạo ra có độ bền cao hơn.

Phân tích giá trị năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO cho thấy năng lượng vùng cấm của cluster  $Ge_{14}M$  không khác nhau nhiều lắm và nằm trong khoảng từ 2,44 – 2,54(eV). Trong đó, năng lượng vùng cấm của cluster  $Ge_{14}Fe$  là lớn nhất. Điều này là một cơ sở nữa để khẳng định thêm rằng cluster  $Ge_{14}Fe$  bền hơn so với cluster  $Ge_{14}Cr$  và  $Ge_{14}Mn$ .

### 3.3. Sự chuyển đổi cấu trúc của cluster

Chúng tôi xem xét sự chuyển đổi cấu trúc bền của các cluster trong hệ  $Ge_{14}M$  và giải thích quy luật chuyển đổi của nó. Kết quả được biểu diễn trên hình 4.

**Hình 4:** Sự chuyển đổi từ cấu trúc **TPP** sang **RD**

Cấu trúc hình học của cluster luôn phụ thuộc vào số lượng electron của hệ

và bán kính các nguyên tử. Vì vậy, khi thay đổi nguyên tử pha tạp vào bộ khung



cluster  $Ge_{14}$  thì nó có thể chuyển đổi cấu trúc thành các dạng hình học khác nhau. Sự chuyển cấu trúc cũng được thảo luận trong một số trường hợp của cluster gecmani pha tạp kim loại như sự chuyển từ cấu trúc lăng trụ ngũ giác với hai đỉnh ( $Si_{12}Ni$ ) sang cấu trúc lăng trụ lục giác ( $Si_{12}Fe$ ) do sự thay đổi số electron của hệ từ 58 sang 56 electron [7]. Kết quả trên hình 4 cho thấy, sự chuyển cấu trúc từ **TPP** sang **RD** có thể được miêu tả như sau: nhóm 4 nguyên tử Ge (nguyên tử Ge số 3, 4, 11 và 12) sẽ tách ra khỏi cấu trúc **TPP** và xoay quanh trục  $C_4$  với góc xoay là  $90^\circ$  sau đó liên kết lại với nhau để tạo cấu trúc **RD**. Sự thay đổi cấu trúc này có thể được giải thích theo phương pháp dãy  $4n$  [12]. Đối với phương pháp này thì bộ khung cluster sẽ được áp dụng bằng quy tắc  $4n$  còn với kim loại chuyển tiếp thì dùng quy tắc  $14n$  và khi đó quy tắc  $14n$  có thể chuyển thành quy tắc  $4n$ . Cấu trúc hình học sẽ phụ thuộc vào tổng  $S$ : khi tổng  $S = 4n$  thì cấu trúc có dạng đóng với 1 đỉnh,  $S = 4n - 2$  thì cấu trúc dạng đóng với hai đỉnh,  $S = 4n - 3$  thì cấu trúc đóng với ba đỉnh... Áp dụng quy tắc này cho cluster  $Ge_{14}Fe$ , mỗi nguyên tử Ge có bốn electron ở lớp vỏ hóa trị (cấu hình electron lớp vỏ hóa trị của Ge là  $4s^2 4p^2$ ) còn nguyên tử Fe có tám electron ở lớp vỏ hóa trị (cấu hình electron hóa trị là  $3d^6 4s^2$ ) nên có thể tính như sau:  $1[Fe] = 1[8] = 1[14-6] = 14n - 6$  ( $n = 1$ )  $\sim 4n - 6$  (Fe là kim loại chuyển tiếp nên quy tắc  $14n$  có thể chuyển thành quy tắc  $4n$ ),  $14[Ge] = 14[4] = 4n + 4$  ( $n = 13$ ) và khi đó tổng  $S = 4n - 2$  ( $n = 14$ ). Do đó, dạng

hình học của cluster  $Ge_{14}Fe$  là cấu trúc dạng đóng với hai đỉnh. Đối với cluster  $Ge_{14}Cr$  cũng có thể giải thích theo phương pháp dãy  $4n$  tương tự như vậy. Trong cluster  $Ge_{14}Cr$ , mỗi nguyên tử Ge cũng có bốn electron ở lớp vỏ hóa trị (cấu hình electron lớp vỏ hóa trị của Ge là  $4s^2 4p^2$ ) còn nguyên tử Cr có 6 electron ở lớp vỏ hóa trị (cấu hình electron hóa trị là  $3d^5 4s^1$ ) nên cũng có thể được tính như sau:  $1[Cr] = 1[6] = 1[14-8] = 14n - 8$  ( $n = 1$ )  $\sim 4n - 8$  (quy tắc  $14n$  có thể chuyển thành quy tắc  $4n$  đối với kim loại chuyển tiếp Cr),  $14[Ge] = 14[4] = 4n + 4$  ( $n = 13$ ) và khi đó tổng  $S = 4n - 4$  nên cấu trúc có dạng đóng với bốn đỉnh.

#### 4. Kết luận

Qua quá trình nghiên cứu hệ cluster  $Ge_{14}M$  (M: Cr, Mn, Fe) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ ở mức lý thuyết BP86/LANL2DZ đã thu được một số kết luận như sau:

Tối ưu hóa các cấu trúc và xác định được hơn 20 đồng phân bền đối với mỗi cluster  $Ge_{14}M$  (M: Cr, Mn, Fe); các đồng phân bền đều tồn tại ở dạng cấu trúc lồng, các cấu trúc hở không thấy xuất hiện trong hệ cluster này. Trong các dạng cấu trúc đó thì xuất hiện bốn dạng hình học chủ yếu của hệ cluster  $Ge_{14}M$  (M: Cr, Mn, Fe) là lăng trụ ngũ giác với bốn chóp (**TPP**), hình với mười hai mặt thoi (**RD**), hình gồm sáu mặt ngũ giác và ba mặt thoi (**PHRT**) và lăng trụ lục giác lệch có hai đỉnh (**BDHP**), tuy nhiên dạng **BDHP** thì kém đặc trưng hơn. Cấu trúc có dạng hình học **TPP** là cấu trúc ở trạng thái cơ bản của  $Ge_{14}Cr$  và  $Ge_{14}Mn$

còn dạng hình học **RD** là cấu trúc ở trạng thái cơ bản của  $\text{Ge}_{14}\text{Fe}$ . Khi phân tích giá trị năng lượng liên kết trung bình ( $E_b$ ), năng lượng pha tạp ( $E_E$ ) và năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO cho thấy cluster  $\text{Ge}_{14}\text{Fe}$  có độ bền cao hơn cluster  $\text{Ge}_{14}\text{Cr}$  và  $\text{Ge}_{14}\text{Mn}$ . Các cấu

trúc ở trạng thái cơ bản của cluster có sự chuyển đổi từ **TPP** sang **RD** do sự thay đổi số electron của cluster và bán kính của nguyên tử pha tạp. Sự thay đổi cấu trúc này được giải thích bằng phương pháp dãy 4n.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đức Minh, Nguyễn Thị Lý, Vũ Thị Ngân (2015), “Nghiên cứu lý thuyết cấu trúc và độ bền của một số cluster gecmani pha tạp crom  $\text{Ge}_n\text{Cr}$  ( $n=1-10$ )”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 53(1A), tr. 170-179
2. Dhaka, K., & Bandyopadhyay, D. (2015), “Study of electronic structure, stability and magnetic quenching of  $\text{CrGe}_n$  ( $n=1-17$ ) clusters: A density functional investigation”, *RSC Advances*, 5, pp.83004-83012
3. Wang, J. G., Ma, L., Zhao, J. J., Wang, G.H. (2008), “Structural growth sequences and electronic properties of manganese-doped germanium clusters:  $\text{MnGe}_n$  (2–15)”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 20, pp. 335223-1-8
4. Zhao, W. J., & Wang, Y. X. (2008), “Geometries, stabilities, and electronic properties of  $\text{FeGe}_n$  ( $n = 9-16$ ) clusters: density-functional theory investigations”, *Chem. Phys*, 352, pp. 291–296
5. Pillarisetty, R. (2011), “Academic and industry research progress in germanium nanodevices”, *Nature*, 479(7373), pp. 324-328
6. King, R. B., Silaghi-Dumitrescu, I., Ută, M. M. (2008), “Beyond the Icosahedron: A Density Functional Theory Study of 14-Atom Germanium Clusters”, *Eur. J. Inorg. Chem*, pp. 3996–4003
7. Goicoechea, José M., & John E. McGrady. (2015), “On the structural landscape in endohedral silicon and germanium clusters,  $\text{M@Si}_{12}$  and  $\text{M@Ge}_{12}$ ”, *Dalton Trans.*, 44 (15), pp. 6755-6766
8. Torres, M. B., Fernández, E. M., Balbás, L. C. (2007), “Theoretical study of isoelectronic  $\text{Si}_n\text{M}$  clusters ( $\text{M}=\text{Sc}^-, \text{Ti}, \text{V}^+$ ;  $n=14-18$ )”, *Phys. Rev. B* 75, pp. 205425
9. Chiodo, S., Russo, N., Sicilia, E. (2006), “LANL2DZ basis sets recontracted in the framework of density functional theory”, *J. Chem. Phys*, 125(10), pp. 104107
10. Frisch, J., et al., (2008), *Gaussian 03* (Revision E.01), Gaussian, Inc., Wall
11. Wang, J., & Han, J. G. (2006), “A theoretical study on growth patterns of Ni-doped germanium clusters”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(15), pp. 7820-7827
12. Kiremire, E. M. R. (2016), “The Application of the 4n Series Method to Categorize Metalloboranes”, *International Journal of Chemistry*, 8(3), pp. 62-73



**METAL-3d DOPED GERMANIUM CLUSTERS  $Ge_nM$  (M: Cr, Mn, Fe;  $n=14$ )****ABSTRACT**

*The structural, geometries and stable isomers low-lying energy of metal-doped germanium clusters  $Ge_{14}M$  (M: Cr, Mn, Fe) have been investigated using density functional theory at the BP86/LANL2DZ level of theory. The results show that the geometries are tetracapped pentagonal prism (**TPP**), rhomboidal dodecahedron (**RD**), pentagonal hexahedron rhomboidal trihedron (**PHRT**), bicapped distorted hexagonal prism (**BDHP**). Ground state structure of  $Ge_{14}Cr$  cluster and  $Ge_{14}Mn$  cluster are **TPP** but  $Ge_{14}Fe$  cluster is **RD**. The analysis of the average binding energy, embedding energy and HOMO-LUMO gap show that the stability of  $Ge_{14}Fe$  than more  $Ge_{14}Cr$  and  $Ge_{14}Mn$  clusters.*

**Keywords:** Metal-doped germanium cluster,  $Ge_{14}M$  cluster, structures, geometry

(Received: 14/1/2021, Revised: 28/9/2021, Accepted for publication: 1/11/2021)