

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC QUY NHƠN**

DƯƠNG VĂN LONG

**NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH THƠM CỦA MỘT SỐ
CLUSTER BORON BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC
LƯỢNG TỬ**

**Ngành: Hóa lý thuyết và hóa lý
Mã ngành: 9440119**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

BÌNH ĐỊNH – 2023

Công trình được hoàn thành tại Trường Đại học Quy Nhơn

Tập thể hướng dẫn khoa học:

Hướng dẫn 1: **PGS.TS. Nguyễn Phi Hùng**

Hướng dẫn 2: **GS.TS. Nguyễn Minh Thọ**

Phản biện 1: **GS.TS. Nguyễn Ngọc Hà**

Phản biện 2: **GS.TS. Trần Thái Hòa**

Phản biện 3: **GS.TS. Dương Tuấn Quang**

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án cấp Trường
hợp tại Trường Đại học Quy Nhơn vào lúc 14 giờ, ngày 09 tháng 12
năm 2023.

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Thư viện trường Đại học Quy Nhơn

MỞ ĐẦU

A. Giới thiệu

Khái niệm về tính thơm đã xuất hiện như một chủ đề quan trọng trong khoa học cluster để giải thích tính bền nhiệt động của các cluster nguyên tử. Tuy nhiên, tính thơm thiếu một định nghĩa chính xác do có nhiều mô hình định tính và định lượng khác nhau, có thể ủng hộ hoặc mâu thuẫn lẫn nhau. Mô hình Hückel nổi tiếng, ban đầu được xây dựng và phát triển để khảo sát các electron π trong hydrocarbon liên hợp, thường được sử dụng với quy tắc đếm electron bất định xứ ($4n + 2$), ngay cả cho các cấu trúc không phẳng và ba chiều, bỏ qua yêu cầu giải *phương trình thế kỷ* cho từng cấu trúc. Lạm dụng này đã dẫn đến sự hiểu lầm và đã quên đi bản chất của quy tắc.

Trong luận án này, tác giả đặt ra mục tiêu xây dựng các mô hình thích hợp cho tính thơm dựa trên các phương pháp toán học nghiêm ngặt sử dụng các hình dạng hình học khác nhau như mô hình đĩa tròn, mô hình ribbon và mô hình hình trụ rỗng. Những mô hình này nhấn mạnh sự khác biệt và tương đồng trong quy tắc đếm electron khi giải thích tính bền của các cluster có dạng hình học khác nhau.

B. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu: Cấu trúc hình học, cấu hình electron và tính bền nhiệt động của các cluster boron và boron pha tạp. Tùy thuộc vào các hình học khác nhau của các cluster thu được, các mô hình tính thơm tương ứng được sử dụng để giải thích tính bền của chúng.

Phạm vi nghiên cứu: cluster boron và boron pha tạp được khảo sát trong luận án bao gồm $B_2Si_3^q$ và $B_3Si_2^p$ ở các trạng thái tích điện khác nhau, $B_{70}^{0/2-}$, $B_{12}Li_n$ với $n = 0 - 14$ và $B_{14}FeLi_2$. Mô hình ribbon được kết hợp với mô hình Hückel để giải thích các thuộc tính liên quan đến các cluster $B_2Si_3^q$ và $B_3Si_2^p$. Tính bền của cấu trúc dạng giả phẳng của $B_{70}^{0/2-}$ và cấu trúc hình nón như $B_{12}Li_4$ được hiểu rõ thông qua mô hình đĩa tròn. Mô hình hình trụ rỗng góp phần làm sáng tỏ các thuộc tính của $B_{14}FeLi_2$.

C. Tính mới và ý nghĩa khoa học của luận án

Luận án này nhằm làm rõ sự cần thiết để phân biệt mô hình cổ điển Hückel và mô hình ribbon, và mở rộng các khái niệm cơ bản của mô hình ribbon. Sự phù hợp của hàm TPSSh trong việc tối ưu hóa cấu trúc chứa cả B và Si được xác minh thông qua các tính toán tham chiếu. Hàm B3LYP cung cấp các giá trị gần với dữ liệu thực nghiệm để mô phỏng quang phổ quang điện tử hoặc phổ ion hóa hai màu tia hồng ngoại-tia cực tím.

Cluster B_{70} có dạng giả phẳng được đề xuất từ *thuật toán tô pô nhảy cóc* cho thấy trạng thái triplet của nó là bền nhất nếu chỉ xét dạng phẳng hoặc giả phẳng. Dạng cấu trúc này được dự đoán sẽ thể hiện tính bền nhiệt động cao trong trạng thái dianion. Mô hình đĩa tròn được áp dụng để hiểu cấu hình electron và tính bền cả ở trạng thái trung hòa và dianion, giới thiệu một cách đếm electron mới cho các cấu trúc dạng đĩa tròn.

Một nghiên cứu có tính hệ thống về $B_{12}Li_n$ với $n = 1-14$ được thực hiện để khảo sát cơ chế phát triển của việc pha tạp Li vào cluster B_{12} cho các ứng dụng tiềm năng trong vật liệu lưu trữ hydro hoặc pin Li-ion. $B_{12}Li_8$ nổi lên như ứng viên tiềm năng nhất cho các nghiên cứu

thực nghiệm trong tương lai như một vật liệu lưu trữ hydro. Hơn nữa, tính bền nhiệt động cao của cluster hình nón $B_{12}Li_4$, tương tự như $B_{13}Li$, cũng là cơ sở để đề xuất mô hình đĩa-nón.

Luận án cho thấy chúng ta cần phân biệt mô hình hình trụ rỗng (HCM) và mô hình Hückel, giúp giải thích tính bền nhiệt động cho các cluster dạng ống và dự đoán các cluster bền mới. Tính bền của cluster $B_{14}FeLi_2$ cũng được làm sáng tỏ bằng cách sử dụng HCM.

Luận án cung cấp những phương pháp và phát hiện mới, tập trung vào việc thiết lập các quy tắc đếm electron để xác định tính thơm của các cluster nguyên tử. Những quy tắc này được xác lập thông qua các lời giải chặt chẽ của phương trình sóng phù hợp với cấu trúc hình học của chúng.

Chương 1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan tình hình nghiên cứu

Khoa học cluster, một lĩnh vực nghiên cứu các cluster nguyên tử bao gồm từ vài đến vài trăm nguyên tử, đã đạt được những tiến bộ đáng kể song song với sự phát triển trong khoa học vật liệu. Những cluster này có các ứng dụng đa dạng, bao gồm nghiên cứu quy trình xúc tác, sử dụng các cluster nhỏ như C_{60} cho các ứng dụng quang điện, và sử dụng cluster vàng trong phát hiện hóa học thông qua phổ Raman tăng cường bề mặt. Các cluster oxide sắt được sử dụng như các tác nhân tương phản trong hình ảnh từ sự kết hợp từ trường để chẩn đoán bệnh.

Cluster boron đặc biệt hấp dẫn do tính chất thiếu electron của chúng, cấu trúc độc đáo và tính chất điện tử. Với ít electron ở lớp vỏ,

chúng thể hiện các loại liên kết dị thường và nhiều hình học khác nhau, tạo cơ hội khám phá nhiều hiện tượng mới lạ. Dù khó tổng hợp, các cluster boron rất quan trọng đối với sự phát triển của hóa học vật liệu và khoa học cluster vì chúng là vật liệu đầy tiềm năng trong lĩnh vực xúc tác, vận chuyển thuốc và lưu trữ năng lượng.

Tính bền của các cluster liên quan chặt chẽ đến tính thơm, và các cluster boron có thể tuân theo nguyên tắc Wade-Mingos, nguyên tắc Hückel và Baird, ...

Tính bền của một cluster phụ thuộc vào cả kích thước và trạng thái tích điện của nó. Việc pha tạp cluster boron với các nguyên tử khác hoặc thêm/bớt electron có thể thay đổi dạng hình học và tính bền của nó một cách đáng kể.

Luận án tiến sĩ này tập trung vào việc nghiên cứu tính bền của các cluster boron nguyên chất và boron pha tạp, và giải thích các tính chất của chúng dựa trên các mô hình tính thơm, một số trong đó đã được phát triển bởi nhóm nghiên cứu bao gồm tác giả. Các nguyên tắc Hückel và Baird liên quan đến kết quả nghiên cứu. Nghiên cứu này cung cấp những hiểu biết sâu hơn về boron cluster cũng như các ứng dụng khả dĩ của chúng trong một số lĩnh vực.

1.2. Mục tiêu nghiên cứu

Khảo sát cấu trúc hình học và cấu hình electron của các cluster boron và boron pha tạp: cluster B_{70} trung hoà và dianion, cluster hỗn hợp lithium boron $B_{12}Li_n$ với $n = 0 - 14$, cluster hỗn hợp $B_2Si_3^q$ và $B_3Si_2^p$, và cluster boron $B_{14}FeLi_2$. Làm sáng tỏ tính bền và tính thơm của các cluster thu được thông qua các mô hình tính thơm khác nhau.

1.3. Nội dung nghiên cứu

Các mô hình về tính thơm bao gồm các nguyên tắc cổ điển Hückel và Barid, cùng với mô hình đĩa tròn, mô hình ribbon và mô hình hình trụ rỗng được sử dụng để hiểu các tính chất hóa học, các tham số liên quan đến tính thơm và do đó liên quan đến tính bền nhiệt động của các cấu trúc được nghiên cứu.

1.4. Phương pháp nghiên cứu

1.4.1. Tìm kiếm đồng phân bền

Một thuật toán tìm kiếm ngẫu nhiên tạo ra các hình học ban đầu cho cluster. Các cấu trúc này được tối ưu hóa hình học ở mức lý thuyết TPSSH/6-31G(d). Các cấu trúc trong khoảng năng lượng 2 eV được tối ưu lại bằng tập cơ sở lớn hơn 6-311+G(d) và tần số dao động được tính để đảm bảo đạt đến các giá trị cực tiểu thực sự. Chương trình Gaussian 16 được sử dụng cho tính toán.

1.4.2. ELF – Hàm định xứ electron

Hàm định xứ electron (ELF) được sử dụng để phân tích liên kết hóa học trong các cluster dựa trên lực đẩy Pauli giữa các electron. Nó có thể được chia thành hai thành phần ELF_{σ} và ELF_{π} để đánh giá tính thơm của electron σ và π một cách riêng biệt. Các giá trị bifurcation (chia tách) cao cho thấy tính thơm cao, trong khi các giá trị bifurcation thấp cho thấy các cluster có tính phản thơm. Phần mềm Dgrid-5.0 được sử dụng để tính toán, và phần mềm Gopenmol hoặc ChimeraX được sử dụng để trực quan hóa.

1.4.3. Bản đồ mật độ dòng phản ứng từ

Chương trình SYSMOIC với phương pháp CTOCD-DZ2 được sử dụng để tính toán và trực quan hóa mật độ dòng phản ứng từ cho các phân tử, cung cấp thông tin về tính thơm. Phương pháp dự hướng mật

độ dòng phản ứng từ (ACID) là một phương pháp khác được sử dụng để thể hiện tính thơm hoặc phản thơm của các cluster.

1.4.4. Bậc liên kết và điện tích nguyên tử

Điện tích nguyên tử (NAC) và bậc liên kết cho cluster được thực hiện bằng phương pháp phân vùng mật độ - phương pháp DDEC6 phân tích tập hợp nguyên tử.

Chương 2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT VÀ PHƯƠNG PHÁP TÍNH

2.1. Cơ sở lý thuyết của hóa học tính toán lượng tử

2.1.1. Phương trình Schrödinger

Phương trình Schrödinger là một phương trình cơ bản của cơ học lượng tử mô tả trạng thái của một hệ lượng tử. Nó cung cấp các trị riêng (E) đại diện cho năng lượng và các vector riêng (ψ) đại diện cho hàm sóng.

2.1.2. Xấp xỉ Born–Oppenheimer

Để đơn giản hóa việc giải phương trình Schrödinger cho các hệ có nhiều electron, xấp xỉ Born–Oppenheimer phân tách chuyển động của hạt nhân và electron. Toán tử Hamiltonian ($\hat{H}$) được chia thành các thành phần năng động năng và thế năng cho electron ($\hat{H}_e$) và hạt nhân (H_n).

2.1.3. Phương pháp tính toán *Ab initio*

Phương pháp *Ab initio* trực tiếp xác định hàm sóng phân tử từ các phương trình cơ học lượng tử. Hartree-Fock (HF), Lý thuyết hàm mật độ (DFT) và các phương pháp post-Hartree-Fock khác như

tương tác cấu hình (CI) và coupled cluster (CC) thường được sử dụng.

2.1.4. Phương pháp Hartree-Fock

Phương pháp HF là một hướng tiếp cận cơ bản trong hóa học lượng tử cung cấp một điểm khởi đầu cho các phương pháp nâng cao hơn. Nó thực hiện các xấp xỉ như xấp xỉ Born-Oppenheimer, bỏ qua hiệu ứng tương đối, sử dụng tập cơ sở hữu hạn và chỉ xem xét các định thức Slater đơn lẻ, bỏ qua tương tác electron.

2.1.5. Lý thuyết hàm mật độ

Lý thuyết hàm mật độ (DFT) mô tả cấu trúc electron bằng cách xem xét trực tiếp mật độ electron. Phương trình Kohn-Sham giải cho hàm sóng một electron sử dụng một thế hiệu dụng. Các hàm lượng tử hoán đổi-tương quan xấp xỉ các hiệu ứng tương quan electron.

2.1.6. So sánh và đánh giá hàm và tập cơ sở trong DFT

Để đánh giá độ chính xác, kết quả DFT được so sánh với các phương pháp post-Hartree-Fock chính xác hơn. Các nhà nghiên cứu lựa chọn hàm mật độ và tập cơ sở phù hợp dựa trên các đặc tính của hệ, độ chính xác và tài nguyên tính toán.

2.1.7. Các phương pháp Post-Hartree-Fock

Các phương pháp tính toán tiên tiến (CI, CC, MBPT) tích hợp tương quan electron một cách chặt chẽ hơn so với phương pháp HF. CCSD(T) là một phương pháp chuẩn và được sử dụng rộng rãi, được biết đến với khả năng dự đoán chính xác. Tập cơ sở đầy đủ (CBS) giảm sự phụ thuộc vào tập cơ sở.

Đối với các hệ có sự nhiễu loạn spin, cần sử dụng các phương pháp đa tham chiếu như CASSCF và MRCI. CASSCF có thể được thực hiện bằng phần mềm phi thương mại, trong khi các tính toán phức tạp hơn yêu cầu phần mềm thương mại và tài nguyên tính toán cao.

2.2. Các mô hình thơm cho các cluster boron

Các mô hình thơm là một phần không thể thiếu của khoa học cluster, cung cấp cái nhìn sâu sắc về tính bền, phản ứng từ và nhiều tính chất khác của phân tử.

2.2.1. Các quy tắc Hückel và Baird

Mô hình Hückel được trình bày thông qua việc giải thích cấu hình electron của phân tử benzen. Mô hình này tách electron của các vòng C_nH_n thành hai nhóm: một cho khung σ và một cho hệ π . π -electron được coi như một hệ hạt độc lập, với orbital phân tử (MO) được mô tả bằng orbital nguyên tử p. Mô hình Hückel rút ra *định thức thế kỷ*, dẫn đến các mức năng lượng và các MO. Benzen có 6 electron π thỏa mãn quy tắc $(4n + 2)$ có tính thơm. Naphtalen (10 π -electron) cũng tuân theo quy luật này. Tuy nhiên, C_4H_4 và C_8H_8 (4 và 8 π -electron) là phản thơm theo quy tắc $(4n)$. Quy tắc Baird cho các phân tử phẳng, liên hợp ở trạng thái triplet: $4n$ π -electron là thơm, $(4n + 2)$ là phản thơm. Quy tắc này phân loại các trạng thái triplet.

2.2.2. Tính thơm Ribbon

Tính bền đặc biệt của các dẫn xuất boron có cấu trúc dạng ribbon được giải thích thông qua mô hình ribbon. Cấu hình electron $\pi^{2(n+1)}\sigma^{2n}$ là một đặc điểm phổ biến trong các cấu trúc bền này. Các phân tích khác nhau, chẳng hạn như ELF, AdNDP và NICS, đã được sử dụng để nghiên cứu tính thơm của chúng. Mô hình tính thơm ribbon đã được đề xuất dựa trên phân tích cấu trúc boron pha tạp silicon. Mô hình liên quan đến việc giải phương trình Schrödinger cho hạt di chuyển trong giếng thế một chiều và mức năng lượng của chúng được lượng tử hóa. Tính bền của cấu trúc dạng ribbon được quy cho sự tương tác xen kẽ của các vùng ELF_π và $ELF_{\sigma d}$, dẫn đến

cấu hình electron của $\pi^{2(n+1)}\sigma^{2n}$. Mô hình này đã làm sáng tỏ tính bền của ribbon $B_{14}H_2^{2-}$ ở trạng thái singlet.

Phân tích cũng được áp dụng vào dianion $B_{12}H_2^{2-}$ ở trạng thái singlet và triplet, cho thấy sự khác biệt trong tính chất thơm của chúng. Ở trạng thái singlet, khi cấu hình electron là $\pi^{2n}\sigma^{2n}$, cấu trúc trở nên kém bền và được gọi là một ribbon phản thơm. Ngược lại, ở trạng thái triplet, khi cấu hình electron là $\pi^{2n+1}\sigma^{2n-1}$, nó thể hiện một tính bền nhất định và được gọi là một ribbon triplet thơm.

Nói chung, mô hình thơm của ribbon giúp giải thích tính bền đặc biệt của cấu trúc ribbon dựa trên cấu hình electron của chúng, đồng thời cung cấp thông tin về sự liên kết và tính thơm.

2.2.3. Tính thơm đĩa tròn

Mô hình thơm đĩa tròn xem các electron như các hạt tự do di chuyển trên một đĩa tròn. Phương trình Schrödinger cho mô hình này được trình bày trong hệ tọa độ cực. Phương trình Bessel được sử dụng để tìm các hàm sóng, và năng lượng của hệ với hai số lượng tử: xuyên tâm (n) và quay (m). Các số lượng tử quay được ký hiệu bằng các chữ cái Hy Lạp và tương ứng với các mức năng lượng khác nhau. Các trạng thái có giá trị khác không của m là có bậc suy biến bằng 2. Các trạng thái riêng thấp nhất được ghi nhận là 1σ , 1π , 1δ , 2σ , v.v.

2.2.4. Mô hình hình trụ rỗng

Mô hình hình trụ rỗng (HCM) được biểu diễn bằng phương trình Schrödinger trong tọa độ trục khi xem các electron có khả năng di chuyển tự do trong một hình trụ rỗng. Phương trình Bessel được sử dụng để tìm các hàm sóng, và năng lượng của hệ với ba số lượng tử: số hữu tỉ, quay và xuyên tâm.

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Quy tắc Hückel và mô hình ribbon: Trường hợp của các cluster $B_2Si_3^q$ và $B_3Si_2^p$

3.1.1. Đặt vấn đề

Năm 2018, Lu và đồng nghiệp đã trình bày một nghiên cứu kết hợp thực nghiệm và lý thuyết cho các cluster hỗn hợp boron-silicon. Luận án đã khảo sát và phát hiện một đồng phân bền của $B_2Si_3^-$ đã bị thiếu trong báo cáo của Lu và các đồng nghiệp. Đồng phân bị sót được xác định là cực tiểu toàn cục, trong khi đồng phân đã được báo cáo có năng lượng tương đối cao hơn 1,9 kcal/mol so với đồng phân bị bỏ sót.

Đồng phân bền nhất của B_2Si_3 trung hòa, **3.2.a**, được phát hiện có những dự đoán về cấu trúc trái ngược nhau: một số hàm DFT gợi ý cấu trúc phẳng hoàn hảo, trong khi những hàm khác chỉ ra cấu trúc bền ở dạng giả phẳng.

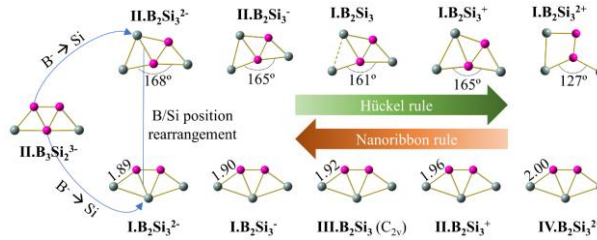
Đồng phân **3.2.a** (**$B_2Si_3.a$**) có 2 π electron và 2 σ electron bất định xứ, biểu thị tính thơm kép theo quy tắc Hückel ($4n + 2$) với $n = 0$. Một đồng phân khác, **$B_2Si_3.b$** , có tính đối xứng cao hơn, có cùng cấu hình electron với **$B_2Si_3.a$** . Việc thay thế một nguyên tử Si bằng một ion B^- dẫn đến cấu hình electron tương tự trong cấu trúc $B_3Si_2^-$. Tất cả ba cấu trúc có thể được tối ưu hóa thành dạng phẳng hoàn hảo hoặc dạng giả phẳng tùy thuộc vào hàm DFT được sử dụng. Do đó, tính thơm kép theo quy tắc Hückel của **$B_2Si_3.a$** , **$B_2Si_3.b$** và $B_3Si_2^-$ cần được xem xét lại. Các nghiên cứu sâu hơn được thực hiện để làm sáng tỏ sự không chắc chắn này.

3.1.2. Các tính toán hiệu chuẩn

Nghiên cứu trình bày các cấu trúc bền nhất và các đồng phân kém bền hơn của $B_2Si_3^q$ và $B_3Si_2^p$ với các điện tích khác nhau. Các tính toán phương pháp chuẩn sử dụng các hàm và bộ cơ sở khác nhau đã được tiến hành để tối ưu hóa các cấu trúc chứa boron và silicon. Trong khi các hàm TPSSH, HSE06 và PBE0 đáng tin cậy để tối ưu hóa hình học, hàm B3LYP nên được sử dụng để mô phỏng một số dữ liệu thực nghiệm. Nghiên cứu nhấn mạnh tầm quan trọng của việc lựa chọn các hàm DFT thích hợp dựa trên các mục đích và tính chất cụ thể của các loại nguyên tử.

3.1.3. Mô hình tính thơm ribbon so với quy tắc đếm electron theo quy tắc Hückel

Hình 3.6 minh họa sự hình thành các đồng phân dianion $I.B_2Si_3^{2-}$ và $II.B_2Si_3^{2-}$ bằng cách thay thế một đơn vị B^- trong trianion $II.B_3Si_2^{3-}$ ở các vị trí khác nhau bằng một nguyên tử Si. Tất cả các đồng phân này đều có 4 điện tử π và 2 điện tử σ bất định xứ, khiến chúng dễ bị biến dạng khỏi cấu trúc phẳng do có tính phản thơm π .



Hình 3.6. Một con đường minh họa sự biến đổi dẫn đến $B_2Si_3^q$ từ cấu trúc dạng ribbon $II.B_3Si_2^{3-}$ trong đó một đơn vị B^- được thay thế bằng một nguyên tử Si ở hai vị trí khác nhau dẫn đến hai loại đồng phân, đó là dạng ribbon (R) và dạng Hückel (H).

Để hiểu rõ hơn về ảnh hưởng của mô hình ribbon đối với các cấu trúc này, nhiều phân tích khác nhau được sử dụng, bao gồm độ dài liên kết, bậc liên kết, điện tích nguyên tử và ELF. Theo mô hình ribbon, **II.B₃Si₂³⁻** là một ribbon thơm, trong khi **I.B₃Si₂²⁻** trở thành một ribbon bán thơm sau khi loại bỏ một electron π . Ngoài ra, anion **I.B₃Si₂⁻** (C_{2v}) được phân loại là ribbon phản thơm và đồng phân triplet **II.B₃Si₂⁻** là cluster ribbon triplet thơm. Về các đồng phân của B₂Si₃²⁻, cả **I.B₂Si₃²⁻** và **II.B₂Si₃²⁻** đều được cho là ribbon thơm, tuy nhiên **I.B₂Si₃²⁻** bền hơn do hình dạng của nó gần với dạng ribbon hơn.

Khi tách từng electron khỏi dianion và anion, hiện tượng tự khóa giảm đi, cho thấy sự thay đổi dần dần về đặc tính thơm của chúng. Lúc này, các đồng phân trung hòa, ^R**III.B₂Si₃** (C_{2v}) hoặc ^H**I.B₂Si₃**, với 2 π và 2 σ electron, bên cạnh tính phản thơm ribbon, tính thơm kép theo Hückel làm cho chúng bền hơn về mặt nhiệt động. Tóm lại, nghiên cứu cung cấp những hiểu biết có giá trị về sự phức tạp của cấu trúc ribbon và ảnh hưởng của chúng đối với tính bền và tính thơm, làm sáng tỏ hành vi của các cluster hấp dẫn này.

3.1.4. Nhận xét

Nghiên cứu đã đạt được mục tiêu chính là xác nhận sự phù hợp của phương pháp TPSSh/6-311+G(d) để khảo sát tính bền cho các cluster B-Si. Tuy nhiên, phiên bản B3LYP nên được sử dụng để mô phỏng quang phổ quang điện tử hoặc tần số dao động điều hòa vì cho kết quả gần với thực nghiệm hơn.

Mô hình thơm ribbon phân loại các đồng phân thành các phân lớp con, chẳng hạn như ribbon thơm, ribbon bán thơm, ribbon phản thơm và ribbon triplet thơm, dựa trên cấu hình điện tử của chúng. Các chất đồng phân **II.B₃Si₂³⁻**, **I.B₂Si₃²⁻** và **II.B₂Si₃²⁻** được xác định là ribbon

thơm, trong khi $\text{I.B}_3\text{Si}_2^{2-}$, $\text{I.B}_2\text{Si}_3^-$ và $\text{II.B}_2\text{Si}_3^-$ được coi là ribbon bán thơm. Đặc tính ribbon phản thơm được gán cho $\text{I.B}_3\text{Si}_2^-$ (C_{2v}) và $\text{III.B}_2\text{Si}_3$ (C_{2v}) và chúng bị biến dạng thành đối xứng thấp hơn (C_2). $\text{I.B}_2\text{Si}_3$ thể hiện tính ribbon phản thơm nhưng cũng thể hiện các đặc tính thơm π rõ rệt hơn dựa trên quy tắc Hückel. Những thay đổi cấu trúc do thêm hoặc loại bỏ các electron trong cả hai cấu trúc ribbon và Hückel dẫn đến những thay đổi tương ứng về mức độ thơm của chúng.

Sự cạnh tranh giữa ảnh hưởng của mô hình Hückel và mô hình ribbon đối với các chất đồng phân có thể được tóm tắt trong Hình 3.6.

3.2. Tính thơm đĩa tròn cho dạng giả phẳng của $\text{B}_{70}^{0/2-}$

3.2.1. Đặt vấn đề

Trong nghiên cứu này, thuật toán tô pô nhảy cóc được áp dụng để khảo sát sự hình thành cấu trúc giả phẳng B_{70} (**QP.1**) từ B_{16} . Nghiên cứu nhằm mục đích giải thích tính bền của các cluster dựa trên hình dạng hình học của chúng và thiết lập một quy tắc đếm electron chung bao gồm cả quy tắc Hückel và Barid.

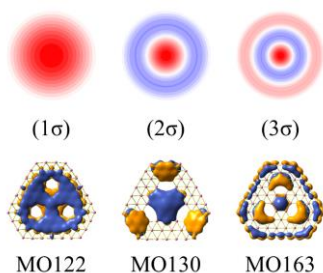
3.2.2. Cluster giả phẳng $\text{B}_{70}^{0/2-}$

Trong nghiên cứu này, đồng phân **QP.1** giả phẳng của B_{70} , bắt nguồn từ thuật toán tô pô nhảy cóc được áp dụng từ B_{16} , cho thấy ở trạng thái triplet là bền nhất trong các đồng phân dạng phẳng ở trạng thái trung hòa và trạng thái singlet có tiềm năng có độ bền cao dưới dạng dianion. Năng lượng ion hóa thấp của nó ($\text{IE}_v = 5,3 \text{ eV}$) và ái lực hai electron lớn ($\text{TEA}_v \approx 5,6 \text{ eV}$) cho thấy tính bền nhiệt động cao của **QP.1** ở trạng thái dianion. Nghiên cứu nêu bật các thuộc tính độc đáo của **QP.1** và tiềm năng phát hiện bởi thực nghiệm thông qua

các trạng thái anion và dianion bằng phương pháp quang phổ quang điện tử (PES).

3.2.3. Mô hình đĩa tròn và quy tắc đếm electron

Các π -electron của B_{70}^{2-} sắp xếp theo phổ các mức trong mô hình đĩa tròn (DM). Quy tắc DM ($4N + 2M$) cho dianion này, với 50 electron π , thỏa mãn $N = 11$ và $M = 3$. MO122, MO130 và MO163 tương ứng với các mức 1σ , 2σ và 3σ (Hình 3.17). **QP.1** dianion thể hiện đặc tính thơm đĩa tròn của electron π , được biểu thị bằng các dòng điện cảm ứng từ diatropic (dòng mũi tên theo chiều kim đồng hồ) trên vòng ngoài. Điều thú vị là cả trạng thái dianion singlet và trung hòa triplet của **QP.1** đều thể hiện tính thơm và số lượng



Hình 3.17. Sự tương ứng giữa các π -MO của B_{70}^{2-} với các mức năng lượng không suy biến của mô hình độ thơm của đĩa.

electron của nó tương ứng tuân theo quy tắc ($4N + 2M$) và ($4N + 2M - 2$). Khi cấu trúc trở nên nhỏ hơn, các quy tắc lần lượt trở lại quy tắc Hückel ($4N + 2$) và Baird ($4N$).

3.2.4. Nhận xét

Trạng thái trung hòa triplet của **QP.1** là đồng phân bền nhất trong số các đồng phân dạng phẳng hoặc giả phẳng của B_{70} , trong khi trạng thái dianion singlet của **QP.1** có độ bền nhiệt động cao và do đó có khả năng được xác định từ phổ quang điện tử. Quy tắc đếm electron ($4N + 2M - 2$) phù hợp với trạng thái trung hòa triplet B_{70} , trong khi

quy tắc $(4N + 2M)$ giải thích tính bền của dianion singlet B_{70}^{2-} . Các quy tắc đếm electron $(4N + 2M)$ và $(4N + 2M - 2)$ là các quy tắc đếm electron chung cho các cấu trúc giống như đĩa tương ứng ở trạng thái singlet và triplet. Các quy tắc này trở lại quy tắc Hückel và Baird khi phân tử có kích thước đủ nhỏ.

3.3. Cluster hỗn hợp lithium boron $B_{12}Li_n$ với $n = 1-14$: mô hình đĩa-nón hỗn hợp cho cluster $B_{12}Li_4$

3.3.1. Đặt vấn đề

Nghiên cứu về các nguồn năng lượng xanh, đặc biệt là năng lượng hydro, rất quan trọng trong việc giải quyết vấn đề nóng lên toàn cầu và phát triển bền vững. Lưu trữ hydro an toàn vẫn là một hướng nghiên cứu trọng tâm. Khả năng lưu trữ hydro cao là rất quan trọng, đòi hỏi vật liệu có nhiều tâm hấp phụ hydro và cường độ hấp phụ mạnh. Nghiên cứu này khảo sát các cluster hỗn hợp Li-B, cụ thể là cluster $B_{12}Li_n$, để xác định các ứng cử viên đầy triển vọng cho vật liệu lưu trữ hydro. Cấu trúc $B_{12}Li_8$ và $B_{12}Li_4$ cho thấy tính bền nhiệt động cao đặc biệt. Luận án nhấn mạnh vào việc giải thích tính bền của cluster $B_{12}Li_4$ dạng hình nón bằng mô hình đĩa-nón hỗn hợp.

3.3.2. Khảo sát $B_{12}Li_n$ với $n = 0 - 14$

Nghiên cứu khảo sát tính ổn định của các cụm $B_{12}Li_n$ với $n = 0 - 14$. Nhiều đồng phân $B_{12}Li_n$ cho thấy các mức năng lượng tương tự nhau. $B_{12}Li_8$ (**8A**) thể hiện tính bền đặc biệt và hình dạng độc đáo, khiến nó trở thành ứng cử viên đầy triển vọng cho vật liệu lưu trữ hydro. Các phát hiện nêu bật tính bền nhiệt động cao của $B_{12}Li_4$.

3.3.3. Tính bền tương đối của các cluster

Nghiên cứu phân tích tính bền tương đối của các cluster $B_{12}Li_n$ ($n = 0 - 14$) đối với năng lượng liên kết trên mỗi nguyên tử (E_b), năng

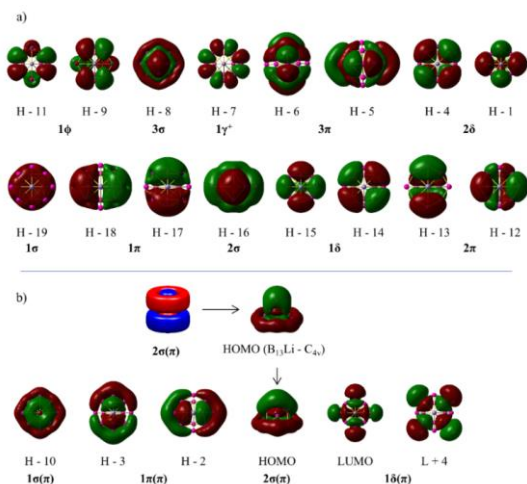
lượng phân ly (ΔE) và chênh lệch năng lượng bậc hai ($\Delta_2 E$). E_b giảm khi tăng n do liên kết B-Li yếu hơn. Để giải thích điều này, tổng số bậc liên kết (SBO) và điện tích nguyên tử (NAC) được đánh giá và mức trung bình của tổng số bậc liên kết (ASBO) được đề xuất làm thước đo khả năng phản ứng. Các giá trị ASBO tương quan với việc giảm E_b , cho thấy khả năng phản ứng cao hơn đối với các cụm có giá trị ASBO thấp hơn. Các biểu đồ độ rộng HOMO – LUMO (HLG), ΔE và $\Delta_2 E$ tuân theo một xu hướng tương tự, với $B_{12}Li_4$ thể hiện đỉnh nổi bật so với $B_{12}Li_2$ và $B_{12}Li_6$. Các cụm có $n = 11 - 14$ thể hiện độ bão hòa và có xu hướng tiến tới tính chất kim loại. Một số nguyên tử Li trong các cấu trúc này có tương tác cộng hóa trị hơn là lực hút ion.

3.3.4. Liên kết hóa học

Trong các cluster $B_{12}Li_n$ ($n = 0 - 14$), cấu trúc **14C-T_h** có số lượng electron hoàn hảo nhưng cấu hình electron lại không đầy đủ. Sự biến dạng của đồng phân **14C-T_h** sau khi loại bỏ 6 nguyên tử Li tạo thành hình thành **8A**, một cấu trúc giống như fullerene với mô típ liên kết nguyên tử 4-B độc đáo cho các nguyên tử Li. HOMO của **8A** là một MO liên kết mạnh, tăng cường tính bền nhiệt động của nó. Bản đồ ELF xác nhận liên kết cộng hóa trị trong **8A** và nó cho thấy tiềm năng thu giữ phân tử hydro tại các tâm Li. Với năng lượng thấp đáng kể so với các đồng phân khác, **8A** thể hiện khả năng lưu trữ hydro đầy hứa hẹn, hấp thụ tới 40 phân tử H_2 (~30% mật độ trọng lượng).

3.3.5. Một mô hình đĩa-nón hỗn hợp

Đồng phân hình nón **4A** của $B_{12}Li_4$ được nghiên cứu trong sự so sánh với $B_{13}Li$. **4A** có cấu trúc hình nón và khác với hình cầu **4C**.



Hình 3.28. Các MO hóa trị và LUMO của cụm $B_{13}Li$ được chỉ định trong mô hình đĩa tròn. H là viết tắt của HOMO và L là viết tắt của LUMO.

Phân tích bằng mô hình đĩa tròn cho thấy hình dạng MO của **4A** tương tự như của $B_{13}Li$. HOMO của **4A** giống với $2\sigma(\pi)$ -orbital của $B_{13}Li$. Cả $B_{13}Li$ và **4A** đều thể hiện dòng điện cảm ứng từ diatropic, cho thấy tính thơm mạnh của chúng.

Cấu hình điện tử của các cấu trúc này được thảo luận dựa trên mô hình đĩa và hình nón, đề xuất mô hình đĩa-nón hỗn hợp (Hình 3.28). Góc đỉnh nhỏ hơn trong hình nón dẫn đến sự xuất hiện sớm hơn của các MO có số lượng tử xuyên tâm lớn và quay nhỏ. Các cấu trúc được đặc trưng bởi tính thơm kép.

3.3.6. Nhận xét

Đồng phân **8A** ($B_{12}Li_8$) thể hiện tính bền nhiệt động cao và đóng vai trò là một ứng cử viên tuyệt vời để tổng hợp do năng lượng thấp so với các đồng phân khác. Sự sắp xếp của các nguyên tử Li xung quanh cấu trúc B_{12} tạo ra một môi trường tối ưu cho sự hấp phụ hydro, dẫn đến khả năng lưu trữ hydro tối đa vượt trội lên đến 30% mật độ trọng lượng. Từ các cluster $B_{12}Li_4$ và $B_{13}Li$, một mô hình vỏ electron đĩa-nón hỗn hợp cho loại cấu trúc này đã được đề xuất. Ngoài ra, tính bền nhiệt động vượt trội và tính thơm kép của $B_{12}Li_4$ được cho là do thỏa mãn mô hình đĩa-nón hỗn hợp.

3.4. $B_{14}FeLi_2$ và mô hình hình trụ rỗng

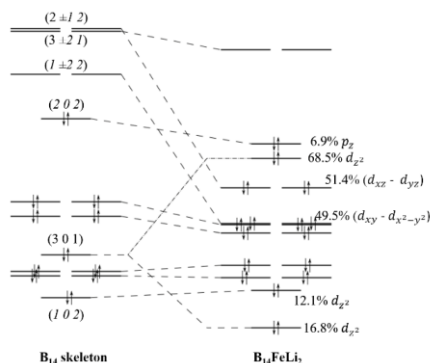
3.4.1. Đặt vấn đề

Năm 2014, Tâm và các đồng nghiệp đã báo cáo về cluster $B_{14}Fe$ bền ở trạng thái triplet, với các nguyên tử Fe nằm ở tâm của khung B_{14} . Việc bổ sung hai nguyên tử Li làm mất từ tính của Fe mà không ảnh hưởng đến tính bền của khung B_{14} . Mô hình hình trụ rỗng góp phần làm sáng tỏ tính bền của $B_{14}FeLi_2$, đây là khía cạnh chính của luận án này.

3.4.2. Tính bền của $B_{14}FeLi_2$ và tiềm năng ứng dụng

Kết quả tính toán TPSSh/def2-TZVP + ZPE cho thấy trạng thái cơ bản của $B_{14}FeLi_2$ là cấu trúc dạng con quay có spin thấp với đối xứng D_{7d} , bao gồm hai vòng B_7 bao quanh nguyên tử Fe có đầu nối với các nguyên tử Li. Việc bổ sung các nguyên tử Li ảnh hưởng không đáng kể đến khoảng cách giữa các vòng. Cấu trúc dạng con quay có độ rộng HOMO-LUMO là 2,1 eV, cao hơn so với $B_{14}Fe$. Sự tương tác giữa bộ khung B_{14} và bộ ba Li-Fe-Li thẳng hàng dẫn đến sự hình thành của Li-(Fe@ B_{14})-Li dạng con quay.

Theo mô hình hình trụ rỗng, orbital (2 0 2) góp phần tạo nên tính bền nhiệt động cao của cấu trúc (Hình 3.33). Chèn Fe làm tăng độ dài liên kết B-B, làm suy yếu tất cả các liên kết B-B. Phân tích ACID cho thấy $B_{14}FeLi_2$ có tính thơm. Do tính đối xứng cao, sự dịch chuyển electron trong $B_{14}FeLi_2$ bị cấm đối với ánh sáng khả kiến nhưng được phép đối với ánh sáng cực tím. Nghiên cứu đã giới thiệu hai phương pháp để tạo ra dây nano dựa trên boron sử dụng $B_{14}FeLi_2$



Hình 3.33. Sự hình thành các MO của $B_{14}FeLi_2$ từ các MO của khung B_{14} và sự đóng góp từ d -AO của nguyên tử Fe. Một số MO của khung B_{14} được chỉ định bởi mô hình hình trụ rỗng.

làm đơn vị liên kết, một phương pháp sử dụng các trình tự liên kết Li và một phương pháp sử dụng trình tự liên kết Mg. Các dây nano dựa trên các trình tự liên kết Mg, khi được kéo dài đến vô hạn, được ngoại suy để có đặc tính kim loại với độ rộng vùng cấm $\sim 0,8$ eV.

3.4.3. Nhận xét

Cluster $B_{14}FeLi_2$ được phát hiện có dạng con quay ở trạng thái singlet, làm cho nó có độ bền nhiệt động cao. Việc đưa nguyên tử Fe vào B_{14} đã mở rộng các liên kết B-B ngoại vi và làm suy yếu tất cả

các liên kết B-B. Theo mô hình hình trụ rỗng, orbital (2 0 2) góp phần tạo nên tính bền nhiệt động cao của $B_{14}FeLi_2$.

Cấu trúc hình học có tính đối xứng cao của $B_{14}FeLi_2$ dẫn đến sự chuyển đổi điện tử bị cấm đối với ánh sáng khả kiến nhưng lại hấp thụ ánh sáng tia cực tím. Nghiên cứu đã giới thiệu hai phương pháp để tạo ra dây nano dựa trên boron sử dụng $B_{14}FeLi_2$ làm đơn vị liên kết, một phương pháp sử dụng các trình tự liên kết Li và một phương pháp sử dụng trình tự liên kết Mg. Các dây nano dựa trên các trình tự liên kết Mg, khi được kéo dài đến vô hạn, được ngoại suy để có đặc tính kim loại với độ rộng vùng cấm $\sim 0,8$ eV.

Chương 4. KẾT LUẬN CHUNG VÀ ĐỊNH HƯỚNG

4.1. Kết luận chung

Trong nghiên cứu lý thuyết này, các tính toán hóa học lượng tử đã được thực hiện để xác định dạng hình học, cấu hình electron và liên kết hóa học của một số cluster boron tinh khiết và boron pha tạp mới với các tạp chất khác nhau. Trong nghiên cứu tiền sử này một số kết quả quan trọng đã đạt được. Các kết quả thu được cho các hệ cụ thể đã được báo cáo trong Chương 3, nhưng để có cái nhìn tổng quan, chúng sẽ được tóm tắt ngắn gọn sau đây. Quan trọng hơn, các mô hình tính thơm khác nhau đã được đề xuất và áp dụng cho các hệ này, tùy thuộc vào hình dạng của từng cấu trúc để giải thích cho tính bền định nhiệt động của nó. Các kết quả đạt được từ các nghiên cứu này bao gồm:

i) Về mặt phương pháp luận, hàm TPSSh có độ tin cậy cao để tối ưu hóa cấu trúc hình học của các cluster chứa các nguyên tử B, như đã được chứng minh trong các tính toán hiệu chuẩn liên quan đến các

cluster bao gồm B và Si hoặc Li. Khi xác minh với các giá trị thực nghiệm liên quan đến VDE hoặc tần số dao động điều hòa, hàm B3LYP cho kết quả phù hợp hơn cho các cluster này.

ii) Mô hình ribbon: nghiên cứu về $B_2Si_3^q$ với điện tích q từ -2 đến 2 và $B_3Si_2^p$ với điện tích p từ -3 đến 1 đã làm rõ sự khác biệt giữa quy tắc Hückel và mô hình ribbon và chỉ ra cách cả hai mô hình có thể được sử dụng để giải thích tính bền của các cluster này. Mô hình ribbon có thể được phân loại thành ribbon thơm, ribbon bán thơm, ribbon phản thơm và ribbon triplet thơm khi cấu hình electron của chúng tương ứng là $[\dots\pi^{2(n+1)}\sigma^{2n}]$, $[\dots\pi^{2n+1}\sigma^{2n}]$, $[\dots\pi^{2n}\sigma^{2n}]$ và $[\dots\pi^{2n+1}\sigma^{2n-1}]$. Để đảm bảo một cấu trúc được phân loại thành dạng ribbon, cần phải tìm thấy hiện tượng tự khóa trong cấu trúc đó. Một sự phân bố xen kẽ giữa các electron π và σ bất định xú tạo nên tính thơm cho các cấu trúc dạng ribbon này.

iii) Mô hình đĩa tròn: nghiên cứu đã khảo sát lại cấu trúc bền của B_{70} và cho thấy cấu trúc giả phẳng **QP.1** ở trạng thái triplet bền nhất trong các đồng phân phẳng hoặc giả phẳng. Sự tồn tại của cấu trúc **QP.1** phù hợp với các cấu trúc được tạo ra từ thuật toán tô pô nhảy cóc. Ở trạng thái dianion B_{70}^{2-} , dạng **QP.1** trở nên bền khi hai electron được thêm vào cấu trúc để lấp đầy hai mức SOMO lớp vỏ mở của trạng thái trung tính. Các bản đồ vòng điện cảm ứng từ cho **QP.1** ở trạng thái dianionic triplet và trung hòa singlet đều biểu thị tính thơm. Các quy tắc đếm điện tử tổng quát $(4N + 2M)$ và $(4N + 2M - 2)$ được đề xuất cho mô hình đĩa. Các mô hình này trở lại mô hình Hückel hoặc Baird khi kích thước phân tử giảm xuống sao cho còn một mức năng lượng không suy biến.

iv) Mô hình đĩa-nón: mô hình đĩa-nón được đề xuất thông qua nghiên cứu tính bền của các cấu trúc $B_{13}Li$ và $B_{12}Li_4$ dạng nón. Với

cấu hình electron $[1\sigma^2 1\pi^4 2\sigma^2 1\delta^4 2\pi^4 1\phi^4 3\sigma^2 1\gamma^2 3\pi^4 2\delta^4]$ của các electron σ và $[1\sigma^2 1\pi^4 2\sigma^2]$ của các electron π , cả $B_{13}Li$ và $B_{12}Li_4$ đều các cluster có tính thơm kép. Khảo sát một cách có hệ thống về pha tạp lithium vào B_{12} cho thấy $B_{12}Li_8$ là một cluster đầy hứa hẹn để đóng vai trò là vật liệu để lưu trữ H_2 , với tỷ lệ trọng lượng của hydro lên tới 30% trọng lượng và năng lượng tương tác từ H_2 đầu tiên đến H_2 thứ 40 trong khoảng 0,15 đến 0,08 eV, nằm trong khoảng năng lượng cao hơn năng lượng hấp phụ vật lý nhưng thấp hơn năng lượng hấp phụ hóa học.

v) Mô hình hình trụ rỗng: cluster $B_{14}FeLi_2$ dạng con quay là một cấu trúc bền, không hấp thụ ánh sáng khả kiến và có khả năng kéo dài thành các dây nano. Khi được mở rộng, chúng trở thành chất dẫn điện khi độ rộng vùng cấm được ngoại suy đến khoảng 0,8 eV. Vì vậy, $B_{14}FeLi_2$ được xem là vật liệu có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực quang điện. Để giải thích cho tính bền của cấu trúc này, mô hình HCM có thể được sử dụng để làm sáng tỏ sự hình thành các MO của nó thông qua sự lai hóa giữa các MO của khung B_{14} và AO của Fe. HOMO của $B_{14}FeLi_2$ được đặc trưng bởi (2 0 2)-orbital của HCM, là một trong những nguyên nhân cơ bản mang lại tính bền nhiệt động cao của cấu trúc.

Nhìn chung, đóng góp quan trọng của luận án tiến sĩ này là đã đưa ra được một số mô hình mới giải thích tính thơm, vẫn là một khái niệm cơ bản trong hóa học hiện đại. Các mô hình mới và các quy tắc đếm electron đã được rút ra thông qua một cách xử lý toán học nghiêm ngặt liên quan đến các nghiệm của phương trình sóng được điều chỉnh cho từng loại hình học. Cho đến nay, các mô hình này đã được chứng minh thông qua việc ứng dụng thành công cho các loại hình học khác nhau của các cluster khác nhau. Hơn nữa, tính

thơm được xác định theo quy tắc đếm electron cổ điển chính là trường hợp đơn giản nhất trong các mô hình này.

4.2. Định hướng tương lai

Các mô hình thơm, bao gồm các mô hình ribbon, đĩa tròn và hình trụ rỗng, đã được công nhận trên các tạp chí uy tín và ngày càng trở nên phổ biến trong cộng đồng khoa học cluster, nhưng các mô hình này cần được áp dụng cho nhiều cluster hơn để nhanh chóng đạt được tính phổ quát của chúng. Các mô hình tính thơm khác nhau như độ thơm hình cầu và mô hình jellium nên được xem xét cho từng cấu trúc. Mục tiêu là làm cho các mô hình này có thể tiếp cận được với các nhà hóa học để hiểu rõ hơn về hợp chất và vật liệu. Nghiên cứu trong tương lai của tác giả liên quan đến việc khảo sát cluster boron và các cluster nguyên tố khác, tìm hiểu hình dạng, liên kết của chúng và vai trò của tính thơm trong sự bền nhiệt động lực. Các nghiên cứu khám phá các ứng dụng tiềm năng như hấp phụ hydro, xúc tác và vận chuyển thuốc, ... hứa hẹn một tương lai tươi sáng cho các cluster nguyên tử.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

- 1) Boron Silicon $B_2Si_3^q$ and $B_3Si_2^p$ Clusters: The Smallest Aromatic Ribbons. **Long Van Duong**, Nguyen Ngoc Tri, Nguyen Phi Hung, and Minh Tho Nguyen, *J. Phys. Chem. A*, vol. 126, no. 20, pp. 3101–3109, May 2022.
- 2) A topological path to the formation of the quasi-planar B_{70} boron cluster and its dianion. Pinaki Saha, Fernando Buendia Zamudio, **Long Van Duong**, and Minh Tho Nguyen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Advance Article, 2023.
- 3) The binary boron lithium clusters $B_{12}Li_n$ with $n = 1-14$: in search for hydrogen storage materials. **Long Van Duong**, Nguyen Thanh Si, Nguyen Phi Hung, and Minh Tho Nguyen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 43, pp. 24866–24877, 2021.
- 4) The teetotum cluster Li_2FeB_{14} and its possible use for constructing boron nanowires. Ehsan Shakerzadeh, **Long Van Duong**, My Phuong Pham-Ho, Elham Tahmasebi, and Minh Tho Nguyen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 26, pp. 15013–15021, 2020.

List of conferences

Poster presentation in:

The Asia Pacific Association of Theoretical and Computational Chemistry (APATCC-10) at the International Centre for Interdisciplinary Science and Education (ICISE), Quy Nhon – Vietnam, February 19th – 23rd, 2023.