



Tạp chí

NGHIÊN CỨU KHOA HỌC

ĐẠI HỌC SAO ĐỎ

SCIENTIFIC JOURNAL - SAO DO UNIVERSITY

ISSN 1859-4190

Số 1 (72) 2021

TẠP CHÍ NGHIÊN CỨU KHOA HỌC

ISSN 1859-4190

ĐẠI HỌC SAO ĐỎ

Trường Đại học Sao Đỏ.

Số 24, Thái Học 2, phường Sao Đỏ, thành phố Chí Linh, tỉnh Hải Dương.

Điện thoại: (0220) 3587213, Fax: (0220) 3882 921, Hotline: 0912 107858/0936 847980.

Website: <http://tapchikicn.saodo.edu.vn/>Email: tapchikicn@saodo.edu.vn.

Giấy phép xuất bản số: 1003/GP-BTTTT, ngày 06/7/2011 và Giấy phép sửa đổi, bổ sung số: 293/GP-BTTTT

ngày 03/06/2016 của Bộ Thông tin và Truyền thông.

Mã chuẩn quốc tế số: 477/TTKHCN-ISSN, ngày 21/7/2011 của Cục Thông tin Khoa học và Công nghệ Quốc gia.

In 2.000 bản, khổ 21 x 29,7cm, tại Công ty TNHH In Trẻ Xanh, cấp ngày 17/02/2011.



BỘ CÔNG THƯƠNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SAO ĐỎ

Địa chỉ:

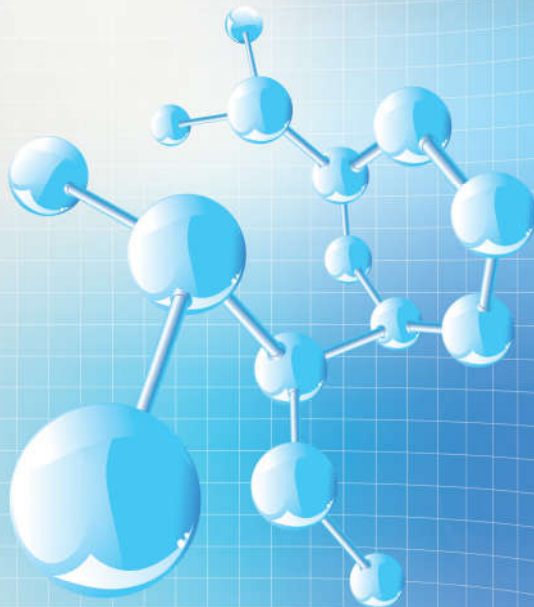
- Số 1: Số 24, Thái Học 2, phường Sao Đỏ, thành phố Chí Linh, tỉnh Hải Dương.

- Số 2: Số 72, đường Nguyễn Thái Học/Quốc lộ 37, phường Thái Học, thành phố Chí Linh, tỉnh Hải Dương.

- Điện thoại: (0220) 3882 269 Fax: (0220) 3882 921 Website: <http://saodo.edu.vn> Email: info@saodo.edu.vn

ISSN 1859-4190

Số 1 (72)
2021



Số 1 (72)
2021

ISSN 1859-4190

Tổng Biên tập

- TS. Đỗ Văn Đình
- Phó Tổng biên tập**
- TS. Nguyễn Thị Kim Nguyễn
- Thư ký Tòa soạn**
- TS. Ngô Hữu Mạnh

Hội đồng Biên tập

- NGND.TS. Đinh Văn Nhung - Chủ tịch Hội đồng
- GS.TS. Phạm Thị Ngọc Yến
- PGS.TSKH. Trần Hoài Linh
- PGS.TS. Nguyễn Quốc Cường
- GS.TS. Nguyễn Văn Liên
- GS.TSKH. Thân Ngọc Hoàn
- GS.TSKH. Bành Tiến Long
- GS.TS. Trần Văn Địch
- GS.TS. Phạm Minh Tuấn
- PGS.TS. Lê Văn Học
- PGS.TS. Nguyễn Đoàn Ý
- GS.TS. Đinh Văn Sơn
- PGS.TS. Trần Thị Hà
- PGS.TS. Trương Thị Thủy
- TS. Vũ Quang Thập
- PGS.TS. Nguyễn Thị Bất
- GS.TS. Đỗ Quang Khang
- TS. Bùi Văn Ngọc
- PGS.TS. Ngô Sỹ Lương
- PGS.TS. Khuất Văn Ninh
- GS.TSKH. Phạm Hoàng Hải
- PGS.TS. Nguyễn Văn Độ
- PGS.TS. Đoàn Ngọc Hải
- PGS.TS. Nguyễn Ngọc Hà

Ban Biên tập

- ThS. Đoàn Thị Thu Hằng - Trưởng ban
- ThS. Đào Thị Vân

Editor-in-Chief

- Dr. Do Van Dinh
- Vice Editor-in-Chief**
- Dr. Nguyen Thi Kim Nguyen
- Office Secretary**
- Dr. Ngo Huu Manh

Editorial Board

- People's Teacher, Dr. Dinh Van Nhung - Chairman
- Prof.Dr. Phạm Thị Ngọc Yến
- Assoc.Prof.Dr.Sc. Trần Hoài Linh
- Assoc.Prof.Dr. Nguyễn Quốc Cường
- Assoc.Prof.Dr. Nguyễn Văn Liên
- Prof.Dr.Sc. Bành Tiến Long
- Prof.Dr. Trần Văn Địch
- Prof.Dr. Phạm Minh Tuấn
- Assoc.Prof.Dr. Lê Văn Học
- Assoc.Prof.Dr. Nguyễn Đoàn Ý
- Assoc.Prof.Dr. Đinh Văn Sơn
- Assoc.Prof.Dr. Trần Thị Hà
- Assoc.Prof.Dr. Trương Thị Thủy
- Dr. Vũ Quang Thập
- Assoc.Prof.Dr. Nguyễn Thị Bất
- Prof.Dr. Đỗ Quang Khang
- Dr. Bùi Văn Ngọc
- Assoc.Prof.Dr. Ngô Sỹ Lương
- Assoc.Prof.Dr. Khuất Văn Ninh
- Prof.Dr.Sc. Phạm Hoàng Hải
- Assoc.Prof.Dr. Nguyễn Văn Độ
- Assoc.Prof.Dr. Đoàn Ngọc Hải
- Assoc.Prof.Dr. Nguyễn Ngọc Hà

Editorial

- MSc. Đoàn Thị Thu Hằng - Head
- MSc. Đào Thị Vân

Tạp chí Nghiên cứu khoa học, Trường Đại học Sao Đỏ (ISSN 1859-4190), thường xuyên công bố kết quả, công trình nghiên cứu khoa học và công nghệ của các nhà khoa học, cán bộ, giảng viên, nghiên cứu sinh, học viên cao học, sinh viên ở trong và ngoài nước.

1. Tạp chí xuất bản 01 số/quý bằng hai ngôn ngữ tiếng Việt và tiếng Anh. Tạp chí nhận đăng các bài báo khoa học thuộc các lĩnh vực: Điện - Điện tử - Tự động hóa; Cơ khí - Động lực; Kinh tế; Triết học - Xã hội học - Chính trị học; Các lĩnh vực khác gồm: Công nghệ thông tin; Hóa học - Công nghệ thực phẩm; Ngôn ngữ học; Toán học; Vật lý; Văn hóa - Nghệ thuật - Thể dục thể thao...
2. Bài nhận đăng là những công trình nghiên cứu khoa học chưa công bố trong bất kỳ ấn phẩm khoa học nào.
3. Tòa soạn chỉ nhận bài báo gửi online trên website <http://tapchikhcn.saodo.edu.vn>. Bài báo gửi về toà soạn dưới dạng file điện tử (*.doc *.docx và *.pdf); cuối bài báo, tác giả ghi rõ thông tin địa chỉ liên hệ, số điện thoại, email và cập nhật thông tin trên website. Bài báo phải được trình bày đúng định dạng, rõ ràng; Trường hợp bài báo phải chỉnh sửa theo thể lệ hoặc theo yêu cầu của Phần biên thì tác giả sẽ cập nhật trên website. Người phân biệt sẽ do toà soạn mời. Toà soạn không gửi lại bài nếu không được đăng.
4. Các công trình thuộc đề tài nghiên cứu có Cơ quan quản lý cần kèm theo giấy phép cho công bố của cơ quan (Tên đề tài, mã số, tên chủ nhiệm đề tài, cấp quản lý,...).
5. Tên bài báo trình bày bằng hai ngôn ngữ (tiếng Việt và tiếng Anh), font Arial, cỡ chữ 14, in đậm, căn giữa.
6. Tên tác giả (không ghi học hàm, học vị), font Arial, cỡ chữ 10, in đậm, căn lề phải; cơ quan công tác của các tác giả, font Arial, cỡ chữ 9, in nghiêng, căn lề phải.
7. Chữ "Tóm tắt" in đậm, font Arial, cỡ chữ 10; Nội dung tóm tắt của bài báo không quá 10 dòng, trình bày bằng hai ngôn ngữ (tiếng Việt và tiếng Anh), font Arial, cỡ chữ 10, in thường.
8. Chữ "Từ khóa" in đậm, nghiêng, font Arial, cỡ chữ 10; Có từ 03-05 từ khóa, font Arial, cỡ chữ 10, in nghiêng, ngăn cách nhau bởi dấu chấm phẩy, cuối cùng là dấu chấm.
9. Nội dung bài báo viết bằng tiếng Việt hoặc tiếng Anh; Nếu là bài báo viết bằng tiếng Việt: Tiêu đề tiếng Việt trước, tiếng Anh sau; Tóm tắt tiếng Việt trước, tiếng Anh sau; Từ khóa tiếng Việt trước, tiếng Anh sau; Nếu là bài báo viết bằng tiếng Anh: Tiêu đề tiếng Anh trước, tiếng Việt sau; Tóm tắt tiếng Anh trước, tiếng Việt sau; Từ khóa tiếng Anh trước, tiếng Việt sau.
10. Bài báo được đánh máy trên khổ giấy A4 (21 x 29,7cm) có độ dài không quá 8 trang, font Arial, cỡ chữ 10; giãn dòng At least 12pt, Before 3pt, After 3pt; căn lề trên 2,5cm, dưới 2,5cm, trái 3cm, phải 2cm; hình vẽ phải rõ ràng, đủ nét và được định dạng dưới dạng file ảnh (.jpg); Phương trình, công thức phải soạn thảo bằng MathType hoặc Equation; Phần nội dung bài báo được chia thành 02 cột, khoảng cách cột là 1cm; Trong trường hợp hình vẽ, hình ảnh có kích thước lớn, bảng biểu có độ rộng lớn hoặc công thức, phương trình dài thì cho phép trình bày dưới dạng 01 cột.
11. Tài liệu tham khảo được sắp xếp theo thứ tự tài liệu được trích dẫn trong bài báo.
 - Nếu là sách/luận án: Tên tác giả (năm), Tên sách/luận án/luận văn, Nhà xuất bản/Trường/Viện, lần xuất bản/tái bản.
 - Nếu là bài báo/báo cáo khoa học: Tên tác giả (năm), Tên bài báo/báo cáo, Tạp chí/Hội nghị/Hội thảo, Tập/Kỷ yếu, số, trang.
 - Nếu là trang web: Phải trích dẫn đầy đủ tên website và đường link, ngay cập nhật.
12. Định dạng mẫu bài báo tham khảo tại địa chỉ http://tapchikhcn.saodo.edu.vn/news/detail/198/format_paper
 Bài báo sau khi xuất bản sẽ được công bố trên <http://tapchikhcn.saodo.edu.vn>.

THÔNG TIN LIÊN HỆ:

Ban Biên tập Tạp chí Nghiên cứu khoa học, Trường Đại học Sao Đỏ

Phòng 203, Tầng 2, Nhà B1, Trường Đại học Sao Đỏ

Địa chỉ: Số 24 Thái Học 2, phường Sao Đỏ, thành phố Chí Linh, tỉnh Hải Dương

Điện thoại: (0220) 3587213, Fax: (0220) 3882921, Hotline: 0912 107858/0936 847980

Website: <http://tapchikhcn.saodo.edu.vn>

Email: tapchikhcn@saodo.edu.vn

Tạp chí Nghiên cứu khoa học, Trường Đại học Sao Đỏ, ISSN 1859-4190, Số 1 (72) 2021

Đề cử Tòa soạn:

Trường Đại học Sao Đỏ.

Số 24, Thái Học 2, phường Sao Đỏ, thành phố Chí Linh, tỉnh Hải Dương.

Điện thoại: (0220) 3587213, Fax: (0220) 3882 921, Hotline: 0912 107858/0936 847980.

Website: <http://tapchikhcn.saodo.edu.vn>/Email: tapchikhcn@saodo.edu.vn.

Giấy phép xuất bản số: 1003/GP-BTTTT, ngày 06/7/2011 và Giấy phép sửa đổi, bổ sung số: 293/GP-BTTTT

ngày 03/06/2016 của Bộ Thông tin và Truyền thông.

Mã chuẩn quốc tế số: 477TRKCN-ISSN, ngày 21/7/2011 của Cục Thông tin Khoa học và Công nghệ Quốc gia.

In 2.000 bản, khổ 21 x 29,7cm, tại Công ty TNHH In Tre Xanh, cấp ngày 17/02/2011.

LIÊN NGÀNH ĐIỆN - ĐIỆN TỬ - TỰ ĐỘNG HÓA

- | | | |
|--|----|--|
| Dự báo mực nước sông cao nhất, thấp nhất trong ngày sử dụng mô hình hỗn hợp | 5 | Đỗ Văn Đỉnh
Nguyễn Trọng Quỳnh
Vũ Văn Cảnh
Phạm Văn Nam |
| Thiết kế bộ điều khiển mờ cho hệ thống điều khiển vô hướng động cơ điện không đồng bộ ba pha rôto lồng sóc có tham số mômen quán tính J biến đổi | 13 | Lê Ngọc Hòa
Vũ Hồng Phong |
| Đánh giá hiệu năng chống nhiễu của bộ thu GPS sử dụng kiến trúc bộ lọc hạt điểm | 20 | Phạm Việt Hưng
Lê Thị Mai
Nguyễn Trọng Các |
| Lựa chọn sơ đồ cấp điện và luật điều khiển công suất đầu ra cho máy điện từ kháng | 25 | Phạm Công Tảo |

LIÊN NGÀNH CƠ KHÍ - ĐỘNG LỰC

- | | | |
|---|----|--|
| Tối ưu hóa chế độ cắt và độ nhám bề mặt khuôn dập khi gia công vật liệu composite nền nhựa, cốt hạt | 32 | Ngô Hữu Mạnh
Mạc Thị Nguyên
Lê Hoàng Anh
Châu Vĩnh Tiến |
| Phân tích cấu trúc và tiềm năng của hệ truyền động thủy tĩnh ứng dụng trên máy kéo lâm nghiệp | 39 | Vũ Hoa Kỳ
Trần Hải Đăng
Nguyễn Long Lâm |
| Nghiên cứu ảnh hưởng chiều cao, độ vi sai của thanh răng đến độ giãn đường may 516 trên vải denim co giãn | 44 | Nguyễn Thị Hiền
Đỗ Thị Làn
Phạm Thị Kim Phúc |
| Nghiên cứu sự ảnh hưởng của phương pháp lấy mẫu đến chất lượng của phương pháp Polynomial Chaos áp dụng cho hệ thống treo trên ô tô | 51 | Đào Đức Thụ
Lương Quý Hiệp
Phạm Văn Trọng |
| Nghiên cứu ảnh hưởng của chi số chỉ và mật độ mũi may đến độ giãn đứt, độ bền đường may 406 trên vải TC | 56 | Bùi Thị Loan
Nguyễn Thị Hồi
Đỗ Thị Tần |

NGÀNH TOÁN HỌC

Sự không tồn tại nghiệm của phương trình elliptic nửa tuyến tính suy biến 87 Nguyễn Thị Diệp Huyền

NGÀNH KINH TẾ

Bảo hiểm thất nghiệp trong phát triển kinh tế ở Việt Nam 66 Nguyễn Minh Tuấn

Ứng dụng ma trận SWOT trong phát triển du lịch làng nghề truyền thống trên địa bàn tỉnh Hải Dương 75 Vũ Thị Hương

Giảm nghèo và phát triển bền vững ở Việt Nam 83 Phạm Thị Hồng Hoa

NGÀNH NGÔN NGỮ HỌC

Nghiên cứu thực trạng kỹ năng nói tiếng Anh và đề xuất một số giải pháp nhằm nâng cao kỹ năng nói tiếng Anh của sinh viên không chuyên Trường Đại học Sao Đỏ 91 Đặng Thị Minh Phương
Trần Hoàng Yến
Tăng Thị Hồng Minh

LIÊN NGÀNH HÓA HỌC - CÔNG NGHỆ THỰC PHẨM

Nghiên cứu tính chất cấu trúc của các cluster $[Mo_6X_{14}]^-$ (X = F, Cl, Br, I) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ 99 Phạm Thị Diệp

Sử dụng *Saccharomyces cerevisiae* RV002 để lên men rượu vang từ quả sim (*Rhodomyrtus tomentosa*) 107 Bùi Văn Tú
Nguyễn Ngọc Tú

LIÊN NGÀNH TRIẾT HỌC - XÃ HỘI HỌC - CHÍNH TRỊ HỌC

Xóa đói, giảm nghèo ở Hải Dương trong thời kỳ đẩy mạnh công nghiệp hóa, hiện đại hóa hiện nay 115 Vũ Văn Đông

Vai trò của giáo dục và đào tạo đối với việc phát triển nguồn nhân lực chất lượng cao ở Việt Nam hiện nay 123 Phùng Thị Lý

TITLE FOR ELECTRICITY - ELECTRONICS - AUTOMATION

- | | | |
|---|----|--|
| The daily highest and lowest river water levels are forecasted using a hybrid model | 5 | Do Van Dinh
Nguyen Trong Quynh
Vu Van Canh
Pham Van Nam |
| Designing fuzzy controller for scalar control system of a three-phase squirrel cage induction motor with variable J môment of inertia | 13 | Le Ngoc Hoa
Vu Hong Phong |
| Performance assesment in interference supression of GPS receiver based on particle filter | 20 | Pham Viet Hung
Le Thi Mai
Nguyen Trong Cac |
| Select power supply scheme and output power control rule for the Switched Reluctance Machine | 25 | Pham Cong Tao |

TITLE FOR MECHANICAL AND DRIVING POWER ENGINEERING

- | | | |
|--|----|--|
| Optimiation on the CNC cutting parameters and surface roughness of the mould during milling process composite material of plastic base and grain cores | 32 | Ngo Huu Manh
Mac Thi Nguyen
Le Hoang Anh
Chau Vinh Tien |
| Analysis of structure and potential of application hydrostatic transmission system on forestry machine | 39 | Vu Hoa Ky
Tran Hai Dang
Nguyen Long Lam |
| Research on effects height and differential feed of the tooth bar on seam deformation 516 on stretch denim fabric | 44 | Nguyen Thi Hien
Do Thi Lan
Pham Thi Kim Phuc |
| Study on the effects of the Sampling method on quality of Polynomial Chaos method applying to automotive suspension system | 51 | Dao Duc Thu
Luong Quy Hiep
Pham Van Trong |
| Study on the effects of sewing thread count, density of stitch on the breaking elongation and seam strength 406 on TC fabric | 56 | Bui Thi Loan
Nguyen Thi Hoi
Do Thi Tan |

TITLE FOR MATHEMATICS

Non-existence of solution of degenerative semilinear elliptic equations 62 Nguyen Thi Diep Huyen

TITLE FOR ECONOMICS

Unemployment insurance for economic development in Vietnam 66 Nguyen Minh Tuan

Application of SWOT masterbon in traditional villa tourism in Hai Duong province 75 Vu Thi Huong

Poverty reduction and sustainable development in Vietnam 83 Pham Thi Hong Hoa

TITLE FOR STUDY OF LANGUAGE

A study on the current situation of English speaking skills and some proposals to improve English speaking skills of non-English major students at Sao Do University 91 Dang Thi Minh Phuong
Tran Hoang Yen
Tang Thi Hong Minh

TITLE FOR CHEMISTRY AND FOOD TECHNOLOGY

Study of structural properties of clusters $[Mo_6X_{14}]$ (X = F, Cl, Br) by the density functional method 99 Pham Thi Diep

Application of *Saccharomyces cerevisiae* RV002 in wine fermentation from Sim fruit (*Rhodomyrtus tomentosa*) 107 Bui Van Tu
Nguyen Ngoc Tu

TITLE FOR PHILOSOPHY - SOCIOLOGY - POLITICAL SCIENCE

Hunger eradication and poverty reduction in Hai Duong in the period of accelerating industrialization and modernization nowadays 115 Vu Van Dong

The role of education and training with the development of high-quality human resources in Vietnam today 123 Phung Thi Ly

Nghiên cứu tính chất cấu trúc của các cluster $[Mo_6X_{14}]$ (X = F, Cl, Br, I) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ

Study of structural properties of clusters $[Mo_6X_{14}]$ (X = F, Cl, Br) by the density functional method

Phạm Thị Điệp

Email: phamdiepdhsd@gmail.com

Trường Đại học Sao Đỏ

Ngày nhận bài: 01/02/2021

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 24/3/2021

Ngày chấp nhận đăng: 31/3/2021

Tóm tắt

Tính chất cấu trúc của cluster Mo_6X_{14} (X = F, Cl, Br, I) ở 23 EM đã được nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ ở mức độ lý thuyết PBE/TZ2P. Kết quả nghiên cứu cho thấy dạng đối xứng nhóm điểm bền vững của cluster Mo_6F_{14} và Mo_6I_{14} là D_{4h} , trong khi của cluster Mo_6Cl_{14} và Mo_6Br_{14} lại bền ở dạng đối xứng nhóm điểm C_{2v} . Sự biến dạng của nhân kim loại trong các cluster đã được chứng minh giảm dần khi đi từ flo đến iốt. Việc xem xét đến ảnh hưởng tương quan trong sự gần đúng ZORA và tương tác spin - orbit trong tính toán ít ảnh hưởng đến tính chất cấu trúc hình học của các cluster.

Từ khóa: DFT; cluster; đối xứng; khoảng cách; cấu trúc.

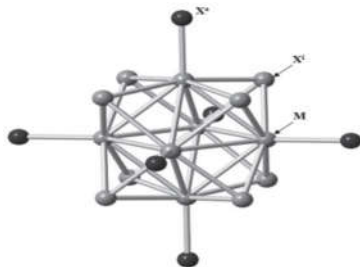
Abstract

The structural properties of the cluster Mo_6X_{14} (X = F, Cl, Br, I) at 23 metal electrons were studied by the density functional method at the theoretical level PBE/TZ2P. The research results show that clusters Mo_6F_{14} and Mo_6I_{14} at D_{4h} point group symmetry are the most stable, while Mo_6Cl_{14} and Mo_6Br_{14} clusters are the most stable at C_{2v} point group symmetry. The deformation of metal nuclei of clusters has been shown to decrease gradually when going from fluorine to iodine. The considering the relative effect in the ZORA approximation and the spin-orbit coupling in the computation does not affect the geometrical structure properties of the clusters much.

Keywords: DFT; cluster; symmetry; distance; structure.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hóa học cluster của các kim loại reni, vonfam và molipden ở dạng Mo_6X_{14} (Hình 1) gồm một cụm kim loại bát diện M_6 (màu vàng) được bao quanh bởi 8 phối tử mặt X^i (màu xanh lá cây), các phối tử này cắt các mặt của khối bát diện M_6 và 6 phối tử X^a (màu xanh lam) được gọi là phối tử đỉnh nằm ở vị trí các đỉnh của các trục bát diện.



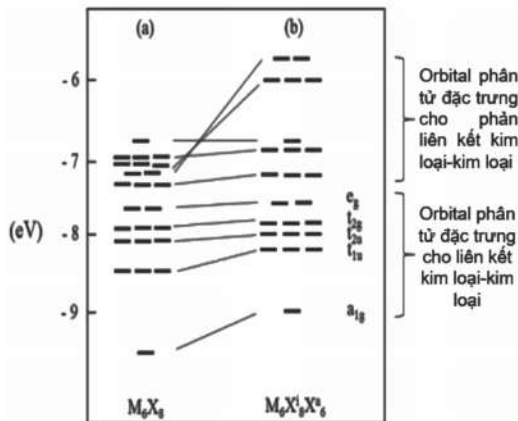
Hình 1. Biểu diễn cấu trúc của cluster

Người phản biện: 1. PGS.TS. Nguyễn Ngọc Hà
2. PGS.TS. Trần Thanh Huệ

Những tính toán orbital phân tử (MO) đầu tiên được thực hiện bởi Cotton và Haas [1] năm 1964, bởi Mattheiss và Fong năm 1977 [2] và bởi T. Hughbanks và R. Hoffmann năm 1983 [3] đã chứng minh rằng đồ thị MO của những cluster này được đặc trưng bởi sự thể hiện của 24 mức năng lượng mà người ta có thể chia thành 2 nhóm của 12 MO khác nhau. 12 MO có mức năng lượng thấp hơn nằm ngay ở phía trên những orbital kim loại-phối tử và có tính đối xứng a_{1g} , t_{1u} , t_{2u} , t_{2g} , e_g đặc trưng chính cho liên kết kim loại - kim loại và một phần phản liên kết kim loại - phối tử (Hình 2). Nhóm thứ 2 gồm 12 MO có mức năng lượng cao hơn đặc trưng cho phản liên kết kim loại - kim loại.

Việc nghiên cứu tính chất quang học của các cluster bát diện của molipden, vonfam và reni dưới dạng $[Mo_6X_8^iL_6^a]^{2-}$, $[W_6X_8^iL_6^a]^{2-}$ và $[Re_6Q_8^iL_6^a]^{2-}$ (X = Cl, Br, I; Q = S, Se, Te và L là các phối tử vô cơ hoặc hữu cơ) gần đây đã được quan tâm nghiên cứu để sử dụng như là những nguyên tố quang hoạt mới trong pin năng

lượng mặt trời [4, 5], xúc tác quang [6 - 10] và trong các thiết bị chiếu sáng gia đình [11, 12]. Các phức chất của những cluster đẳng điện tử này có một lõi kim loại ở 24 electron kim loại (EM) và thể hiện đặc tính phát quang đặc trưng bởi sự phát xạ trong vùng đỏ và vùng gần hồng ngoại với tuổi thọ dài (lên tới 400 μ s).



Hình 2. Giản đồ năng lượng MO của $(M_6X_8X_6^a)$ (a) và của $[M_6X_8X_6^a]^{n-}$ (b). Chứng minh ảnh hưởng của phối tử đỉnh X^a lên khối MO đặc trưng kim loại chủ yếu trong dạng M_6X_{14} [3]

Ngoài ra một số nghiên cứu điện hóa cho thấy một số thành viên trong họ cluster này cũng thể hiện quá trình oxy hóa thuận nghịch để tạo ra các cluster $[Mo_6X_{14}]$ ở 23 EM [13, 14]. Những phức chất bát diện này có thể là những ứng cử viên lý tưởng cho việc tạo ra điện tích hiệu dụng [15] và phân tách sinh học [16]. Những hợp chất của molipden có chứa anion $[Mo_6X_8L_6^a]^{2-}$ đã được biết đến nhiều và được nghiên cứu rộng rãi đặc biệt là hợp chất dựa trên $[Mo_6Cl_8Cl_6^a]^{2-}$. Những công trình nghiên cứu gần đây đã chứng minh rằng những phức chất này bị oxy hóa không thuận nghịch một electron khi $X = L = Cl, Br$ và bị oxy hóa thuận nghịch khi $X = L = I$ [17]. Mặt khác Gray và cộng sự cũng đã thành công trong việc tổng hợp cluster $[Mo_6Cl_8Cl_6^a]^{2-}$ trong dung dịch khi điện phân [18]. Những công trình của Nocera và Gray cũng gợi ý rằng cluster $[Mo_6Cl_8Cl_6^a]^{2-}$ được tạo ra tại chỗ có thể đóng vai trò chất oxy hóa rất mạnh [18,19]. Những cluster monoanion $[Mo_6X_{14}]$ thể hiện số lượng electron kim loại lẻ ở một cấu trúc electron lớp mở với ít nhất một electron độc thân được dự kiến. Điều này gợi ý một đặc tính thuận từ cho các cluster này. Những nghiên cứu cho thấy chúng hiếm khi bền trong dung dịch theo thời gian do đó có ít dữ liệu thực nghiệm. Để phân tích cấu trúc điện tử, liên kết trong những cluster này và chọn ra dạng đối xứng bền nhất giúp định hướng cho các nhà nghiên cứu thực nghiệm, chúng tôi đã thực hiện những tính toán bằng phần mềm ADF (Amsterdam Density Functional) với sự giảm đối xứng từ dạng đối

xứng nhóm điểm cao nhất O_h đến dạng đối xứng nhóm điểm thấp nhất C_1 .

2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Những tính toán lượng tử phân tử được thực hiện bằng phần mềm ADF [20]. Các tính toán dựa trên một toán tử Hamilton không tương quan (kí hiệu NR) và trên một toán tử Hamilton tương quan tuyến tính trong sự gần đúng ZORA [21] (kí hiệu RS) với việc tính toán đến tương tác spin-orbit (kí hiệu RS + SO) được thực hiện. Phiếm hàm mật độ tương quan trao đổi GGA (PBE) được sử dụng [22]. Việc tối ưu hóa hình học được thực hiện theo phương pháp được phát triển bởi Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [23-26]. Một cơ sở ba- ζ của các hàm Slater với các hàm lưỡng cực được sử dụng cho mỗi nguyên tử (TZ2P). Các orbital nguyên tử từ 1s đến 4p của Mo và I, từ 1s đến 2s của Cl, từ 1s đến 3p của Br được xử lý trong sự gần đúng "lõi đông cứng". Những tính toán này được thực hiện trên các hệ phân tử không hạn chế tính đối xứng và spin.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

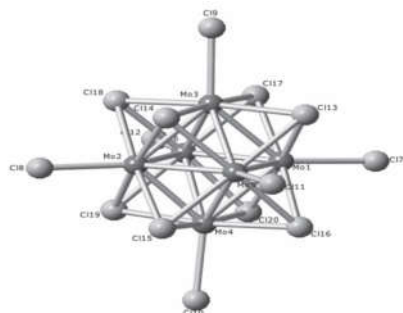
3.1. Tính chất cấu trúc của cluster $[Mo_6Cl_{14}]^-$

3.1.1. Tính chất cấu trúc của cluster $[Mo_6Cl_{14}]^-$ trong trường hợp NR

Những tính toán đầu tiên được thực hiện trên cluster cô lập $[Mo_6Cl_{14}]^-$ ở 23 EM trong khi xem xét những dạng đối xứng nhóm điểm sau: $O_h, D_{3d}, D_{4h}, C_{4v}, C_{3v}, C_{2v}, C_s$ và C_1 . Kết quả tối ưu hóa được tóm tắt trong bảng 1 cho thấy sự biến đổi khoảng cách trung bình Mo-Mo, Mo-Cl là rất nhỏ trong các dạng đối xứng nhóm điểm khác nhau. Khoảng cách này biến đổi từ 0,01 (Å) đến 0,02 (Å) trên các liên kết Mo-Mo và Mo-Clⁱ. Mặt khác các khoảng cách Mo-Cl^a ngắn hơn và không đổi so với các khoảng cách Mo-Clⁱ. Khoảng cách trung bình Mo-Clⁱ không biến đổi trong các đối xứng nhóm điểm $O_h, D_{3d}, C_{3v}, C_{2v}, C_s$ và C_1 nhưng lại giảm nhẹ (-0,02 Å) trong các đối xứng nhóm điểm D_{4h} và C_{4v} .

Bảng 1. Các thông số hình học trung bình và năng lượng tương quan của các dạng đối xứng nhóm điểm của cluster $[Mo_6Cl_{14}]^-$ trong trường hợp NR

Đối xứng	Mo-Mo (Å)	Mo-Cl ⁱ (Å)	Mo-Cl ^a (Å)	E _{relative} (eV)
O_h	2,65	2,50	2,41	+0,137
D_{3d}	2,65	2,50	2,41	+0,055
D_{4h}	2,68	2,48	2,41	+0,072
C_{4v}	2,68	2,48	2,41	+0,072
C_{3v}	2,66	2,50	2,41	+0,031
C_{2v}	2,66	2,50	2,41	+0,007
C_s	2,66	2,50	2,41	+0,020
C_1	2,65	2,50	2,41	0



Hình 3. Cấu trúc của cluster $[Mo_6Cl_{14}]^-$ được tối ưu hóa ở dạng đối xứng nhóm điểm C_{2v}

Theo những giá trị năng lượng tương quan, cluster được tối ưu hóa ở dạng đối xứng nhóm điểm C_1 có mức năng lượng thấp nhất. Phân tích hình học được tối ưu hóa cho thấy năng lượng tương quan của dạng đối xứng nhóm điểm C_1 chỉ khác 0.007 (eV) so với dạng đối xứng nhóm điểm C_{2v} nên C_1 thể hiện giả đối xứng C_{2v} mạnh mẽ. Vì vậy C_{2v} được coi là dạng đối xứng nhóm điểm bền vững nhất của cluster Mo_6Cl_{14} ở 23 EM. Cấu trúc và các khoảng cách tối ưu hóa của dạng đối xứng nhóm điểm C_{2v} được trình bày trên Hình 3 và Bảng 2.

Bảng 2. Khoảng cách hình học được tối ưu hóa của cluster $[Mo_6Cl_{14}]^-$ ở dạng đối xứng nhóm điểm C_{2v}

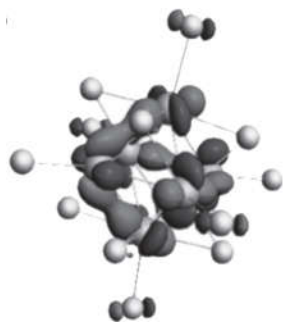
Mo-Mo(Å)		Mo-Cl ⁱ (Å)		Mo-Cl ^a (Å)	
Mo1-Mo3	2,647 (x4)	Mo1-Cl13	2,509 (x4)	Mo1-Cl7	2,409(x4)
Mo1-Mo5	2,625 (x2)	Mo3-Cl13	2,487 (x4)	Mo5-Cl11	2,413 (x2)
Mo1-Mo6	2,687 (x2)	Mo5-Cl13	2,505 (x8)		
Mo4-Mo5	2,694 (x2)	Mo2-Cl18	2,484 (x4)		
Mo4-Mo6	2,624 (x2)	Mo6-Cl18	2,507 (x4)		

Những giá trị trong Bảng 2 cho thấy khoảng cách Mo-Mo biến đổi từ 2,624 Å đến 2,694 Å, trong khi đó khoảng cách Mo-Cl biến đổi ít hơn từ 2,484 Å đến 2,507 Å cho Mo-Clⁱ và từ 2,409 Å đến 2,413 Å cho Mo-Cl^a. Điều này cho thấy nhân kim loại ở dạng đối xứng nhóm điểm C_{2v} đã biến đổi so với dạng đối xứng nhóm điểm O_h (khoảng cách giữa Mo-Mo và Mo-Clⁱ, Mo-Cl^a là như nhau). Những MO thể hiện trên Hình 4 cho thấy HOMO là một orbital không suy biến đối xứng a_{1g} thể hiện đặc tính liên kết và phản liên kết Mo-Mo. Orbital này cũng thể hiện đặc tính phản liên kết yếu Mo-Cl^a. LUMO là mức hai lần suy biến đối xứng a_{2u} và thể hiện đặc tính liên kết yếu Mo-Mo và phản liên kết yếu Mo-Cl^a.



b) LUMO 24a₂

Hình 4. Biểu diễn a) HOMO 67a₁, b) LUMO 24a₂ của $[Mo_6Cl_{14}]^-$ ở dạng đối xứng nhóm điểm C_{2v}



a) HOMO 67a₁

3.1.2. Tính chất cấu trúc của cluster $[Mo_6Cl_{14}]^-$ trong trường hợp RS và RS + SO

Trên cơ sở tối ưu hóa cấu trúc hình học của cluster Mo_6Cl_{14} ở 23 EM trong trường hợp NR chúng tôi đã khẳng định được dạng đối xứng nhóm điểm bền nhất của cluster này là C_{2v} . Việc tối ưu hóa cấu trúc hình học của cluster ở dạng đối xứng nhóm điểm này tiếp tục được tiến hành trong trường hợp RS và RS + SO nhằm xem xét sự ảnh hưởng tương quan của phép gần đúng ZORA và tương tác spin - orbit đến kết quả tính toán. Kết quả về khoảng cách tối ưu hóa trong 2 trường hợp được thể hiện trong Bảng 3 và Bảng 4.

Bảng 3. Khoảng cách tối ưu hóa của $[Mo_6Cl_{14}]^-$ ở dạng đối xứng nhóm điểm C_{2v} trong trường hợp RS

Mo-Mo (Å)		Mo-Cl ⁱ (Å)		Mo-Cl ^a (Å)	
Mo1-Mo3	2,637 (x4)	Mo1-Cl13	2,504 (x4)	Mo1-Cl7	2,402 (x2)
Mo1-Mo5	2,613 (x4)	Mo3-Cl13	2,499 (x4)	Mo3-Cl9	2,401 (x2)
Mo1-Mo6	2,676 (x2)	Mo5-Cl13	2,479 (x8)	Mo5-Cl11	2,404 (x2)
Mo4-Mo5	2,679 (x2)	Mo3-Cl18	2,501 (x4)		
		Mo6-Cl18	2,502 (x4)		

Bảng 4. Khoảng cách tối ưu hóa của $[Mo_6Cl_{14}]^-$ ở dạng đối xứng nhóm điểm C_{2v} trong trường hợp RS + SO

Mo-Mo (Å)		Mo-Cl ⁱ (Å)		Mo-Cl ^a (Å)	
Mo1-Mo3	2,637 (x4)	Mo1-Cl13	2,504 (x4)	Mo1-Cl7	2,402 (x2)
Mo1-Mo5	2,613 (x4)	Mo3-Cl13	2,499 (x4)	Mo3-Cl9	2,401 (x2)
Mo1-Mo6	2,676 (x2)	Mo5-Cl13	2,479 (x8)	Mo5-Cl11	2,404 (x2)
Mo4-Mo5	2,679 (x2)	Mo3-Cl18	2,501 (x4)		
		Mo6-Cl18	2,502 (x4)		

Trong hai trường hợp này cluster đều thể hiện một nhân kim loại biến dạng so với dạng đối xứng nhóm điểm O_h . Tuy nhiên, nhân kim loại này lại được đặc trưng bởi 4 liên kết Mo-Mo dài và 8 liên kết Mo-Mo ngắn và khoảng cách biến dạng là 0,06 Å. Kết quả tính toán trên Bảng 2÷4 cho thấy sự gần đúng ZORA và việc tính toán đến tương tác spin-orbit ảnh hưởng rất ít đến các thông số hình học của cluster $[Mo_6Cl_{14}]^-$.

3.2. Tính chất cấu trúc của các cluster $[Mo_6Cl_{14}]^-$ (X = F, Br, I)

Trên cơ sở kết quả tối ưu hóa cấu trúc của cluster Mo_6Cl_{14} ở 23 EM. Chúng tôi đã tiến hành tối ưu hóa hình học cho những cluster còn lại $[Mo_6Cl_{14}]^-$ (X = F, Br, I) ở 23 EM trong khi xem xét các dạng đối xứng nhóm điểm khác nhau $O_h, D_{3d}, D_{4h}, C_{4v}, C_{3v}, C_{2v}, C_s$ và C_1 trong ba trường hợp NR, RS và RS + SO. Cho các cluster $[Mo_6F_{14}]^-$, $[Mo_6Br_{14}]^-$ và $[Mo_6I_{14}]^-$ dạng đối xứng nhóm điểm bền vững được thể hiện tương ứng là D_{4h}, C_{2v} và D_{4h} . Khoảng cách tối ưu hóa của chúng trong ba trường hợp được trình bày trong Bảng 5÷7.

Bảng 5. Khoảng cách tối ưu hóa của cluster $[Mo_6Br_{14}]^-$ và $[Mo_6I_{14}]^-$ ở dạng đối xứng nhóm điểm D_{4h} và $[Mo_6Br_{14}]^-$ ở dạng đối xứng nhóm điểm C_{2v} trong trường hợp NR

Mo-Mo (Å)		Mo-F ⁱ (Å)		Mo-F ^a (Å)	
Mo1-Mo3	2,600 (x4)	Mo1-F13	2,210 (x16)	Mo1-F7	1,960 (x4)
Mo1-Mo5	2,519 (x8)	Mo5-F13	2,203 (x8)	Mo5-F11	1,957 (x2)
Mo-Mo (Å)		Mo-Br ⁱ (Å)		Mo-Br ^a (Å)	
Mo1-Mo3	2,698 (x8)	Mo1-Br13	2,623 (x8)	Mo1-Br7	2,589 (x2)
Mo4-Mo5	2,647 (x2)	Mo3-Br13	2,639 (x16)	Mo3-Br9	2,587 (x2)
Mo4-Mo6	2,646(x2)			Mo5-Br11	2,586
				Mo6-Br12	2,585
Mo-Mo (Å)		Mo-I ⁱ (Å)		Mo-I ^a (Å)	
Mo1-Mo3	2,741 (x4)	Mo1-I13	2,808 (x8)	Mo1-I7	2,848 (x4)
Mo1-Mo5	2,692 (x4)	Mo3-I13	2,810 (x8)	Mo5-I11	2,862 (x2)
Mo3-Mo5	2,738 (x4)	Mo5-I13	2,792 (x8)		

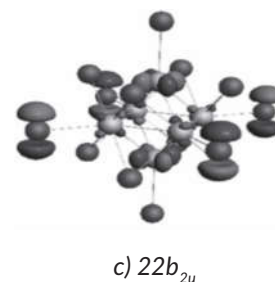
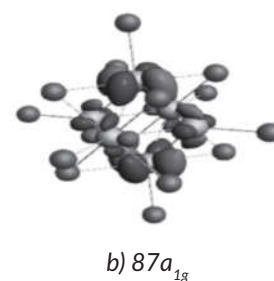
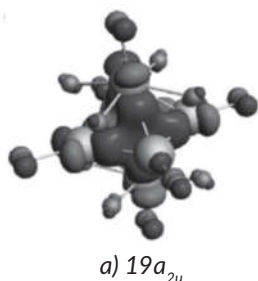
Bảng 6. Khoảng cách tối ưu hóa của cluster $[Mo_6F_{14}]^-$ và $[Mo_6I_{14}]^-$ ở dạng đối xứng nhóm điểm D_{4h} và $[Mo_6Br_{14}]^-$ ở dạng đối xứng nhóm điểm C_{2v} trong trường hợp RS

Mo-Mo (Å)		Mo-F ⁱ (Å)		Mo-F ^a (Å)	
Mo1-Mo3	2,594 (x4)	Mo1-F13	2,210 (x16)	Mo1-F7	1,957 (x4)
Mo1-Mo5	2,514 (x8)	Mo5-F13	2,209 (x8)	Mo5-F11	1,951 (x2)
Mo-Mo (Å)		Mo-Br ⁱ (Å)		Mo-Br ^a (Å)	
Mo1-Mo3	2,685 (x8)	Mo1-Br13	2,623 (x8)	Mo1-Br7	2,578 (x2)
Mo4-Mo5	2,631 (x2)	Mo3-Br13	2,639 (x16)	Mo3-Br9	2,573 (x4)
Mo4-Mo6	2,630 (x2)				
Mo-Mo (Å)		Mo-I ⁱ (Å)		Mo-I ^a (Å)	
Mo1-Mo3	2,715 (x4)	Mo1-I13	2,795 (x16)	Mo1-I7	2,833 (x4)
Mo1-Mo5	2,692 (x8)	Mo1-I13	2,802 (x8)	Mo5-I11	2,836 (x2)

Bảng 7. Khoảng cách tối ưu hóa của cluster $[Mo_6F_{14}]^-$ và $[Mo_6I_{14}]^-$ ở dạng đối xứng nhóm điểm D_{4h} và $[Mo_6Br_{14}]^-$ ở dạng đối xứng nhóm điểm C_{2v} trong trường hợp RS + SO

Mo-Mo (Å)		Mo-F ⁱ (Å)		Mo-F ^a (Å)	
Mo1-Mo3	2,594 (x4)	Mo1-F13	2,210 (x16)	Mo1-F7	1,957 (x4)
Mo1-Mo5	2,514 (x8)	Mo5-F13	2,209 (x8)	Mo5-F11	1,951 (x2)
Mo-Mo (Å)		Mo-Br ⁱ (Å)		Mo-Br ^a (Å)	
Mo1-Mo3	2,685 (x8)	Mo1-Br13	2,623 (x8)	Mo1-Br7	2,578 (x2)
Mo4-Mo5	2,631 (x2)	Mo3-Br13	2,639 (x16)	Mo3-Br9	2,573 (x4)
Mo4-Mo6	2,630 (x2)				
Mo-Mo (Å)		Mo-I ⁱ (Å)		Mo-I ^a (Å)	
Mo1-Mo3	2,715 (x4)	Mo1-I13	2,795 (x16)	Mo1-I7	2,833 (x4)
Mo1-Mo5	2,692 (x8)	Mo1-I13	2,802 (x8)	Mo5-I11	2,836 (x2)

Cluster $[Mo_6F_{14}]^-$ thể hiện một nhân kim loại biến dạng với 4 liên kết dài và 8 liên kết ngắn. Nó biến dạng nhiều hơn so với cluster của clo ở 23 EM vì khoảng cách giữa liên kết dài Mo-Mo và liên kết ngắn Mo-Mo của $[Mo_6Cl_{14}]^-$ là 0,06 Å trong khi khoảng cách đó là 0,08 Å cho cluster của flo. Như mong đợi cho cluster này, việc tính đến ảnh hưởng tương quan trong sự gần đúng ZORA và tương tác spin-orbit ảnh hưởng ít tới độ dài liên kết của các nguyên tử trong các cluster này. HOMO là một orbital đối xứng a_{2u} mà thể hiện đặc tính liên kết kim loại – kim loại nổi bật và phản liên kết Mo – F (Hình 5a).



Hình 5. Biểu diễn HOMO a) $19a_{2u}$ của cluster $[Mo_6F_{14}]^-$ ở dạng đối xứng nhóm điểm D_{4h} , b) $87a_{1g}$ của cluster $[Mo_6Br_{14}]^-$ ở dạng đối xứng nhóm điểm C_{2v} và c) $22b_{2u}$ của clusters $[Mo_6I_{14}]^-$ ở dạng đối xứng nhóm điểm D_{4h}

Cluster $[Mo_6Br_{14}]$ trạng thái bền vững cũng thể hiện một nhân kim loại biến dạng nhưng nó được phân biệt với cluster của flo bởi sự thể hiện của 8 liên kết dài và 4 liên kết ngắn Mo - Mo. HOMO của cluster này là một orbital đối xứng a_{1g} mà thể hiện một đặc tính liên kết kim loại - kim loại yếu (Hình 5b).

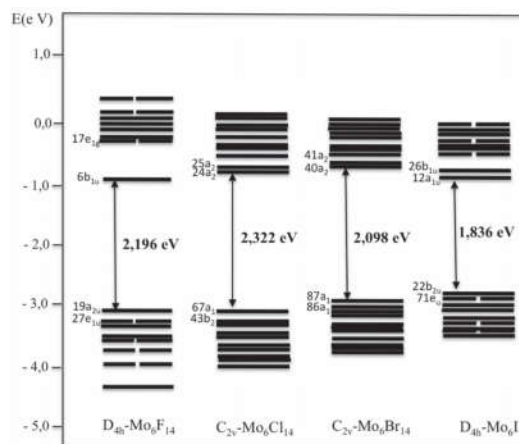
Cũng như 3 cluster khác, cluster $[Mo_6I_{14}]$ thể hiện một nhân kim loại biến dạng với 4 liên kết dài và 8 liên kết ngắn Mo - Mo. Nhưng sự biến dạng này yếu hơn so với 3 cluster còn lại, khoảng cách giữa các liên kết dài và liên kết ngắn chỉ là 0.02 Å. Như đối với các cluster khác việc tính toán đến ảnh hưởng tương quan và tương tác spin-orbit ảnh hưởng rất ít đến khoảng cách giữa các nguyên tử. HOMO là một orbital đối xứng b_{2u} mà thể hiện một đặc tính liên kết Mo - Mo yếu và phần liên kết Mo - I^a (Hình 5c).

3.3. Tính chất cấu trúc hình học trung bình và giải DFT của các cluster Mo_6X_{14} (X = F, Cl, Br, I) ở 23 EM

Trên cơ sở kết quả tính toán tối ưu hóa trên các cluster Mo_6X_{14} (X = F, Cl, Br, I) ở 23 EM khi xem xét các dạng đối xứng nhóm điểm khác nhau trong ba trường hợp NR, RS, RS + SO. Các thông số hình học trung bình và các dạng đối xứng nhóm điểm bền vững nhất của các cluster đã được tập hợp trong Bảng 8 và đồ thị DFT orbital phân tử của các cluster này cũng được trình bày trên Hình 6. Các dữ liệu trong Bảng 9 cho thấy cluster của flo và iốt bền vững ở cùng dạng đối xứng nhóm điểm D_{4h} trong khi đó cluster của clo và brom lại bền vững ở dạng đối xứng nhóm điểm C_{2v} . Khoảng cách trung bình của các liên kết trong các cluster đều tăng dần khi các halogen nặng hơn. Điều này hoàn toàn phù hợp với sự biến đổi độ âm điện và ảnh hưởng không gian của các nguyên tử khi đi từ flo đến iốt. Kết quả tính toán cũng cho thấy việc tính đến ảnh hưởng tương quan trong sự gần đúng ZORA và tương tác spin-orbit ít ảnh hưởng tới cấu trúc hình học trung bình của các cluster nghiên cứu. Sự ảnh hưởng này làm cho khoảng cách Mo-I^a và Mo-Mo trong cluster biến đổi 0,02 Å. Trong khi đó nó gần như không ảnh hưởng đến khoảng cách Mo-Mo trong cluster và Mo-Cl^a, Mo-Br^a. So sánh với kết quả tính toán cấu trúc hình học của cluster $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ được tính toán bởi T. T. Nguyen và các cộng sự [27] thì sự oxy hoá 1 electron tạo ra sự dài hơn khoảng cách Mo-Mo và sự ngắn hơn khoảng cách Mo-Cl^a điều này phù hợp với sự trống của MO đặc trưng bởi liên kết Mo-Mo và phần liên kết Mo-Cl^a. Sự giảm nhiều độ dài liên kết Mo-Cl^a có thể liên quan đến sự giảm điện tích tổng của cluster. Giải DFT orbital phân tử cho thấy khoảng cách năng lượng giữa HOMO và LUMO tăng từ cluster của flo đến clo sau đó giảm dần từ flo đến iốt. HOMO và LUMO của chúng đều là các orbital không suy biến đối xứng a hoặc b .

Bảng 8. Khoảng cách tối ưu hóa trung bình của các cluster Mo_6X_{14} (X = F, Cl, Br, I) ở 23 EM trong các dạng đối xứng nhóm điểm bền vững nhất ứng với 3 trường hợp tính toán

Đối xứng D_{4h}		X = F	X = Cl	X = Br	X = I
		C_{2v}	C_{2v}	D_{4h}	
Mo-Mo	NR	2,54	2,65	2,68	2,72
	RS	2,54	2,64	2,67	2,70
	RS + SO	2,54	2,64	2,67	2,70
Mo-X ^a	NR	2,20	2,50	2,63	2,80
	RS	2,21	2,49	2,63	2,80
	RS + SO	2,21	2,49	2,63	2,80
Mo-X ^a	NR	1,96	2,41	2,59	2,85
	RS	1,95	2,40	2,57	2,83
	RS + SO	1,95	2,40	2,57	2,83



Hình 6. Giải DFT orbital phân tử của các cluster Mo_6X_{14} (X = F, Cl, Br, I) ở 23 EM ở dạng đối xứng nhóm điểm bền vững

4. KẾT LUẬN

Tính chất cấu trúc của các cluster Mo_6X_{14} (X = F, Cl, Br, I) ở 23 electron kim loại đã được nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ ở mức độ lý thuyết PBE/TZ2P. Phiếm hàm tương quan trao đổi PBE được sử dụng trong khi xem xét các dạng đối xứng nhóm điểm khác nhau: O_h , D_{3d} , D_{4h} , C_{4v} , C_{3v} , C_{2v} , C_s et C1. Kết quả tính toán cho thấy cluster Mo_6F_{14} và Mo_6I_{14} ở dạng đối xứng nhóm điểm D_{4h} ổn định nhất, trong khi cluster Mo_6Br_{14} và Mo_6Cl_{14} lại ổn định nhất ở dạng đối xứng nhóm điểm C_{2v} . Điều này có ý nghĩa quan trọng đối với các nhà thực nghiệm trong việc lựa chọn cấu trúc của những cluster này cho nghiên cứu thực nghiệm. Sự biến dạng của nhân kim loại trong các cluster đã được chứng minh giảm dần khi đi từ flo đến iốt. Điều này hoàn toàn phù hợp với sự biến đổi độ âm điện của các halogen. Kết quả này cũng khẳng định kết quả tính toán khi tính đến ảnh hưởng tương quan trong sự gần đúng ZORA tương tác spin-orbit ít ảnh hưởng đến tính chất cấu trúc hình học của các cluster $[Mo_6X_{14}]^{2-}$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. F. A. Cotton, T. E. Hass (1964), *A Molecular Orbital Treatment of the Bonding in Certain Metal Atom Clusters*, Inorg. Chem, 3, 10-17.
- [2]. L. Mattheiss, C. Fong (1977), *Cluster model for the electronic structure of the Chevrel-phase compound PbMo₆S₈*, Phys. Rev, B15, 1760.
- [3]. T. Hughbanks, R. Hoffmann (1983), *Molybdenum chalcogenides: clusters, chains, and extended solids. The approach to bonding in three dimensions*, J. Am. Chem. Soc, 105, 1150- 1162.
- [4]. Y. Zhao, R. Lunt (2013), *Transparent Luminescent Solar Concentrators for Large-Area Solar Windows Enabled by Massive Stokes-Shift Nanocluster Phosphors*, Adv. Energy Mater, 3, 1143 1148.
- [5]. A. Renaud, F. Grasset, B. Dierre, T. Uchikoshi, N. Ohashi, T. Takei, A. Planchat, L. Cario, S. Jobic, F. Odobel, S. Cordier (2016), *Inorganic Molybdenum Clusters as Light-Harvester in All Inorganic Solar Cells: A Proof of Concept*, Chemistryselect, 1, 2284 2289.
- [6]. A. Barras, S. Cordier, R. Boukherroub (2012), *Fast photocatalytic degradation of rhodamine B over [Mo₆Br₈(N₃)₆]²⁻ cluster units under sun light irradiation*, Appl. Catal, 123, 1 8.
- [8]. P. Kumar, S. Kumar, S. Cordier, S. Paofai, R. Boukherroub, S. L. Jain (2014), *Photoreduction of CO₂ to methanol with hexanuclear molybdenum [Mo₆Br₁₄]²⁻ of cluster units under visible light irradiation*, RSC Adv, 4, 10420 10423.
- [9]. P. Kumar, H. P. Mungse, S. Cordier, R. Boukherroub, O. P. Khatri, S. L. Jain (2015), *Hexamolybdenum Clusters Supported on Graphene Oxide: Visible-Light Induced Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide into Methano*, Carbon, 94, 91 100.
- [10]. M. Feliz, M. Puche, P. Atienzar, P. Concepcion, S. Cordier, Y. Molard (2016), *In Situ Generation of Active Molybdenum Octahedral Clusters for Photocatalytic Hydrogen Production from Water*, ChemSusChem. 9 (15):1963 1971.
- [11]. D. V. Evtushok, N. A. Vorotnikova, V. A. Logvinenko, A. I. Smolentsev, K. A. Brylev, P. E. Plyusnin, D. P. Pishchur, N. Kitamura, Y. V. Mironov, A. O. Solovieva, O. A. Efremova and M. A. Shestopalov (2017), *Luminescent coordination polymers based on Ca²⁺ and octahedral cluster anions [M₆Cl₈Cl₆]²⁻ (M = Mo, W): synthesis and thermal stability studies*, New J. Chem, 41, 14855-14861.
- [12]. O. A. Efremova, K. A. Brylev, O. Kozlova, M. S. White, M. A. Shestopalov, N. Kitamura, Y. V. Mironov, S. Bauer, A. J. Sutherland (2014), *Polymerisable octahedral rhenium cluster complexes as precursors for photo/electroluminescent polymers*, J. Mater. Chem, 40, 8630 8638.
- [13]. T. Yoshimura, K. Umakoshi, Y. Sasaki, S. Ishizaka, H. B. Kim, N. Kitamura (2000), *Emission and Metal- and Ligand-Centered-Redox Characteristics of the Hexarhenium(III) Clusters trans- and cis-[Re₆(μ₃-S)₈Cl₄(L)₂]²⁻, Where L Is a Pyridine Derivative or Pyrazine*, Inorg. Chem. 39, 1765 1772.
- [14]. N. A. Vorotnikova, Y. A. Vorotnikov, I. N. Novozhilov, M. M. Syrokvashin, V. A. Nadoliny, N. V. Kuratieva, D. M. Benoit, Y. V. Mironov, R. I. Walton, G. J. Clarkson, N. Kitamura, A. J. Sutherland, M. A. Shestopalov, O. A. Efremova (2018), *23-electron octahedral molybdenum cluster complex [Mo₆I₈Cl₆]⁻*, Inorg. Chem, 57, 811 820.
- [15]. Y. Song, A. Schubert, X. Liu, S. Bhandari, S. R. Forrest, B. D. Dunietz, E. Geva, J. P. Ogilvie (2020), *Efficient charge generation via hole transfer in dilute organic donor–fullerene blends*, J. Phys. Chem. Lett, 11 :2203-2210.
- [16]. F. Grasset, Y. Molard, S. Cordier, F. Dorson, M. Mortier, C. Perrin, M. Guilloux-Viry, T. Sasaki, H. Haneda (2008), *When “Metal Atom Clusters” Meet ZnO Nanocrystals: A ((n-C₄H₉)₄N)₂Mo₆Br₁₄@ZnO Hybrid*, Adv. Mater, 20, 1710–1715.
- [17]. O. A. Efremova, Y. A. Vorotnikov, K. A. Brylev, N. A. Vorotnikova, I. N. Novozhilov, N. V. Kuratieva, M. V. Edeleva, D. M. Benoit, N. Kitamura, Y. V. Mironov, M. A. Shestopalov, A. J. Sutherland (2016), *Octahedral molybdenum cluster complexes with aromatic sulfonate ligands*, Dalton Trans, 45, 15427 15435.
- [18]. W. Maverick, J. S. Najdzionek, D. Mackenzie, D. G. Nocera, H. B. Gray (1983), *Electrochemical, and Photochemical Properties of Molybdenum(II) and Tungsten(II) Halide Clusters*, J. Am. Chem. Soc, 105, 1878 1882.
- [19]. J. A. Jackson, R. D. Mussell, D. G. Nocera (1993), *Oxidation of Alcohols by Hexanuclear Cluster Ions*, 106 Inorg. Chem. 32, 4643 4645.
- [20]. G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler (2001), *Chemistry with ADF*, J. Comput. Chem, 9, 931–967.
- [21]. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof (1996), *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett, 77, 3865–3868.

- [22]. E. Van Lenthe, A. Ehlers, E. J. Baerends (1999), Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects, *J. Chem. Phys.*, 110, 8943-8953.
- [23]. C. G. Broyden, *J. I. Math* (1970), *The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1. general considerations*, *App*, 6, 76-90.
- [24]. R. Fletcher (1970), *A new approach to variable metric algorithms*, *Comput. J.* 13 , 317-322.
- [25]. D. Goldfarb (1970), *A family of variable-metric methods derived by variational means*, *Math. Comput.*, 24, 23-26.
- [26]. D. F. Shanno (1970), *Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization*, *Math. Comput.*, 24, 647-656.
- [27]. T. T. Nguyen, J. Jung, X. Trivelli, J. Trébosc, S. Cordier, Y. Molard, L. L. Pollès, C. J. Pickard, J. Cuny, R. Gautier (2015), *Evaluation of ^{95}Mo Nuclear Shielding and Chemical Shift of $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]_2$ - Clusters in the Liquid Phase*, *Inorg. Chem.* 54 :7673 7683.

THÔNG TIN VỀ TÁC GIẢ



Phạm Thị Điệp

- Tóm tắt quá trình đào tạo, nghiên cứu (thời điểm tốt nghiệp và chương trình đào tạo, nghiên cứu):
- + Năm 2003: Tốt nghiệp Đại học ngành Hóa học, Trường Đại học Sư phạm I Hà Nội;
- + Năm 2013: Tốt nghiệp Thạc sĩ chuyên ngành Hoá lý thuyết và Hoá lý, Trường Đại học Sư phạm I Hà Nội;
- + Năm 2020: Tốt nghiệp Tiến sĩ ngành Hoá học, Trường Quốc gia Hoá học Rennes, Cộng hòa Pháp;
- Tóm tắt công việc hiện tại: Giảng viên khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Sao Đỏ;
- Lĩnh vực quan tâm: Hóa học chất rắn và vật liệu, hóa lý thuyết và hóa lý;
- Email: phamdiepdhsd@gmail.com;
- Điện thoại: 0972 385 100.