

# Xác định độ từ hóa và cấu trúc điện tử của cấu trúc Fe<sub>3</sub>O trong MOF MIL-100(Fe)

Nguyễn Minh Thư, Hà Phương Thảo, Phan Bách Thắng, Lê Minh Hưng

**Tóm tắt**—Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu trạng thái spin của cluster Fe<sub>3</sub>O được cắt ra từ MOF MIL-100(Fe), với các trường hợp mỗi nguyên tử Sắt lần lượt có 1 electron, 3 electron và 5 electron độc thân. Tổng năng lượng của mỗi cấu trúc với trạng thái spin khác nhau sẽ được tính toán bằng các phương pháp khác nhau là PBE, B3LYP, HF và MP2 kết hợp với các bộ cơ sở 6-31G, 6-31G\*, 6-311G(d,p) cho các nguyên tử phi kim và đối với nguyên tử Sắt là các bộ cơ sở SDD và LanL2DZ. Những kết quả cho ra từ các phương pháp B3LYP, MP2 và HF đều dự đoán rằng cấu trúc có 5 electron độc thân trong mỗi nguyên tử Sắt là cấu trúc bền nhất. Tuy nhiên, các kết quả được tính ra bằng phương pháp PBE lại cho ra hai xu hướng kết quả khác nhau. Trong trường hợp đầu tiên thì phương pháp PBE dự đoán rằng cấu trúc có 1 electron độc thân trong mỗi nguyên tử Sắt sẽ là cấu trúc bền nhất. Với trường hợp còn lại thì các kết quả dự đoán rằng cấu trúc có 5 electron độc thân trong mỗi nguyên tử Sắt sẽ là cấu trúc bền vững nhất. Cuối cùng, dựa vào những kết quả trên thì chúng tôi kết luận rằng cluster Fe<sub>3</sub>O với 5 electron độc thân trong mỗi nguyên tử Sắt là cấu trúc bền vững nhất.

**Từ khóa**—MOF MIL-100(Fe), trạng thái spin, cấu trúc điện tử.

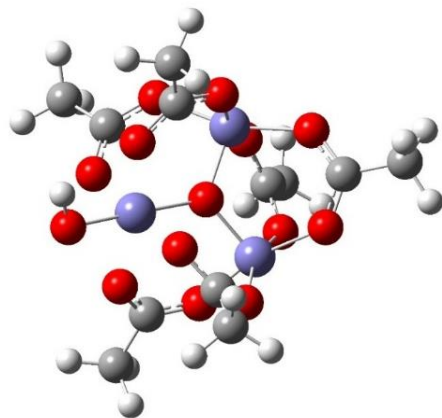
## 1 GIỚI THIỆU

Vật liệu hữu cơ khung kim loại (MOFs) được giới thiệu lần đầu vào năm 2004 với nhiều ứng dụng tiềm năng như chứa khí, vận chuyển thuốc, xúc tác...[1-4]. Vật liệu này bao gồm các cụm phân tử kết nối với nhau bởi các liên kết phân tử hữu cơ và tạo thành các mạng không gian. Nhờ những đặc trưng trong cấu tạo mà vật liệu MOFs có những tính chất rất khác so với những chất cấu tạo. Nhờ những đặc tính đó mà vật liệu MOFs

được ứng dụng vào việc chứa khí, vận chuyển thuốc, xúc tác...

Trong bài báo này, cluster Fe<sub>3</sub>O sẽ được dùng làm khung trong vật liệu MOFs. Vật liệu này lần đầu tiên được giới thiệu của nhóm tác giả Horcajada cùng cộng sự vào năm 2007. Cấu trúc này làm dựa trên MOFs MIL-100(Fe)[5]. Dù đã được chế tạo thành công trên thực nghiệm nhưng chúng ta vẫn chưa xác định được bậc spin của các nguyên tử Sắt. Vì vậy, chúng tôi đặt mục tiêu xác định bậc spin và độ từ hoá của các nguyên tử Sắt trong cluster ở bài báo này.

Để đơn giản hóa tính toán, tâm Sắt trong vật liệu MOF sẽ được cắt ra và bỏ đi các liên kết hữu cơ. Cấu trúc của cụm phân tử này có ba phân tử Sắt nằm xung quanh và liên kết với một nguyên tử O nằm giữa làm tâm của cụm phân tử. Trong ba nguyên tử Sắt thì có một nguyên tử Sắt liên kết với một nhóm OH để bảo toàn hóa trị. Với hai nguyên tử Sắt còn lại, mỗi nguyên tử liên kết với 4 nguyên tử O và cứ hai nguyên tử O liên kết với một cầu nối C-CH<sub>3</sub> tạo thành một mạng lưới với 6 nhóm acetate. Cấu trúc này được minh họa qua Hình 1 với các hình tròn màu xanh dương tượng trưng cho các nguyên tử Fe, màu đỏ là nguyên tử O, màu xám là nguyên tử C và màu trắng là nguyên tử H.



Hình 1. Cấu trúc cụm phân tử trong tính toán

Ngày nhận bản thảo: 06-08-2018; Ngày chấp nhận đăng: 03-12-2018; Ngày đăng: 31-12-2018

Nguyễn Minh Thư<sup>1</sup>, Hà Phương Thảo<sup>2</sup>, Phan Bách Thắng<sup>2</sup>, Lê Minh Hưng<sup>2,\*</sup>—<sup>1</sup>Khoa Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM, <sup>2</sup>Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Cấu trúc Nano và Phân tử (INOMAR), ĐHQG-HCM

\*Email: lmhung@inomar.edu.vn

## 2 PHƯƠNG PHÁP

Các mô hình cụm phân tử sẽ được xây dựng và tính toán bằng phần mềm Gaussian16 [6] và minh họa bằng Gaussview06 [7]. Các cấu trúc phân tử sẽ được tính toán bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (density functional theory, DFT) [8, 9] bao gồm phiếm hàm Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), [10] Becke 3-parameter Lee-Yang-Parr (B3LYP), [11-13] phương pháp lý thuyết nhiễu loạn Moller-Plesset bậc 2 (MP2) [14-18] và phương pháp Hartree-Fock (HF) [19-21]. Các bộ cơ sở trong tính toán bao gồm 6-31G, 6-31G\*, [22-26] 6-311G(d,p) [27-31] cùng với bộ cơ sở cho nguyên tử Fe là SDD [32-34] và LanL2DZ [35-37]. IOP được đặt với tùy chỉnh là 5/7=200 với ý nghĩa là cho phép vòng lặp tối đa 200 lần trong trường tự hợp (self-consistent field) và 6/7=1 cho việc xuất ra 5 orbital ảo trong kết quả tính toán. Phần tính toán tối ưu cấu hình cụm phân tử sẽ được dùng với điều kiện mức năng lượng hội tụ của căn số bậc 2 của trung bình bình phương lực là  $3 \cdot 10^{-4}$ . Các mức năng lượng được tính toán ra đều là ở dưới dạng đơn vị là Hartree và khoảng cách giữa các nguyên tử được trình bày dưới đơn vị Angstrom.

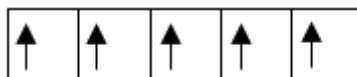
Ở bước đầu tiên, ba loại cụm phân tử sẽ được tạo ra, bao gồm có cụm phân tử có bậc spin là 4, 10, 16. Với 3 nguyên tử Fe trong mỗi cụm phân tử, điều này đồng nghĩa với bậc spin của mỗi nguyên tử Fe sẽ lần lượt tương ứng với spin bậc 2, 4, và 6 (được mô tả ở Hình 2). Trong đó, spin là momen xung lượng riêng của hạt, độ lớn của spin được đặc trưng bởi số lượng tử spin. Trong một nguyên tử Fe, hai loại electron là  $\alpha$  và  $\beta$  khi bắt cặp với nhau cho spin tổng cuối cùng bằng 1. Phần mềm Gaussian qui ước việc sử dụng bậc của spin ( $2S+1$ ). Khi các electron bắt cặp, spin tổng bằng 1 nên chúng sẽ không đóng góp vào đại lượng này. Vậy nên số bậc spin sẽ tương ứng với số electron độc thân. Qua đó, cấu hình electron trong mỗi Fe trong cấu trúc sẽ được sắp xếp tùy thuộc vào spin tổng của hệ, như minh họa ở Hình 2 dưới đây.



A. Cấu hình electron nguyên tử Sắt (III) spin bậc 2



B. Cấu hình electron nguyên tử Sắt (III) spin bậc 4



C. Cấu hình electron nguyên tử Sắt (III) spin bậc 6

**Hình 2.** Cấu hình electron của các nguyên tử Sắt (III) tại phân lớp  $3d^5$ . Với 3 nguyên tử Fe, hệ có thể có 3, 9, hoặc 15 electron tự do, tương ứng với bậc spin là 4, 10, hoặc 16

Trong bước tiếp theo, các cụm phân tử sẽ được tính toán bằng phương pháp DFT cùng với tất cả các bộ cơ sở đã được giới thiệu phía trên. Sau đó, những kết quả được tính ra sẽ được so sánh với nhau và chọn ra những cấu hình có mức năng lượng được tính ra thấp nhất để tiếp tục tính toán với phương pháp MP2 và HF. Cuối cùng, chúng tôi sẽ so sánh mức năng lượng với nhau để từ đó tìm ra được cấu hình bền vững nhất.

## 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

**Tính toán cấu trúc theo phương pháp DFT**

Trong bước này, cấu trúc được tính bằng phương pháp B3LYP. Các mức năng lượng của cấu trúc sau khi tính toán được trình bày dưới Bảng 1. Nhìn chung các mức năng lượng giữa các cấu trúc không chênh lệch nhau nhiều, có thể thấy được rằng các cấu trúc có mức năng lượng giảm dần theo cấu trúc có số bậc spin tăng dần và với bậc spin 16 có mức năng lượng thấp nhất. Tuy nhiên mức chênh lệch rất thấp vào khoảng 0.013 cho đến 0.072 Hartree. Đối với cùng một bộ cơ sở nhưng khác bộ cơ sở cho nguyên tử Sắt thì có thể dễ dàng thấy được rằng mức năng lượng tất cả các mức năng lượng tính được với bộ cơ sở cho nguyên tử Sắt với giả thể SDD luôn thấp hơn bộ cơ sở cho nguyên tử Sắt với giả thể LanL2DZ. Bên cạnh đó, với cùng LanL2DZ nhưng với bộ cơ sở tăng dần lần lượt 6-31G, 6-31G\* và 6-311G(d,p) thì mức năng lượng cũng giảm dần và đạt thấp nhất tại cấu trúc có spin bậc 16 với bộ cơ sở 6-311G(d,p)/LanL2DZ. Ngoài ra, để xác

minh lại xem bậc spin có bị ảnh hưởng trong cấu trúc dạng ion hay không, chúng tôi lặp lại tính toán này cho hệ với nhóm OH<sup>-</sup> bị loại bỏ. Vì vậy, hệ mới có điện tích là +1 và bậc spin (4, 10, hoặc 16). Kết quả cho thấy bậc spin 16 tiếp tục có mức năng lượng thấp nhất. Kết quả dự đoán cũng tương tự với bộ cơ sở cho nguyên tử Sắt với giả thể SDD. Tuy nhiên, mức năng lượng tính được ở bộ cơ sở cho nguyên tử Sắt này đều thấp hơn so với hệ hàm LanL2DZ. Từ những kết quả trên ta có thể thấy rằng với phương pháp tính B3LYP này thì cấu trúc đạt mức năng lượng thấp nhất, cũng là cấu trúc bền nhất trong các cấu trúc được tính toán, là cấu trúc có spin bậc 16.

**Bảng 1.** Năng lượng (Hartree) tính theo phương pháp B3LYP

Cấu trúc	6-31G	6-31G*	6-311G(d,p)
	LanL2DZ	LanL2DZ	LanL2DZ
Spin bậc 4	-1892.123	-1892.517	-1892.970
Spin bậc 10	-1892.136	-1892.519	-1892.978
Spin bậc 16	<b>-1892.188</b>	<b>-1892.566</b>	<b>-1893.030</b>
	SDD	SDD	SDD
Spin bậc 4	-1893.626	-1894.016	-1894.462
Spin bậc 10	-1893.652	-1894.035	-1894.484
Spin bậc 16	<b>-1893.730</b>	<b>-1894.104</b>	<b>-1894.556</b>

**Bảng 2.** Độ dài liên kết giữa nguyên tử Sắt và nhóm OH của kết quả tính ra được từ phương pháp B3LYP

Cấu trúc	6-31G	6-31G*	6-311G(d,p)
	LanL2DZ	LanL2DZ	LanL2DZ
Spin bậc 4	1.795	1.776	1.785
Spin bậc 10	1.794	1.775	1.818
Spin bậc 16	1.828	1.824	1.831
	SDD	SDD	SDD
Spin bậc 4	1.811	1.792	1.799
Spin bậc 10	1.818	1.790	1.818
Spin bậc 16	1.825	1.823	1.828

Các kết quả được tính ra từ phương pháp PBE được trình bày dưới Bảng 3 lại có hai xu hướng khác nhau.

Đối với các cấu trúc dùng bộ cơ sở giả thể cho nguyên tử Sắt là LanL2DZ các cấu trúc có xu hướng tăng dần lần lượt theo cấu trúc có spin bậc 4, 10 và bậc 16. Xu hướng mức năng lượng này đều xảy ra trên các bộ cơ sở 6-31G, 6-31G\* và 6-311G(d,p) và cùng với đó là việc mức năng lượng giảm dần lần lượt theo thứ tự trên. Từ đó có thể thấy được rằng mức năng lượng thấp nhất đối với bộ

cơ sở cho nguyên tử Sắt LanL2DZ là cấu trúc có spin bậc 4 được tính tại bộ cơ sở 6-311G(d,p).

Đối với xu hướng thứ hai của mức năng lượng dùng bộ cơ sở giả thể cho nguyên tử Sắt SDD, kết quả cho khá giống với phương pháp B3LYP trước đó là xu hướng mức năng lượng giảm dần lần lượt theo cấu trúc có spin bậc 4, bậc 10 và thấp nhất tại bậc 16. Cùng với đó, mức năng lượng cũng giảm dần lần lượt theo các bộ cơ sở là 6-31G, 6-31G\* và 6-311G(d,p), cùng với đó là mức năng lượng cao nhất được tính ra của bộ cơ sở này thấp hơn với bộ cơ sở trước đó. Một ví dụ có thể dễ dàng thấy là mức năng lượng được tính ra với bộ cơ sở 6-31G\*/SDD cho cấu trúc có spin bậc 4 là -1892.382 Hartree (là mức năng lượng cao nhất được tính ra cho bộ cơ sở này) thấp hơn so với cấu trúc có spin bậc 16 được tính với bộ cơ sở 6-31g (kết quả thấp nhất trong bộ cơ sở này) là -1892.063 Hartree. Qua đó, kết quả thấp nhất là cấu trúc có spin bậc 16 với việc dùng bộ cơ sở 6-311G(d,p)/SDD.

Có thể thấy rằng với phương pháp PBE đưa ra được hai kết quả xung đột với nhau. Ở trường hợp thứ nhất, tính toán dự đoán cấu trúc có spin bậc 4 là bền nhất và phần còn lại dự đoán cấu trúc có spin bậc 16 là bền nhất. Tuy nhiên, với bộ cơ sở cho nguyên tử Sắt SDD thì mức năng lượng tính toán được vẫn thấp hơn mức năng lượng dùng hệ hàm LanL2DZ tính toán ra được.

**Bảng 3.** Năng lượng (Hartree) được tính theo phương pháp PBE

Cấu trúc	6-31G	6-31G*	6-311G(d,p)
	LanL2DZ	LanL2DZ	LanL2DZ
Spin bậc 4	<b>-1890.5382</b>	<b>-1890.900</b>	<b>-1891.344</b>
Spin bậc 10	-1890.538	-1890.893	-1891.342
Spin bậc 16	-1890.5377	-1890.8845	-1891.338
	SDD	SDD	SDD
Spin bậc 4	-1892.025	-1892.382	-1892.819
Spin bậc 10	-1892.040	-1892.391	-1892.831
Spin bậc 16	<b>-1892.063</b>	<b>-1892.406</b>	<b>-1892.849</b>

**Bảng 4.** Độ dài liên kết giữa nguyên tử Sắt và nhóm OH của kết quả tính ra được từ phương pháp PBE

Cấu trúc	6-31G	6-31G*	6-311G(d,p)
	LanL2DZ	LanL2DZ	LanL2DZ
Spin bậc 4	1.811	1.793	1.803
Spin bậc 10	1.818	1.797	1.809
Spin bậc 16	1.851	1.838	1.847
	SDD	SDD	SDD
Spin bậc 4	1.806	1.795	1.802
Spin bậc 10	1.814	1.802	1.808
Spin bậc 16	1.846	1.838	1.846

### Tính toán cấu trúc theo phương pháp HF và MP2

Sau khi các cấu trúc phân tử được tính toán ở trên, các kết quả được tính ra có mức năng lượng thấp nhất là cấu trúc được tính bằng phương pháp B3LYP cùng bộ cơ sở 6-311G(d,p) và SDD. Chúng được dùng để tiếp tục tính toán với hai phương pháp HF và MP2 với cùng các bộ cơ sở trên.

Kết quả tính toán được từ phương pháp HF được trình bày ở Bảng 5 và phương pháp MP2 được trình bày ở Bảng 7 có thể dễ dàng nhận thấy được là gần như nhau. Tuy nhiên, vẫn có xuất hiện chênh lệch nhỏ ở một vài cấu trúc tính bằng các bộ cơ sở và hệ hàm khác nhau nhưng nhìn chung độ chênh lệch rất thấp nên ta có thể bỏ qua và nhận xét chung một cách tổng thể.

**Bảng 5.** Năng lượng (Hartree) tính theo phương pháp HF

Cấu trúc	6-31G	6-31G*	6-311G(d,p)
	LanL2DZ	LanL2DZ	LanL2DZ
Spin bậc 4	-1880.875	-1881.488	-1881.909
Spin bậc 10	-1881.087	-1881.658	-1882.107
Spin bậc 16	<b>-1881.432</b>	<b>-1882.020</b>	<b>-1882.418</b>
	SDD	SDD	SDD
Spin bậc 4	-1882.413	-1883.066	-1883.369
Spin bậc 10	-1882.596	-1883.157	-1883.547
Spin bậc 16	<b>-1882.952</b>	<b>-1883.535</b>	<b>-1883.930</b>

**Bảng 6.** Độ dài liên kết giữa nguyên tử Sắt và nhóm OH của kết quả tính ra được từ phương pháp HF

Cấu trúc	6-31G	6-31G*	6-311G(d,p)
	LanL2DZ	LanL2DZ	LanL2DZ
Spin bậc 4	1.787	1.787	1.787
Spin bậc 10	1.818	1.818	1.818
Spin bậc 16	1.814	1.824	1.833
	SDD	SDD	SDD
Spin bậc 4	1.787	1.787	1.787
Spin bậc 10	1.818	1.818	1.818
Spin bậc 16	1.832	1.836	1.840

**Bảng 7.** Cấu hình tính theo phương pháp MP2

Cấu trúc	6-31G	6-31G*	6-311G(d,p)
	LanL2DZ	LanL2DZ	LanL2DZ
Spin bậc 4	-1880.875	-1881.488	-1881.909
Spin bậc 10	-1881.087	-1881.658	-1882.107
Spin bậc 16	<b>-1881.403</b>	<b>-1882.003</b>	<b>-1882.404</b>
	SDD	SDD	SDD
Spin bậc 4	-1882.413	-1883.066	-1883.369
Spin bậc 10	-1882.596	-1883.157	-1883.547
Spin bậc 16	<b>-1882.952</b>	<b>-1883.516</b>	<b>-1883.916</b>

**Bảng 8.** Độ dài liên kết giữa nguyên tử Sắt và nhóm OH của kết quả tính ra được từ phương pháp MP2

Cấu trúc	6-31G	6-31G*	6-311G(d,p)
	LanL2DZ	LanL2DZ	LanL2DZ
Spin bậc 4	1.787	1.787	1.787
Spin bậc 10	1.818	1.818	1.818
Spin bậc 16	1.814	1.815	1.829
	SDD	SDD	SDD
Spin bậc 4	1.787	1.787	1.787
Spin bậc 10	1.818	1.818	1.818
Spin bậc 16	1.832	1.822	1.823

Các cấu trúc được tính với cùng bộ cơ sở chung và bộ cơ sở giả thế cho nguyên tử Sắt thì mức năng lượng sẽ giảm dần theo cấu trúc có bậc spin tăng và đạt mức năng lượng thấp nhất tại cấu trúc có spin bậc 16 tương ứng như các kết quả được tính trước đó với phương pháp B3LYP. Các mức năng lượng có xu hướng giảm dần khi các bộ cơ sở tăng lên từ 6-31G, 6-31G\* và 6-311G(d,p) với cùng bộ cơ sở cho nguyên tử Sắt. Ví dụ, cấu trúc có spin bậc 4 thì với bộ cơ sở 6-31G/LanL2DZ với mức năng lượng là -1880.875 Hartree,

6-31G\*/LanL2DZ với mức năng lượng là -1881.488 Hartree và 6-311G(d,p)/LanL2DZ là -1881.909 Hartree. Thêm vào đó, các cấu trúc dùng cùng một bộ cơ sở nhưng khác nhau bộ cơ sở giả thế cho nguyên tử Sắt thì các kết quả đều cho thấy mức năng lượng của bộ cơ sở SDD thấp hơn bộ cơ sở LanL2DZ. Các kết quả của hai phương pháp này đều cho ra khá giống với các kết quả được tính bằng phương pháp B3LYP và kết quả của phương pháp PBE với bộ cơ sở cho nguyên tử Sắt là SDD.

#### 4 KẾT LUẬN

Qua những kết quả tính toán được bằng bốn phương pháp khác nhau (B3LYP, PBE, HF, và MP2) thì phương pháp PBE cho hai xu hướng dự đoán khác nhau: với bộ cơ sở giả thế cho nguyên tử Sắt là LanL2DZ thì tính toán dự đoán cấu trúc có spin bậc 3 là cấu trúc bền nhất và kém bền nhất là cấu trúc có spin bậc 16. Còn đối với các kết quả tính toán được với bộ cơ sở giả thế SDD cho nguyên tử Sắt thì dự đoán ngược lại là cấu trúc có spin bậc 16 là bền nhất và cấu trúc có spin bậc 4 là kém bền nhất.

Các phương pháp là B3LYP, HF và MP2 đều cho ra những dự đoán giống nhau về kết quả là đều cho ra các mức năng lượng giảm dần lần lượt cấu trúc có spin bậc 4, bậc 10 và thấp nhất tại bậc 16. Bên cạnh đó, cấu trúc được tính bằng bộ cơ sở SDD luôn có mức năng lượng thấp hơn bộ cơ sở LanL2DZ. Bên cạnh đó, dù rằng có sự khác biệt trong kết quả mức năng lượng được tính giữa các phương pháp nhưng nhìn chung độ dài liên kết giữa nguyên tử Sắt và nhóm OH có xu hướng gia tăng từ spin bậc 4 đến bậc 16. Các kết quả được trình bày trong bảng 2, 4, 6 và 8.

Với những kết quả đạt được từ những phương pháp tính toán và các bộ cơ sở khác nhau thì chúng tôi tin tưởng vào các phương pháp B3LYP, HF và MP2 hơn PBE khi các kết quả đưa ra đều nhất quán với nhau với xu hướng dự đoán có hệ thống mức năng lượng tính được từ các cấu trúc. Từ đó chúng tôi đưa ra kết luận rằng với các cấu trúc MOFs MIL-100 sử dụng khung kim loại Sắt (III) thì spin bậc 16 là bền nhất trong các sự lựa chọn.

*Lời cảm ơn: Chúng tôi cảm ơn tài nguyên tính toán hiệu năng cao tại Trung tâm Vật liệu Cấu trúc Nano và Phân tử (INOMAR) phục vụ cho tính toán trong đề tài này. Ngoài ra, chúng tôi được tài trợ kinh phí từ NAFOSTED (103.01-2016.53).*

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, "Metal-organic frameworks: a new class of porous materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 73, no. 1-2, pp. 3-14, 2004.
- [2] D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, "Metal-organic frameworks: opportunities for catalysis", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 48, no. 41, pp. 7502-13, 2009.
- [3] P. Horcajada, et al., "Metal-organic frameworks in biomedicine", *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 1232-68, 2012.
- [4] A. Corma, H. Garcia, F.X. Llabres i Xamena, "Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis", *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 8, pp. 4606-55, 2010.
- [5] P. Horcajada, et al., "Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores", *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 27, pp. 2820-2, 2007.
- [6] M.J. Frisch, et al., Gaussian 16 Rev. B.01. 2016: Wallingford, CT.
- [7] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016..
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, pp. B864-B871, 1964.
- [9] W. Kohn, L.J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133-A1138, 1965.
- [10] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865-3868, 1996.
- [11] A.D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *The Journal of Chemical*

- Physics*, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652, 1993.
- [12] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, *Physical Review B*, vol. 37, no. 2 pp. 785–789, 1988.
- [13] A.D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, *Physical Review A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, 1988.
- [14] M.J. Frisch, M. Head-Gordon, J.A. Pople, “A direct MP2 gradient method”, *Chemical Physics Letters*, vol. 166, no. 3, pp. 275–280, 1990.
- [15] M.J. Frisch, M. Head-Gordon, J.A. Pople, “Semi-direct algorithms for the MP2 energy and gradient”, *Chemical Physics Letters*, vol. 166, no. 3, pp. 281–289, 1990.
- [16] M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, “MP2 energy evaluation by direct methods”, *Chemical Physics Letters*, vol. 153, no. 6, pp. 503–506, 1988.
- [17] S. Sæbø, J. Almlöf, “Avoiding the integral storage bottleneck in LCAO calculations of electron correlation”, *Chemical Physics Letters*, vol. 154, no. 1, pp. 83–89, 1989.
- [18] M. Head-Gordon, T. Head-Gordon, “Analytic MP2 frequencies without fifth-order storage. Theory and application to bifurcated hydrogen bonds in the water hexamer”, *Chemical Physics Letters*, vol. 220, no. 1–2, pp. 122–128, 1994.
- [19] C.C.J. Roothaan, “New developments in molecular orbital theory, *Reviews of Modern Physics*, vol. 23, no. 2, pp. 69–89, 1951.
- [20] J.A. Pople, R.K. Nesbet, “Self-consistent orbitals for radicals”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 22, no. 3, pp. 571–572, 1954.
- [21] R. McWeeny, G. Diercksen, “Self-Consistent Perturbation Theory. II. Extension to Open Shells”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 49, no. 11, pp. 4852–4856, 1968.
- [22] R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, “Self-consistent molecular-orbital methods. ix. an extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, no. 2, pp. 724–728, 1971.
- [23] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, “Self-consistent molecular orbital methods, XII. further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 56, no. 5, pp. 2257–2261, 1972.
- [24] P.C. Hariharan, J.A. Pople, “The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies”, *Theoretica. Chimica. Acta.*, vol. 28, no. 3, pp. 213–222, 1973.
- [25] P.C. Hariharan, J.A. Pople, “Accuracy of AHnequilibrium geometries by single determinant molecular orbital theory”, *Molecular Physics*, vol. 27, no. 1, pp. 209–214, 2006.
- [26] M.S. Gordon, “The isomers of silacyclopropane”, *Chemical Physics Letters*, vol. 76, no. 1, pp. 163–168, 1980.
- [27] J.P. Blaudeau, et al., “Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 107, no. 13, pp. 5016–5021, 1997.
- [28] A.J.H. Wachters, “Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 52, no. 3, pp. 1033–1036, 1970.
- [29] P.J. Hay, “Gaussian basis sets for molecular calculations. The representation of 3d orbitals in transition-metal atoms”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 66, no. 10, pp. 4377–4384, 1977.
- [30] K. Raghavachari, G.W. Trucks, “Highly correlated systems. Excitation energies of first row transition metals Sc–Cu”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 91, no. 2, pp. 1062–1065, 1989.
- [31] R.C. Binning, L.A. Curtiss, “Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga–Kr”, *Journal of Computational Chemistry*, vol. 11, no. 10, pp. 1206–1216, 1990.
- [32] P. Fuentealba, et al., “A proper account of core-polarization with pseudopotentials: single valence-electron alkali compounds”, *Chemical Physics Letters*, vol. 89, no. 5, pp. 418–422, 1982.
- [33] L. von Szentpály, et al., “Pseudopotential calculations on Rb+2, Cs+2, RbH+, CsH+ and the mixed alkali dimer ions”, *Chemical Physics Letters*, vol. 93, no. 6, pp. 555–559, 1982.
- [34] P. Fuentealba, et al., “On the reliability of semi-empirical pseudopotentials: simulation of Hartree-Fock and Dirac-Fock results”, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 16, no. 11, pp. L323–L328, 1983.
- [35] P.J. Hay, W.R. Wadt, “Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 82, no. 1, pp. 270–283, 1985.
- [36] W.R. Wadt, P.J. Hay, “Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 82, no. 1, pp. 284–298, 1985.
- [37] W.R. Wadt, P.J. Hay, “Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 82, no. 1, pp. 299–310, 1985.

# Investigating the spin state and electronic structure of the Fe<sub>3</sub>O cluster from MOF MIL-100(Fe)

Nguyen Minh Thu<sup>1</sup>, Ha Phuong Thao<sup>2</sup>, Phan Bach Thang<sup>2</sup>, Le Minh Hung<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Materials Technology, VNU-HCM University of Technology

<sup>2</sup>Center for Innovative Materials and Architectures

\*Corresponding author: lmhung@inomar.edu.vn

*Received: 06-08-2018; Accepted: 03-12-2018; Published: 31-12-2018*

**Abstract**—In this paper, we investigate the spin state of the Fe<sub>3</sub>O cluster from MIL-100(Fe), each Fe site of which possesses either one unpaired electron, three unpaired electrons, or five unpaired electrons. Total energies with respect to different spin states were optimized with the PBE, B3LYP, HF, and MP2 methods in combination with various basis sets (6-31G, 6-31G\*, 6-311G(d,p)) for non-metal ions and pseudopotentials for Fe (SDD and LanL2DZ). The

results of B3LYP, MP2, and HF methods predicted that each Fe site had five unpaired electrons in the most stable spin state. However, the results of PBE show two opposite cases. In one case, PBE predicted each Fe had one unpaired electron, while in the remaining PBE cases, each Fe site was predicted to exhibit five unpaired electrons. We finally conclude the Fe<sub>3</sub>O cluster with 15 unpaired electrons is the most stable structure.

**Keywords**—MOF MIL-100(Fe), spin state, electronic structure