

Nghiên cứu lý thuyết sự hấp phụ các phân tử hữu cơ dễ bay hơi trên bề mặt MoSe_2

Nguyễn Ngọc Trí*, Cao Thị Hương

Phòng Thí nghiệm Hóa học Tính toán và Mô phỏng, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn,
70 An Dương Vương, phường Nguyễn Văn Cừ, TP Quy Nhơn, tỉnh Bình Định, Việt Nam

Ngày nhận bài 23/1/2024; ngày chuyển phân biện 25/1/2024; ngày nhận phân biện 4/4/2024; ngày chấp nhận đăng 14/2/2025

Tóm tắt:

Việc hiểu cơ chế hấp phụ các phân tử trên bề mặt vật liệu như dichalcogenide kim loại chuyển tiếp có ý nghĩa quan trọng để đánh giá đầy đủ các hiện tượng bề mặt cũng như tính chất điện tử của vật liệu. Trong nghiên cứu này, tác giả sử dụng các tính toán hóa học lượng tử để khảo sát chi tiết sự tương tác giữa các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) trên bề mặt MoSe_2 . Các cấu hình hấp phụ được làm bền bởi tương tác $\text{Se} \cdots \text{H/C/O}$. Kết quả cho thấy, sự hấp phụ các phân tử trên bề mặt MoSe_2 được đánh giá là hấp phụ vật lý yếu. Khả năng hấp phụ của các phân tử trên MoSe_2 giảm dần theo thứ tự $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{C}_5\text{H}_{12} > \text{C}_2\text{H}_3\text{CHO} > \text{H}_3\text{COCH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$. Các phân tích nguyên tử trong phân tử (AIM) và orbital liên kết thích hợp (NBO) chỉ ra rằng, các tương tác ngoại phân tử $\text{Se} \cdots \text{H/C/O}$ đều thuộc loại tương tác yếu và có bản chất không cộng hóa trị. Kết quả đạt được cho thấy, MoSe_2 dạng đơn lớp có khả năng cảm biến tốt đối với các VOC. Thời gian tái tạo bề mặt MoSe_2 trong các hệ khảo sát ở nhiệt độ phòng rất nhanh. Như vậy, MoSe_2 đơn lớp được mong đợi có tiềm năng trong ứng dụng cảm biến các hợp chất VOC.

Từ khóa: hợp chất hữu cơ dễ bay hơi, lý thuyết phiếm hàm mật độ, MoSe_2 , sự hấp phụ, tương tác bề mặt.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 2.5

Theoretical study on the adsorption of volatile organic compounds on MoSe_2 surface

Ngoc Tri Nguyen*, Thi Huong Cao

Lab of Computational Chemistry and Modelling, Faculty of Natural Sciences, Quy Nhon University,
70 An Duong Vuong Street, Nguyen Van Cu Ward, Quy Nhon City, Binh Dinh Province, Vietnam

Received 23 January 2024; revised 4 April 2024; accepted 14 February 2025

Abstract:

Understanding the adsorption mechanism of molecules on material surfaces, such as transition metal dichalcogenides, is of great significance for fully evaluating insights into phenomena and electronic properties on material surfaces. In this work, we conducted quantum chemical calculations to investigate the interaction between volatile organic compounds (VOC) and MoSe_2 surface in detail. The $\text{Se} \cdots \text{H/C/O}$ intermolecular interactions contribute to stable adsorption configurations. Results indicate that the process of molecules adsorbed onto MoSe_2 is evaluated as weak physical adsorption. The adsorption ability of molecules on MoSe_2 decreases in the order of $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{C}_5\text{H}_{12} > \text{C}_2\text{H}_3\text{CHO} > \text{H}_3\text{COCH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$. The atoms in molecules (AIM) and natural bond orbital (NBO) analyses reveal that the $\text{Se} \cdots \text{H/C/O}$ intermolecular contacts are weak interactions and are non-covalent in nature. The obtained results indicate that the MoSe_2 monolayer has good sensitivity for volatile organic compounds. The recovery time for the MoSe_2 surface in the investigated systems is speedy after adsorption at room temperature. Therefore, monolayer MoSe_2 is anticipated to be a promising candidate for sensing applications involving VOC.

Keywords: adsorption, density functional theory, MoSe_2 , surface interaction, volatile organic compounds.

Classification numbers: 1.4, 2.4, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: nguyennngoctri@qnu.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Việc phát hiện, loại bỏ các VOC hoặc chuyển chúng thành một số hợp chất thân thiện môi trường là một trong những chủ đề quan trọng được các nhà khoa học quan tâm sâu sắc, bởi những tác hại của chúng đối với sức khỏe con người và hệ sinh thái [1]. Nhiều nghiên cứu với mục đích tìm kiếm vật liệu xúc tác, vật liệu hấp phụ hay cảm biến thích hợp để loại bỏ khí độc hại hay VOC đã được thực hiện [2, 3]. Các hệ vật liệu khác nhau đã được khảo sát, đánh giá trên cả hai khía cạnh lý thuyết mô phỏng và thực nghiệm. Trong số đó, các vật liệu chalcogenide kim loại chuyển tiếp nổi lên như những ứng cử viên đầy hứa hẹn trong các ứng dụng về quang xúc tác, cảm biến khí.

Gần đây, các nghiên cứu về vật liệu MoSe_2 - một trong những chalcogen kim loại điển hình, cho thấy bề mặt pha 2H-MoSe_2 có khả năng tương tác tốt với phân tử dextran chứa nhóm chức -OH [4]. Các đơn lớp MoSe_2 dạng thuần khiết và pha tạp kim loại được đánh giá có khả năng hấp phụ và cảm biến tốt các khí gây hại như CO_2 , NH_3 , SO_2 , H_2S hay các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi: CH_3COCH_3 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [5-9]. Tuy nhiên, trong các nghiên cứu trước đây, sự tương tác giữa các phân tử VOC trên các bề mặt vật liệu nói chung và MoSe_2 nói riêng chưa được phân tích chi tiết. Cụ thể, sự hấp phụ methanol và ethanol lên MoSe_2 khá yếu và được làm bền bởi liên kết hydrogen $\text{H}\cdots\text{Se}$, tuy nhiên sự hình thành và độ bền của liên kết này chưa được báo cáo đầy đủ [8]. Tương tự, sự có mặt tương tác ngoại phân tử $\text{Se}\cdots\text{C/N/O}$ được xác định dựa vào sự chuyển mật độ điện tích giữa các vị trí ở phân tử acetone và bề mặt MoSe_2 [5]. Đối với khảo sát về sự hấp phụ NH_3 , SO_2 , H_2S trên MoSe_2 , các tương tác $\text{Se}\cdots\text{N}$, $\text{Se}\cdots\text{H}$ hình thành và đóng góp vào việc làm bền các cấu hình hấp phụ chưa được đánh giá tường minh [6, 7, 9]. Việc phân tích làm rõ bản chất tương tác hấp phụ có ý nghĩa thiết thực trong việc hiểu các quá trình diễn ra trên bề mặt vật liệu. Hơn nữa, các kết quả từ tính toán mô phỏng giúp định hướng cho các nghiên cứu thực nghiệm xa hơn trong việc lựa chọn các bề mặt vật liệu phù hợp để ứng dụng hiệu quả trong cảm biến hay xúc tác [10]. Do vậy, nghiên cứu hiện tại sử dụng các tính toán lý thuyết phiếm hàm mật độ có sự bổ sung các hiệu chỉnh về tương tác van der Waals để khảo sát sự hấp phụ các phân tử VOC với các nhóm chức khác nhau trên các bề mặt MoSe_2 , từ đó hiểu rõ hơn về sự hình thành và vai trò các tương tác bề mặt trong quá trình hấp phụ.

2. Phương pháp nghiên cứu

Bề mặt MoSe_2 và các phân tử VOC gồm isopentane ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$), propan-1-ol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), propenal ($\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$), acetone (CH_3COCH_3) và ethylamine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) được tối ưu bằng chương trình VASP sử dụng phiếm hàm vdW-DF2 [11-13]. Đối với MoSe_2 dạng đơn lớp (2H-MoSe_2 , $\text{P6}_3/\text{mmc}$ [14]), mô hình tính toán được thiết kế với kích thước $4\times 4\times 1$ ứng với độ lớn các chiều: $a=12,66$ Å; $b=12,66$ Å; $c=25,44$ Å. Ở đây, chiều c (trục z) được xem

xét với khoảng không gian trống (lớn hơn 15 Å) đủ lớn để bỏ qua các tương tác biên không cần thiết trong quá trình tối ưu hóa hình học. Năng lượng phân tách sóng phẳng ($E_{\text{cut-off}}$) được lựa chọn ở 450 eV và các điểm mạng lưới mô tả trường Brillouin được thiết lập với kích thước $2\times 2\times 1$. Một số đặc trưng của quá trình tối ưu hóa hình học như sự hội tụ về lực và năng lượng được xem xét tương ứng ở mức nhỏ hơn 0,01 và 1×10^{-5} eV. Các giá trị năng lượng đặc trưng như năng lượng hấp phụ (E_{ads}), năng lượng tương tác (E_{int}), năng lượng biến dạng bề mặt ($E_{\text{D-surf}}$) và biến dạng phân tử ($E_{\text{D-mol}}$) được tính theo các biểu thức sau:

$$\begin{aligned} E_{\text{ads}} &= E_{\text{conf}} - E_{\text{surf}} - E_{\text{mol}}; \\ E_{\text{int}} &= E_{\text{conf}} - E_{\text{surf}}^* - E_{\text{mol}}^*; \\ E_{\text{D-surf}} &= E_{\text{surf}}^* - E_{\text{surf}}; \\ E_{\text{D-mol}} &= E_{\text{mol}}^* - E_{\text{mol}} \end{aligned}$$

trong đó: E_{conf} , E_{surf} , E_{mol} là giá trị năng lượng tính cho các hình học tối ưu của cấu hình hấp phụ, bề mặt và phân tử; E_{surf}^* và E_{mol}^* là giá trị năng lượng điểm đơn của các cấu trúc bề mặt và phân tử được tách ra từ cấu hình hấp phụ bền và không tối ưu lại.

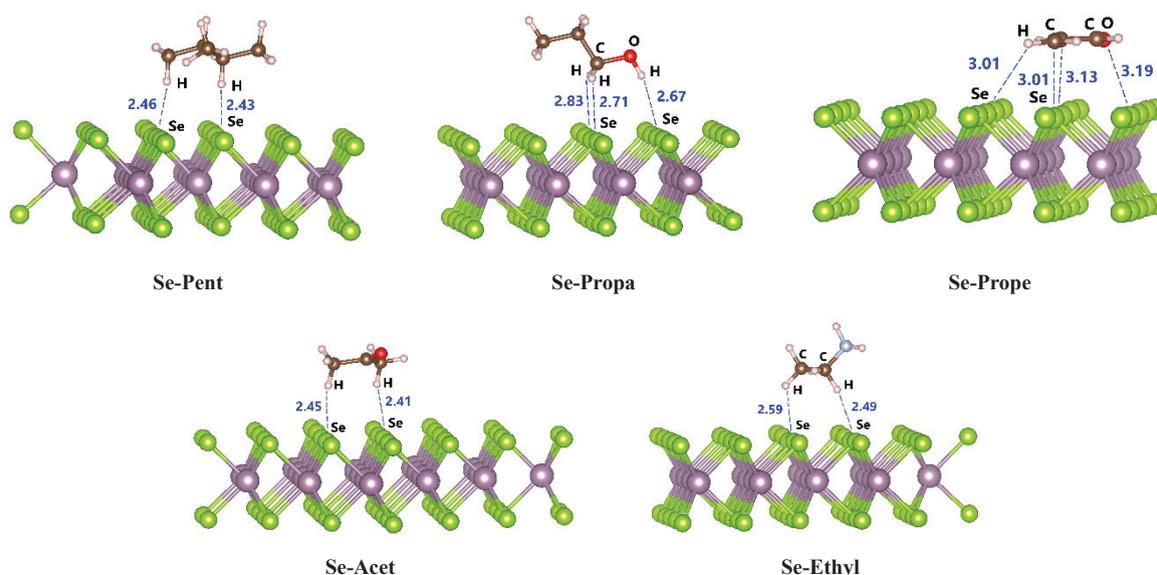
Thêm vào đó, để hiểu rõ hơn về độ bền và bản chất tương tác giữa phân tử và bề mặt vật liệu, các tính toán về hình học topo, các điểm tới hạn liên kết (BCP) được thực hiện bằng chương trình AIMAll ở mức lý thuyết B3LYP/LANL2DZ [15]. Sự hình thành các tương tác ngoại phân tử, sự chuyển mật độ electron tại các vị trí tương tác trong các cấu hình hấp phụ bền được xem xét thêm bởi phân tích dựa trên cách tiếp cận orbital liên kết thích hợp (NBO) tại cùng mức lý thuyết trên [16]. Các tính toán này được thực hiện bởi chương trình Gaussian 09, tương tự như các hệ nghiên cứu trước đây [10, 17].

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Cấu trúc hình học bền

Thực hiện tối ưu hóa các cấu trúc của sự hấp phụ các phân tử VOC bao gồm isopentane, propan-1-ol, propenal, acetone và ethylamine lên bề mặt MoSe_2 sử dụng phiếm hàm vdW-DF2, chúng tôi thu được các cấu hình hấp phụ bền đối với mỗi hệ vật liệu-phân tử (MoSe_2 -VOC) như chỉ ra ở hình 1. Các cấu hình hấp phụ được ký hiệu Se-Pent, Se-Propa, Se-Prope, Se-Acet, Se-Ethyl tương ứng với các phân tử isopentane, propan-1-ol, propenal, acetone và ethylamine.

Kết quả tối ưu hình học thấy, ở các cấu hình hấp phụ bền xuất hiện nhiều tương tác ngoại phân tử $\text{Se}\cdots\text{H/C/O}$ giữa các vị trí Se (trên bề mặt MoSe_2) với các nguyên tử H, C, O trong các phân tử hợp chất hữu cơ. Đáng chú ý, các phân tử có xu hướng sắp xếp theo kiểu nằm ngang, song song với bề mặt MoSe_2 trong sự hình thành các tương tác bề mặt trong các cấu hình hấp phụ. Như được chỉ ra ở hình 1, các khoảng cách $\text{Se}\cdots\text{H}$ và $\text{Se}\cdots\text{C/O}$ trong các cấu hình hấp phụ có giá trị tương ứng trong khoảng 2,41-3,01 Å và 3,01-3,19 Å. Các giá trị này đều nhỏ hơn tổng bán kính van der Waals của các nguyên tử tham gia tương tác. Cụ thể, bán kính van der



Hình 1. Các cấu trúc bền đối với sự hấp phụ các phân tử hữu cơ trên bề mặt vật liệu MoSe₂ (khoảng cách đơn vị Å, các nguyên tử Mo, Se, C, H, O, N tương ứng với các hình cầu màu tím, xanh lá, xám, trắng, đỏ, xanh lơ).

Waals của các nguyên tử H, C, O, Se lần lượt là 1,20, 1,70, 1,50 và 1,90 Å. Thêm vào đó, độ lớn các khoảng cách liên kết hydrogen trong các hệ khảo sát xấp xỉ và hơi lớn hơn so với các hệ RCHZ...RCHZ với R là các nhóm thế, Z là các nguyên tố chalcogen như S, Se [18]. Do đó, các tác giả nhận định, bước đầu có sự hình thành các tương tác yếu như liên kết hydrogen kiểu Se...H và tương tác chalcogen Se...C/O trong quá trình hấp phụ các phân tử VOC trên bề mặt MoSe₂.

3.2. Các giá trị năng lượng của quá trình hấp phụ

Để đánh giá khả năng hấp phụ của các phân tử hợp chất hữu cơ lên trên bề mặt MoSe₂, tác giả xem xét các đại lượng đặc trưng như năng lượng hấp phụ (E_{ads}), năng lượng tương tác (E_{int}) của các cấu hình hấp phụ, năng lượng biến dạng đối với bề mặt và phân tử (E_{D-surf} , E_{D-mol}). Tất cả các giá trị này được liệt kê trong bảng 1.

Bảng 1. Năng lượng hấp phụ, năng lượng tương tác và năng lượng biến dạng (đơn vị kcal.mol⁻¹) đối với các hệ MoSe₂ - hợp chất hữu cơ dễ bay hơi.

Cấu hình	E_{ads}	E_{int}	E_{D-surf}	E_{D-mol}
Se-Pent	-2,8	-4,6	1,4	0,4
Se-Propa	-4,8	-5,5	0,7	0,0
Se-Prope	-1,2	-2,3	1,2	0,0
Se-Acet	-0,9	-1,4	0,5	0,0
Se-Ethyl	-0,2	-1,4	1,2	0,0

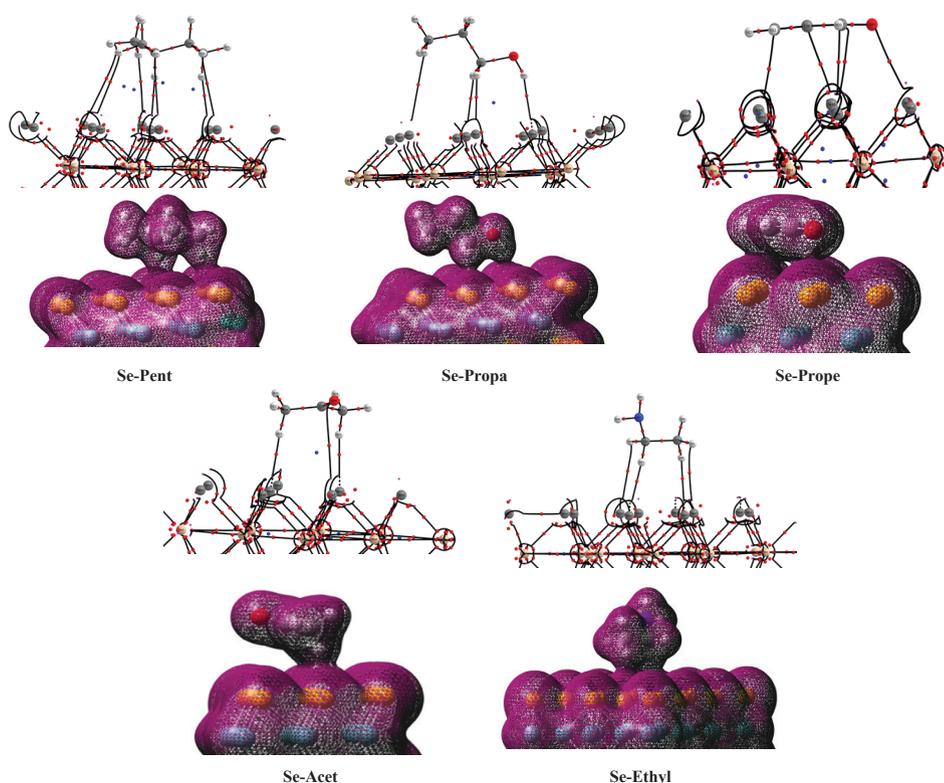
Kết quả tính toán cho thấy, năng lượng hấp phụ đối với các hệ khảo sát trong khoảng -0,2 đến -4,8 kcal.mol⁻¹ và tăng theo thứ tự Se-Propa < Se-Pent < Se-Prope < Se-Acet < Se-Ethyl (bảng 1). Do đó, sự hấp phụ các phân tử VOC trên bề mặt MoSe₂ khá yếu và giảm theo trình tự các phân tử

propan-1-ol > isopentane > propenal > acetone > ethylamine. Thêm vào đó, năng lượng tương tác đối với các cấu hình hấp phụ trong khoảng từ -1,4 đến -5,5 kcal.mol⁻¹ và biến đổi tương tự năng lượng hấp phụ. Đáng chú ý, năng lượng tương tác và hấp phụ đối với Se-Propa có giá trị âm hơn so với các phân tử VOC còn lại, chứng tỏ propan-1-ol tương tác tốt với bề mặt MoSe₂.

Bên cạnh đó, sự biến dạng phân tử và bề mặt là một đặc trưng quan trọng trong quá trình hấp phụ. Từ bảng 1 cho thấy, giá trị năng lượng biến dạng của các cấu trúc bề mặt MoSe₂ và phân tử VOC đều khá nhỏ, trong khoảng 0,0-1,4 kcal.mol⁻¹. Do đó, cấu trúc bề mặt và các phân tử biến đổi không đáng kể trong quá trình hấp phụ. Trong đó, cấu trúc bề mặt MoSe₂ (E_{D-surf} trong khoảng 0,5-1,4 kcal.mol⁻¹) bị biến dạng nhiều hơn so với ở các phân tử VOC (E_{D-mol} trong khoảng 0,0-0,4 kcal.mol⁻¹). Điều này tương tự như nhận định trước đây về sự thay đổi cấu trúc bề mặt TiO₂ so với các phân tử hữu cơ trong quá trình hấp phụ [19].

3.3. Phân tích nguyên tử trong phân tử và orbital liên kết thích hợp

Để hiểu rõ hơn bản chất, độ bền của các tương tác bề mặt trong quá trình hấp phụ, chúng tôi tiến hành phân tích AIM và NBO cho các cấu trúc bền đối với mỗi hệ MoSe₂-VOC tại mức lý thuyết B3LYP/LANL2DZ. Theo đó, hình học topo thể hiện ở hình 2. Một số thông số đặc trưng tại các BCP bao gồm mật độ electron ($\rho(r)$), Laplacian của mật độ electron ($\nabla^2(\rho(r))$) và tổng năng lượng (thế năng và động năng) mật độ electron ($H(r)$) được liệt kê trong bảng 2. Bên cạnh đó, sự chuyển mật độ electron tổng (EDT) và năng lượng bền hóa bậc 2 - năng lượng siêu liên hợp ngoại phân tử ($E^{(2)}$) được phân tích theo cách tiếp cận NBO và được chỉ ra trong bảng 2.



Hình 2. Hình học topo và giản đồ mật độ electron tổng của các cấu trúc bền đối với các hệ MoSe₂-VOC khảo sát (isovalue=0,005 au).

Bảng 2. Các đại lượng đặc trưng của hình học topo ($\nabla^2(\rho(r))$, $\rho(r)$, $H(r)$ đơn vị au) và phân tích NBO (EDT đơn vị e, $E^{(2)}$ đơn vị kcal.mol⁻¹) các cấu trúc bền với MoSe₂ ở mức lý thuyết B3LYP/LANL2DZ.

Cấu hình	BCP	$\rho(r)$	$\nabla^2(\rho(r))$	$H(r)$	$E^{(2)}$	EDT
Se-Pent	Se...H	0,019	0,057	0,001	-2,6	0,008
	Se...H	0,021	0,061	0,001	-2,5	
Se-Propa	Se...H(C)	0,010	0,031	0,001	-1,7	0,003
	Se...H(C)	0,013	0,040	0,002	-0,5	
	Se...H(O)	0,012	0,036	0,001	-1,9	
Se-Prope	Se...H	0,008	0,027	0,001	---	-0,019
	Se...C	0,016	0,053	0,000	-4,4	
	Se...C	0,014	0,044	0,001	-3,2	
	Se...O	0,009	0,034	0,001	-0,7	
Se-Acet	Se...H	0,019	0,058	0,001	-3,1	-0,007
	Se...H	0,021	0,062	0,001	-4,2	
Se-Ethyl	Se...H	0,015	0,051	0,002	-1,8	0,006
	Se...H	0,018	0,056	0,001	-5,5	

Phân tích hình học topo của các cấu trúc hấp phụ bền (hình 2) thấy rằng, có sự xuất hiện các BCP giữa các sự tương tác Se...H/C/O. Thêm vào đó, các giá trị $\rho(r)$ và $\nabla^2(\rho(r))$ tại các BCP Se...H/C/O tương ứng trong khoảng 0,008-0,021 và 0,027-0,062 au (bảng 2), đều nằm trong giới hạn cho sự hình thành tương tác yếu không cộng hóa trị [20, 21]. Do đó, các tương tác ngoại phân tử kiểu Se...H là

các liên kết hydrogen, Se...C/O là các tương tác chalcogen. Trong đó, các liên kết hydrogen kiểu Se...H có giá trị $\rho(r)$ trong khoảng 0,008-0,021 au khác nhau không đáng kể so với các tương tác Se...C/O ($\rho(r)$ trong khoảng 0,009-0,016 au). Ngoài ra, các giá trị $H(r)$ tính được đều dương nhỏ, chứng tỏ các tương tác ngoại phân tử trong các hệ khảo sát đều có bản chất không cộng hóa trị. Như vậy, các liên kết hydrogen Se...H và tương tác chalcogen Se...C/O đều là các tương tác yếu, có bản chất không cộng hóa trị và đóng góp hỗ trợ nhau trong việc làm bền các cấu hình hấp phụ. Sự hình thành nhiều liên kết hydrogen C-H...Se, đặc biệt sự có mặt liên kết O-H...Se làm cho cấu hình Se-Propa trở nên bền hơn so với các cấu hình hấp phụ còn lại.

Bên cạnh đó, sự xuất hiện các vùng xen phủ mật độ electron giữa các vị trí trên phân tử với bề mặt vật liệu, minh chứng thêm cho sự hình thành các tương tác ngoại phân tử ở các hệ MoSe₂-VOC. Ở đây, sự xen phủ mật độ electron tập trung ở các vị trí các nguyên tử H, C, O với Se trên bề mặt MoSe₂ để hình thành các tương tác Se...H/C/O. Các vùng tiếp xúc lớn giữa các vị trí trên các phân tử VOC và bề mặt MoSe₂ dẫn đến sự hình thành các tương tác bền cũng như tăng cường độ bền các cấu hình hấp phụ thu được. Bảng 2 chỉ ra các giá trị EDT ở các cấu hình hấp phụ khá nhỏ (trong khoảng 0,003-0,019 e). Đối với các cấu hình Se-Pent, Se-Propa và Se-Ethyl, giá trị EDT đều dương, thể hiện rằng sự chuyển mật độ electron từ phân tử VOC đến bề mặt MoSe₂ chiếm ưu thế hơn sự chuyển electron ngược lại từ bề mặt vật liệu đến các phân tử. Ngược lại, đối với Se-Prope, Se-Acet, sự chuyển mật độ electron từ các phân tử đến MoSe₂ chiếm ưu thế hơn từ MoSe₂ đến các phân tử, thể hiện ở giá trị EDT âm nhỏ (-0,007 và -0,019 e).

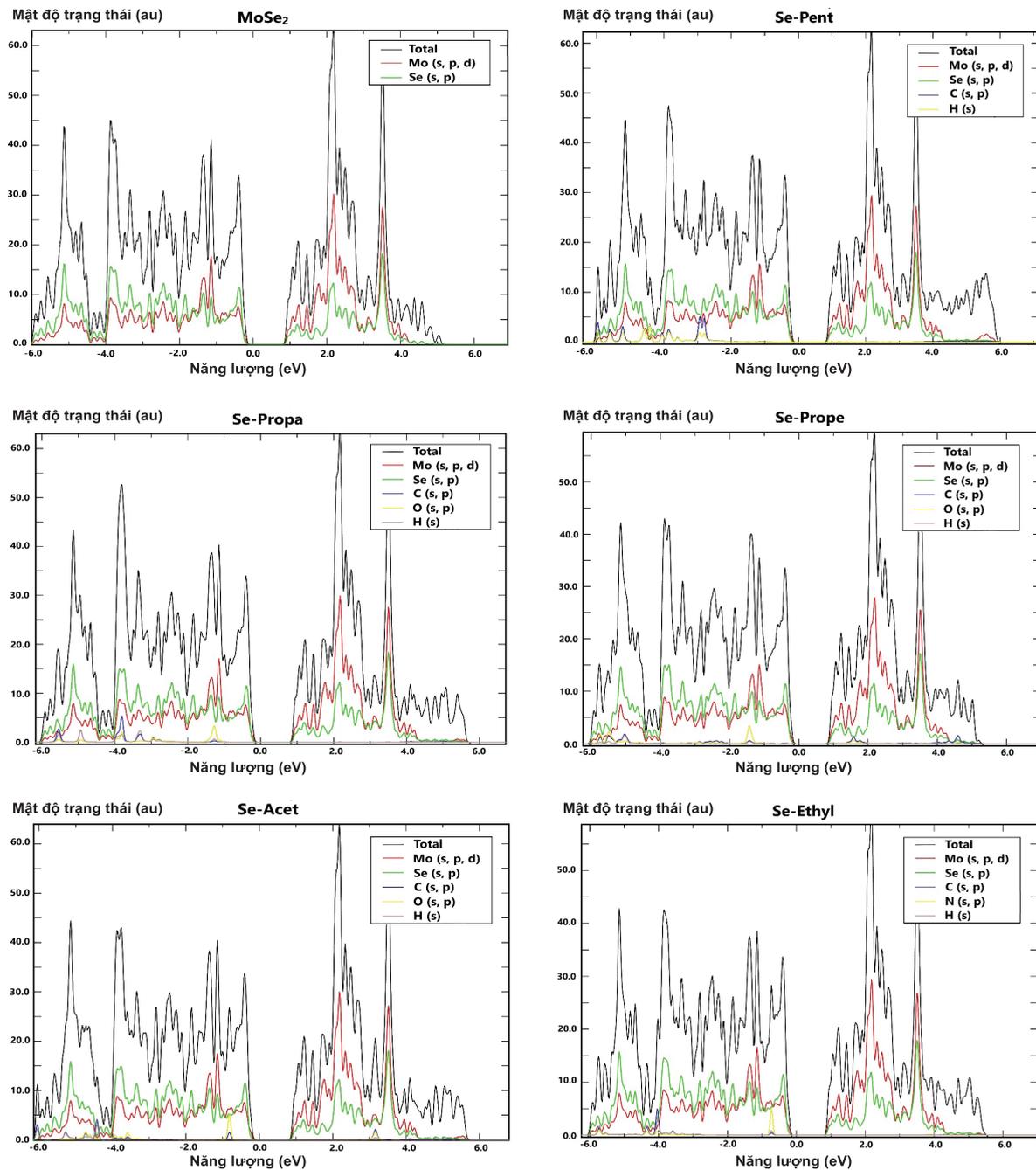
Đối với các hệ MoSe₂-VOC, sự hình thành các tương tác kiểu Se...H/C được xem xét dựa vào sự chuyển mật độ electron từ cặp electron riêng của Se (LP(Se)) trên các bề mặt MoSe₂ đến orbital phản liên kết BD*(H-C/O), BD*(C-C/H/O) trong các phân tử VOC. Ở các tương tác Se...O, sự chuyển mật độ electron được xác định từ LP(O) đến BD*(Mo-Se). Kết quả tính toán cho thấy, năng lượng siêu liên hợp ngoại phân tử ($E^{(2)}$) trong khoảng từ -0,5 đến -5,5 kcal.mol⁻¹ đối với các liên kết hydrogen Se...H và từ

-0,7 đến -4,4 kcal.mol⁻¹ đối với các tương tác chalcogen Se···C/O. Nhìn chung, các giá trị E⁽²⁾ đều khá nhỏ, do đó các tương tác ngoại phân tử đều khá yếu. Điều này dẫn đến các cấu hình hấp phụ ở các hệ MoSe₂-VOC thu được trở nên kém bền. Nhận định này hoàn toàn phù hợp với các giá trị năng lượng hấp phụ và năng lượng tương tác của các hệ MoSe₂-VOC ở bảng 1. Hơn nữa, các liên kết hydrogen kiểu Se···H có giá trị E⁽²⁾ hơi lớn hơn so với các giá trị E⁽²⁾ ở các tương tác chalcogen Se···C/O. Do đó, đối với các hệ

MoSe₂-VOC, các liên kết hydrogen kiểu Se···H được ưu tiên hình thành, đóng góp nhiều hơn vào độ bền các cấu hình hấp phụ so với các tương tác chalcogen kiểu Se···C/O.

3.4. Tính chất điện tử và khả năng nhạy cảm với các phân tử khí của đơn lớp MoSe₂

Sự thay đổi các tính chất điện tử trong quá trình hấp phụ cũng như tính nhạy cảm các phân tử khí được khảo sát trong nghiên cứu này. Các giản đồ mật độ trạng thái (DOS) của các cấu hình hấp phụ bền được minh họa ở hình 3.



Hình 3. Giản đồ mật độ trạng thái đối với MoSe₂ và các cấu hình hấp phụ bền.

Kết quả phân tích DOS cho các cấu hình hấp phụ bền thấy rằng, nhìn chung có sự xen phủ nhỏ giữa các orbital 4s, 4p ở Se với các orbital 2s, 2p của C/N/O và 1s của H. Cụ thể hơn, các sự xen phủ này chủ yếu tập trung ở các vùng năng lượng -1,0 đến 0,0 và -3,0 đến -5,0 eV. Nhìn chung, các vùng xen phủ mật độ trạng thái giữa các nguyên tử trong phân tử VOC và bề mặt MoSe₂ khá nhỏ, đặc biệt ở các vùng lân cận 0,0 và 1,0 eV. Do đó, sự hấp phụ các phân tử VOC ít làm thay đổi năng lượng vùng hóa trị cũng như vùng dẫn của bề mặt đơn lớp MoSe₂. Tuy vậy, sự dịch chuyển nhỏ các dải năng lượng sẽ dẫn đến thay đổi tính chất điện tử, độ nhạy cảm của bề mặt MoSe₂ đối với các phân tử VOC khảo sát.

Để đánh giá khả năng cảm biến các phân tử của bề mặt đơn lớp MoSe₂, các đại lượng đặc trưng như độ nhạy cảm (S), thời gian tái tạo bề mặt (τ) được tính theo biểu thức sau và tập hợp ở bảng 3 [22, 23].

$$S = \frac{\frac{1}{\sigma_{\text{conf}}} - \frac{1}{\sigma_{\text{surf}}}}{\frac{1}{\sigma_{\text{surf}}}}; \sigma = \lambda \cdot e^{(-E_g/2k_B T)}; \tau = A^{-1} \cdot e^{(-E_a/k_B T)}$$

trong đó: σ_{surf} , σ_{conf} tương ứng là độ dẫn điện của bề mặt vật liệu trước và sau khi hấp phụ các phân tử; λ là hằng số, E_g là năng lượng vùng cấm tương ứng với các giá trị σ_{surf} và σ_{conf} ; T là nhiệt độ Kelvin; A là tần số thử ($A=10^{-12} \text{ s}^{-1}$), k_B là hằng số Boltzmann ($k_B=8,318 \times 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), E_a là năng lượng giải hấp, có giá trị bằng với năng lượng hấp phụ (E_{ads}).

Kết quả chỉ ra rằng, năng lượng vùng cấm tính toán của đơn lớp MoSe₂ khoảng 1,15 eV, khá gần với kết quả thực nghiệm đo được (1,50 eV [24]). Sự hấp phụ các phân tử khí VOC dẫn đến dịch chuyển các dải năng lượng (giản đồ DOS) ở các vùng dẫn và vùng hóa trị, do đó làm thay đổi năng lượng vùng cấm của vật liệu. Tuy nhiên, sự thay đổi các giá trị E_g không đáng kể (khoảng 0,02-0,04 eV). Như một hệ quả, độ nhạy cảm S tính được trong khoảng 32,2-54,1% đối với các phân tử VOC khảo sát. Từ kết quả tính toán thấy rằng, MoSe₂ đơn lớp có tính nhạy cảm tương đối tốt đối với các phân tử VOC, đặc biệt là propenal và isopentane.

Bảng 3. Năng lượng vùng cấm (E_g , đơn vị eV), độ nhạy cảm của các phân tử khí (S, đơn vị %) và thời gian phục hồi (τ , đơn vị s) đối với sự hấp phụ các phân tử hợp chất hữu cơ dễ bay hơi trên đơn lớp MoSe₂.

	Se-Pent	Se-Propa	Se-Prope	Se-Acet	Se-Ethyl
E_g (eV)	1,11	1,12	1,11	1,13	1,13
S (%)	54,1	44,2	54,1	32,2	32,2
τ (s, 298 K)	$5,1 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$7,0 \cdot 10^{-12}$	$4,7 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$

Bên cạnh đó, thời gian phục hồi hay tái tạo bề mặt vật liệu MoSe₂ sau quá trình hấp phụ là một đặc trưng quan trọng cho việc tái sử dụng vật liệu trong cảm biến khí. Kết quả tính toán cho thấy, giá trị τ ở 298 K khá nhỏ, trong khoảng 10^{-12} đến 10^{-9} s. Do vậy, sự phục hồi bề mặt vật liệu rất nhanh sau quá trình hấp phụ các phân tử khí ở nhiệt độ phòng (298 K). Điều này có được như là hệ quả của sự hấp phụ hay tương tác yếu giữa các phân tử với bề mặt MoSe₂.

4. Kết luận

Sử dụng các tính toán dựa vào lý thuyết phiếm hàm mật độ, tại phiếm hàm vdW-DF2, tác giả thu được các cấu hình hấp phụ bền ứng với các hệ phân tử VOC-MoSe₂. Năng lượng hấp phụ của các cấu hình bền trong khoảng -0,01 đến -0,21 eV. Kết quả cho thấy, khả năng hấp phụ các phân tử VOC trên bề mặt MoSe₂ đều thuộc loại hấp phụ vật lý yếu, giảm dần theo thứ tự propan-1-ol (Se-Propa) > isopentane (Se-Pent) > propenal (Se-Prope) > acetone (Se-Acet) > ethylamine (Se-Ethyl). Các cấu hình hấp phụ được làm bền chủ yếu bởi các liên kết hydrogen Se...H và sự cộng kết bởi các tương tác chalcogen Se...C/O. Phân tích AIM cho thấy, các tương tác Se...H/C/O đều thuộc loại tương tác yếu và có bản chất không cộng hóa trị. Thêm vào đó, phân tích NBO đã chứng minh sự hình thành các tương tác ngoại phân tử Se...H/C/O và đóng góp vào độ bền các cấu hình hấp phụ đối với hệ MoSe₂-VOC. Kết quả tính toán cho thấy, sự thay đổi năng lượng vùng cấm ở các cấu hình hấp phụ không đáng kể so với bề mặt MoSe₂ ban đầu. Độ nhạy cảm với các phân tử VOC trên bề mặt MoSe₂ tương đối tốt, trong khoảng 32,2-54,1%. Bên cạnh đó, thời gian giải hấp phụ hay tái tạo bề mặt MoSe₂ (τ) khá nhanh, trong khoảng 10^{-9} s đến 10^{-12} s tại nhiệt độ 298 K. Như vậy, MoSe₂ đơn lớp được mong đợi có tiềm năng trong ứng dụng cảm biến các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Chương trình học bổng sau tiến sỹ của Quỹ đổi mới sáng tạo Vingroup (mã số VINIF.2022.STS.19). Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Hakim, Y.Y. Broza, O. Barash, et al. (2012), "Volatile organic compounds of lung cancer and possible biochemical pathways", *Chem. Rev.*, **112**(11), pp.5949-5966, DOI: 10.1021/cr300174a.
- [2] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, et al. (2013), "The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets", *Nat. Chem.*, **5**, pp.263-275, DOI: 10.1038/nchem.1589.
- [3] K.K. Zadeh, J.Z. Ou, T. Daeneke, et al. (2015), "Two-dimensional transition metal dichalcogenides in biosystems", *Adv. Funct. Mater.*, **25**(32), pp.5086-5099, DOI: 10.1002/adfm.201500891.

- [4] T.W. Kang, J. Han, S. Lee, et al. (2018), “2D transition metal dichalcogenides with glucan multivalency for antibody-free pathogen recognition”, *Nat. Comm.*, **9**, DOI: 10.1038/s41467-018-04997-w.
- [5] C. Gao, X. Liu, H. Yang, et al. (2020), “A theoretical study of Ti-MoSe₂ as a noninvasive type-1 diabetes diagnosis material for detecting acetone from exhaled breath”, *Vacuum*, **182**, DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109729.
- [6] D.J. Late, T. Doneux, M. Bougouma (2014), “Single-layer MoSe₂ based NH₃ gas sensor”, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, DOI: 10.1063/1.4903358.
- [7] D. Zhang, Z. Yang, P. Li, et al. (2019), “Flexible self-powered high-performance ammonia sensor based on Au-decorated MoSe₂ nanoflowers driven by single layer MoS₂-flake piezoelectric nanogenerator”, *Nano Energy*, **65**, DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.103974.
- [8] V. Nagarajan, R. Chandiramouli (2018), “MoSe₂ nanosheets for detection of methanol and ethanol vapors: A DFT study”, *J. Mole. Graph. Model.*, **81**, pp.97-105, DOI: 10.1016/j.jmkgm.2018.02.011.
- [9] A.I. Ayesb (2022), “DFT investigation of H₂S and SO₂ adsorption on Zn modified MoSe₂”, *Superlattices and Microstructures*, **162**, DOI: 10.1016/j.spmi.2021.107098.
- [10] N.N. Tri, H.Q. Dai, A.J.P. Carvalho, et al. (2021), “Insights into adsorptive interactions between antibiotic molecules and rutile-TiO₂ (110) surface”, *Surf. Sci.*, **703**, DOI: 10.1016/j.susc.2020.121723.
- [11] G. Kresse, J. Hafner (1993), “Ab *initio* molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B*, **47**, pp.558-561, DOI: 10.1103/PhysRevB.47.558.
- [12] G. Kresse, J. Furthmuller (1996), “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”, *Comp. Mater. Sci.*, **6(1)**, pp.15-50, DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [13] K. Lee, E.D. Murray, L. Kong, et al. (2010), “Higher-accuracy van der Waals density functional”, *Phys. Rev. B*, **82**, DOI: 10.1103/PhysRevB.82.081101.
- [14] S. Tongay, J. Zhou, C. Ataca, et al. (2012), “Thermally driven crossover from indirect toward direct band gap in 2D semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂”, *Nano Lett.*, **12(11)**, pp.5576-5580, DOI: 10.1021/nl302584w.
- [15] T.A. Keith (2019), *AIMAll (Version 19.10.12)*, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA.
- [16] G. Frenking, S. Shaik (2014), *The Chemical Bond: Fundamental Aspects of Chemical Bonding*, Wiley, 438pp.
- [17] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al. (2010), *Gaussian 09 (Revision B.01)*, Gaussian, Wallingford, CT.
- [18] L.T.T. Quyen, B.N. Tung, P.N. Thach, et al. (2024), “Characteristics of nonconventional hydrogen bonds and stability of dimers of chalcogenoaldehyde derivatives: A noticeable role of oxygen compared to other chalcogens”, *RSC Adv.*, **14**, pp.14114-14125, DOI: 10.1039/D4RA01837K.
- [19] H.T.M. Phuc, N.N. Tri, N.T. Trung (2019), “Theoretical study on adsorption of organic molecules containing benzene ring onto rutile-TiO₂ (110) surface using density functional theory method”, *Quy Nhon University - Journal of Science*, **13(5)**, pp.85-93 (in Vietnamese).
- [20] R.F.W. Bader (1990), *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, 456pp.
- [21] C.F. Matta, R.J. Boyd (2007), *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*, Wiley, DOI: 10.1002/9783527610709.
- [22] X. Zhang, L. Yu, X. Wu, et al. (2015), “Experimental sensing and density functional theory study of H₂S and SOF₂ adsorption on Au-modified graphene”, *Adv. Sci.*, **2(11)**, DOI: 10.1002/advs.201500101.
- [23] H. Cui, P. Jia, X. Peng, et al. (2020), “Adsorption and sensing of CO and C₂H₂ by S-defected SnS₂ monolayer for DGA in transformer oil: A DFT study”, *Mater. Chem. Phys.*, **249**, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123006.
- [24] H.W. Qing, K.Z. Kourosb, K. Andras, et al. (2012), “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides”, *Nat. Nanotech.*, **7**, pp.699-712, DOI: 10.1038/nnano.2012.193.