

NGHIÊN CỨU CÁC TRẠNG THÁI ELECTRON CỦA CÁC CLUSTER $MnB_2^{0/-/+}$

• Trần Thị Mỹ Nhân^(*), Nguyễn Minh Thảo^(**), Trần Quốc Trị^(**), Trần Văn Tân^(**)

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các cluster $MnB_2^{0/-/+}$ được tính toán bằng phương pháp tính đa cấu hình CASSCF/CASPT2. Cấu hình electron, thông số cấu trúc và năng lượng tương đối ở các trạng thái năng lượng thấp của các cluster được báo cáo. Kết quả tính cho thấy hàm sóng của các trạng thái năng lượng thấp có tính chất đa cấu hình mạnh. Đồng phân hình tam giác được dự đoán ổn định hơn đồng phân hình đường thẳng ở cluster trung hòa và cluster anion. Với cluster cation, độ bền của cluster hình tam giác và cluster hình đường thẳng là gần như tương đương nhau. Kết quả tính được cho thấy năng lượng ion hóa và ái lực electron của trạng thái cơ bản của cluster MnB_2 có giá trị lần lượt là 7,76 eV và 1,42 eV. Cluster MnB_2 hình tam giác tạo ra bằng cách thêm một nguyên tử B vào cluster MnB có tính bền với tác nhân oxy hóa và tác nhân khử cao hơn cluster MnB.

Từ khóa: Các cluster $MnB_2^{0/-/+}$, phương pháp CASSCF/CASPT2, năng lượng ion hóa, ái lực electron, trạng thái electron.

1. Mở đầu

Các cluster của boron với kim loại chuyển tiếp Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co thu hút sự chú ý của các nhà khoa học bởi các ứng dụng trong công nghiệp xúc tác và vật liệu nano [6], [7], [8], [9], [12]. Sự pha tạp kim loại chuyển tiếp vào các cluster của boron có thể hình thành nên các cấu trúc có tính chất đặc biệt. Cluster FeB_8^- và cluster FeB_9^- có độ bền cao ứng với cấu trúc đối xứng hình bánh xe [9]. Các cluster CoB_{16}^- và MnB_{16}^- có cấu trúc hình trống [6], [8]. Các cluster VB_n^+ ($n = 3-6$) có khả năng tách hydro ra khỏi phân tử hữu cơ bền vững là methane ở điều kiện thường [3]. Cấu trúc của các lớp MnB_2 hình mạng lưới như graphene được dự đoán có độ cứng và độ bền cao [15].

Các cluster của boron pha tạp mangan được nghiên cứu nhiều về cấu trúc hình học, cấu trúc electron và tính chất từ. Cấu trúc và tính chất của các cluster MnB_n ($n \leq 7$) và Mn_nB ($n = 2-12$) được nghiên cứu bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ [4], [7]. Cấu trúc của cluster MnB_{16}^- được thăm dò bằng phổ quang electron và các tính toán *ab initio* [6]. Cấu trúc electron và độ dài liên kết của trạng thái cơ bản và một số trạng thái năng lượng thấp của cluster MnB được nghiên cứu bằng phương pháp tương tác cấu hình dựa trên hàm sóng đa cấu hình (MRCI) [12]. Với phương pháp tính này, trạng thái cơ bản của

cluster MnB được dự đoán là $^5\Pi$ với năng lượng liên kết là 20 kcal/mol.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tính toán cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các trạng thái electron có năng lượng thấp của các cluster $MnB_2^{0/-/+}$ bằng phương pháp tính đa cấu hình CASSCF/CASPT2. Tuy cấu trúc hình học, cấu trúc electron, tính chất từ của cluster MnB_2 đã được nghiên cứu bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ, chỉ có trạng thái quartet của đồng phân hình tam giác của MnB_2 được báo cáo. Nguyên tử Mn có cấu trúc electron vỏ mở với cấu hình electron $[Ar]3d^54s^2$, do đó, có thể dự đoán rằng các cluster $MnB_2^{0/-/+}$ có nhiều đồng phân và nhiều trạng thái electron gần như suy biến với nhau về mặt năng lượng [12]. Trong trường hợp đó, phương pháp tính đa cấu hình CASSCF/CASPT2 cần được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các đồng phân quan trọng [10]. Bằng phương pháp CASSCF/CASPT2, cấu hình electron, năng lượng tương đối, độ dài liên kết của các trạng thái electron của các cluster $MnB_2^{0/-/+}$ được tính toán. Năng lượng ion hóa và ái lực electron của cluster trung hòa được tính từ năng lượng của các trạng thái cơ bản của các cluster $MnB_2^{0/-/+}$. Kết quả nghiên cứu sẽ cung cấp hiểu biết tương đối đầy đủ về cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các cluster $MnB_2^{0/-/+}$.

2. Phương pháp tính

Phương pháp CASSCF/CASPT2 được dùng để tính toán các thông số cấu trúc và năng lượng

^(*) Sinh viên, Trường Đại học Đồng Tháp.

^(**) Trường Đại học Đồng Tháp.

của các trạng thái electron của các cluster $\text{MnB}_2^{0/+}$ [11]. Cấu trúc hình học của các trạng thái electron có năng lượng thấp của các cluster $\text{MnB}_2^{0/+}$ được tối ưu hóa bằng phương pháp CASPT2 [11]. Bộ hàm cơ sở aug-cc-pwCVTZ-DK và aug-cc-pVTZ-DK được sử dụng lần lượt cho nguyên tố Mn và B [2], [14]. Electron trên các orbital 3s và 3p của Mn được phép tham gia vào các quá trình kích thích electron trong bước tính năng lượng CASPT2 [11]. Tất cả các tính toán cấu trúc bằng phương pháp CASSCF/CASPT2 được thực hiện bằng phần mềm MOLCAS@UU 8.0 [1].

Hàm sóng cho phương pháp CASPT2 được tạo nên từ các tính toán bằng phương pháp CASSCF. Không gian hoạt động trong tính toán CASSCF được lựa chọn dựa trên các orbital hoá trị của Mn và B. Cụ thể, không gian hoạt động của các cluster $\text{MnB}_2^{0/+}$ bao gồm các orbital 3d, 4s của Mn và các orbital 2s, 2p của B. Kết quả hình thành nên các không gian hoạt động với 13, 14, hoặc 12 electron phân bố trong 14 orbital. Không gian hoạt động với 14 orbital đã được chứng minh là phù hợp để nghiên cứu cấu trúc của các cluster chứa kim loại chuyển tiếp [11].

3. Kết quả và thảo luận

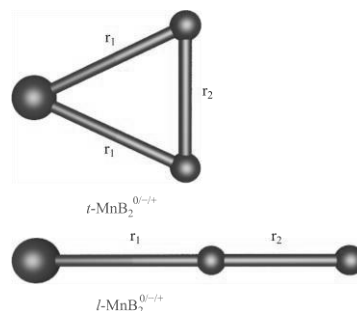
3.1. Đồng phân bền nhất của các cluster $\text{MnB}_2^{0/+}$

Các cluster $\text{MnB}_2^{0/+}$ có hai đồng phân quan trọng như trình bày trong Hình 1. Các đồng phân hình tam giác với đối xứng C_{2v} được ký hiệu là $t\text{-MnB}_2^{0/+}$, trong khi các đồng phân hình đường thẳng với đối xứng $C_{\infty v}$ được ký hiệu là $l\text{-MnB}_2^{0/+}$. Do phần mềm tính toán cấu trúc MOLCAS chỉ hỗ trợ tính toán cho các nhóm điểm Abel nên nhóm điểm đối xứng C_{2v} được sử dụng cho đồng phân hình đường thẳng trong các tính toán CASSCF/CASPT2 [11].

Bảng 1. Năng lượng tương đối (NLTD) của các đồng phân hình tam giác và đồng phân hình đường thẳng của cluster $\text{MnB}_2^{0/+}$

Đồng phân	Trạng thái	Độ dài liên kết $r_1; r_2$ (Å)	NLTD (eV)
$t\text{-MnB}_2$	4B_1	1,978; 1,616	0,00
$l\text{-MnB}_2$	${}^4\Sigma^-$	2,137; 1,591	1,08
$t\text{-MnB}_2^-$	5A_1	1,994; 1,593	0,00
$l\text{-MnB}_2^-$	${}^3\Sigma^-$	1,957; 1,644	1,25
$t\text{-MnB}_2^+$	5B_1	2,202; 1,596	0,00
$l\text{-MnB}_2^+$	${}^3\Sigma^-$	1,985; 1,569	0,02

3.2. Các trạng thái electron của cluster MnB_2



Hình 1. Cấu trúc hình học của đồng phân hình tam giác và đồng phân hình đường thẳng của các cluster $\text{MnB}_2^{0/+}$

Năng lượng tương đối của các đồng phân hình tam giác $t\text{-MnB}_2^{0/+}$ và đồng phân hình đường thẳng $l\text{-MnB}_2^{0/+}$ tính bằng phương pháp CASPT2 được thể hiện trong Bảng 1. Kết quả cho thấy với các cluster trung hòa và cluster anion, đồng phân hình tam giác có độ bền cao hơn đồng phân hình đường thẳng. Cụ thể trong cluster trung hòa, trạng thái 4B_1 của đồng phân hình tam giác bền hơn trạng thái ${}^4\Sigma^-$ của đồng phân hình đường thẳng là 1,08 eV. Kết quả này phù hợp với các tính toán bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ, trong đó, trạng thái quartet của đồng phân hình tam giác được dự đoán là trạng thái cơ bản của cluster MnB_2 [7]. Đối với cluster anion, trạng thái 5A_1 của đồng phân hình tam giác có năng lượng thấp hơn trạng thái ${}^3\Sigma^-$ của đồng phân hình đường thẳng 1,25 eV. Đối với cluster cation, các đồng phân $t\text{-MnB}_2^+$ và đồng phân $l\text{-MnB}_2^+$ có độ bền tương đương nhau theo năng lượng tính bằng phương pháp CASPT2. Cụ thể, trạng thái 5B_1 của đồng phân $t\text{-MnB}_2^+$ và trạng thái ${}^3\Sigma^-$ của đồng phân $l\text{-MnB}_2^+$ có năng lượng chỉ khác nhau khoảng 0,02 eV. Các kết quả trên cho thấy ở cluster trung hòa và cluster anion, đồng phân $t\text{-MnB}_2^-$ có độ bền cao hơn đồng phân $l\text{-MnB}_2^-$; ở cluster cation, hai đồng phân $t\text{-MnB}_2^+$ và $l\text{-MnB}_2^+$ có độ bền tương đương nhau.

Các thông số cấu trúc hình học và năng lượng tương đối của các trạng thái năng lượng

thấp của cluster MnB_2 tính bằng phương pháp CASPT2 được trình bày trong Bảng 1. Trạng thái cơ bản của cluster MnB_2 được dự đoán là trạng thái 4B_1 của đồng phân t - MnB_2 . Trạng thái cơ bản 4B_1 này có độ dài liên kết Mn-B và B-B lần lượt là 1,978 Å và 1,616 Å. Hình ảnh các orbital phân tử và số electron chiếm của trạng thái 4B_1 được trình bày trong Hình 2. Dựa vào số electron chiếm của các orbital phân tử, cấu hình electron của trạng thái cơ bản này được đề xuất là $7a_1^2 8a_1^2 9a_1^2 10a_1^1 11a_1^0 3b_1^2 4b_1^0 4b_2^2 5b_2^1 1a_2^1$. Cấu hình này chiếm tỉ lệ 41% cho thấy hàm sóng của

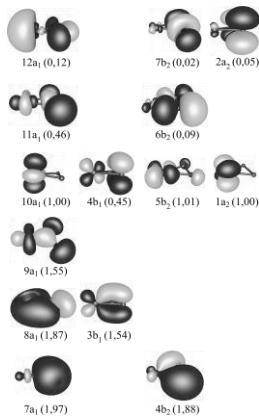
trạng thái này có tính chất đa cấu hình mạnh. Trong đó, orbital $7a_1$ được tạo thành chủ yếu từ orbital $2s$ của phối tử B_2 ; các orbital liên kết $8a_1$, $9a_1$, $3b_1$, và $4b_2$ được tạo thành từ các orbital $3d$ của Mn và các orbital $2p$ của B_2 ; các orbital $10a_1$, $5b_2$, và $1a_2$ là các orbital không liên kết được tạo thành từ các orbital $3d$ của Mn; các orbital $11a_1$, $4b_1$, và $6b_2$ là các orbital phản liên kết được tạo thành từ các orbital $3d$ của Mn với các orbital $2p$ của B_2 . Ngoài ra, orbital $12a_1$ được tạo thành chủ yếu từ orbital $4s$ của Mn, các orbital $7b_2$ và $2a_2$ được tạo thành chủ yếu từ các orbital $2p$ của B_2 .

Bảng 2. Cấu hình electron (NLTD), độ dài liên kết, năng lượng tương đối của các trạng thái electron có năng lượng thấp của cluster MnB_2

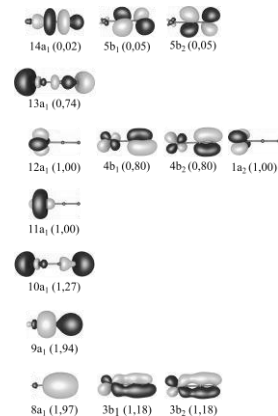
Đồng phân	Trạng thái	Cấu hình electron	Độ dài liên kết $r_1; r_2$ (Å)	NLTD (eV)
t - MnB_2 (C_{2v})	4B_1	$\dots 7a_1^2 8a_1^2 9a_1^2 10a_1^1 11a_1^0 3b_1^2 4b_1^0 4b_2^2 5b_2^1 1a_2^1$ (41%)	1,978; 1,616	0,00
	6A_1	$\dots 7a_1^2 8a_1^2 9a_1^1 10a_1^1 11a_1^0 3b_1^2 4b_1^1 4b_2^2 5b_2^1 1a_2^1$ (72%)	2,118; 1,561	0,59
	6B_1	$\dots 7a_1^2 8a_1^2 9a_1^1 10a_1^1 11a_1^0 3b_1^2 4b_1^0 4b_2^2 5b_2^1 1a_2^1$ (28%)	2,137; 1,621	0,62
	4B_2	$\dots 7a_1^2 8a_1^2 9a_1^2 10a_1^1 11a_1^0 3b_1^2 4b_1^1 4b_2^2 5b_2^0 1a_2^1$ (36%)	1,949; 1,513	1,02
	2B_1	$\dots 7a_1^2 8a_1^2 9a_1^2 10a_1^1 11a_1^0 3b_1^2 4b_1^0 4b_2^2 5b_2^1 1a_2^1$ (35%)	1,887; 1,604	1,11
	2A_1	$\dots 7a_1^2 8a_1^2 9a_1^2 10a_1^1 11a_1^0 3b_1^2 4b_1^0 4b_2^2 5b_2^0 1a_2^2$ (51%)	1,895; 1,582	1,51
l - MnB_2 ($C_{2v}, C_{\infty v}$)	2A_2	$\dots 7a_1^2 8a_1^2 9a_1^2 10a_1^2 11a_1^0 3b_1^2 4b_1^0 4b_2^2 5b_2^0 1a_2^1$ (40%)	1,925; 1,544	1,69
	${}^4A_2, {}^4\Sigma^-$	$\dots 8a_1^2 9a_1^2 10a_1^2 11a_1^1 12a_1^1 13a_1^0 3b_1^2 4b_1^0 3b_2^2 4b_2^0 1a_2^1$ (7%)	2,137; 1,591	1,08
	${}^6A_2, {}^6\Delta$	$\dots 8a_1^2 9a_1^2 10a_1^2 11a_1^1 12a_1^1 13a_1^0 3b_1^1 4b_1^1 3b_2^2 4b_2^0 1a_2^1$ (7%)	2,186; 1,578	1,19
	${}^2A_2, {}^2\Sigma^+$	$\dots 8a_1^2 9a_1^2 10a_1^2 11a_1^1 12a_1^1 13a_1^0 3b_1^2 4b_1^0 3b_2^2 4b_2^0 1a_2^1$ (9%)	2,010; 1,558	1,56
	${}^6B_1, {}^6\Pi$	$\dots 8a_1^2 9a_1^2 10a_1^1 11a_1^1 12a_1^1 13a_1^0 3b_1^2 4b_1^0 3b_2^2 4b_2^1 1a_2^1$ (42%)	1,901; 1,545	1,61

Các trạng thái kích thích của đồng phân hình tam giác của MnB_2 được trình bày trong Bảng 2. Kết quả cho thấy các trạng thái 6A_1 và 6B_1 của t - MnB_2 có năng lượng tương đối là 0,59 và 0,62 eV. Hai trạng thái sextet này có thể được hình thành từ trạng thái 4B_1 bằng cách di chuyển một electron từ orbital $9a_1$ sang orbital $4b_1$ và sang orbital $11a_1$. Vì orbital $9a_1$ là orbital liên kết

được tạo thành từ orbital $3d$ của Mn với orbital $2p$ của B, trong khi orbital $4b_1$ và $11a_1$ là các orbital phản liên kết nên độ dài liên kết Mn-B tăng từ 1,978 Å trong trạng thái 4B_1 lên 2,118 Å trong trạng thái 6A_1 và lên 2,137 Å trong trạng thái 6B_1 . Các trạng thái kích thích như 4B_2 , 2B_1 , 2A_1 , và 2A_2 kém bền hơn trạng thái cơ bản 4B_1 lần lượt là 1,02, 1,11, 1,51, và 1,69 eV.



Hình 2. Các orbital phân tử và số electron chiếm của trạng thái 4B_1 của đồng phân hình tam giác t - MnB_2



Hình 3. Các orbital phân tử và số electron chiếm của trạng thái ${}^4A_2 ({}^4\Sigma^-)$ của đồng phân hình đường thẳng l - MnB_2

Năng lượng tương đối của các trạng thái electron có năng lượng thấp của đồng phân hình đường thẳng *l*-MnB₂ được trình bày trong Bảng 2. Kết quả cho thấy trạng thái ⁴Σ⁻ của đồng phân *l*-MnB₂ có năng lượng cao hơn trạng thái ⁴B₁ của đồng phân *t*-MnB₂ là 1,08 eV. Trong nhóm điểm đối xứng C_{2v}, cấu hình electron của trạng thái electron ⁴Σ⁻ của đồng phân hình đường thẳng *l*-MnB₂ được đề xuất là 8a₁²9a₁²10a₁²11a₁¹12a₁¹13a₁⁰3b₁²4b₁⁰3b₂²4b₂⁰1a₂. Cấu hình electron này chỉ chiếm 7% trong tổng số các cấu hình có trạng thái quartet này theo kết quả tính bằng phương pháp CASSCF. Do tỉ lệ chiếm của cấu hình chính khá nhỏ, nên tổng số các cấu hình có tỉ lệ chiếm nhỏ còn lại là rất lớn. Điều đó cho thấy hàm sóng của trạng thái này có tính chất đa cấu hình rất mạnh.

Các orbital phân tử của trạng thái ⁴Σ⁻ được trình bày trong Hình 3. Trong đó, 10a₁ và 13a₁ là các orbital σ và σ*; 12a₁ và 1a₂ là các orbital δ không liên kết; 3b₁ và 3b₂ là các orbital π liên kết; 4b₁ và 4b₂ là các orbital π* phản liên kết; và 11a₁ là orbital được tạo thành từ orbital 4s của Mn. Các trạng thái kích thích ⁶Δ, ²Σ⁺, và ⁶Π có năng lượng tương đối lần lượt là 1,19; 1,56 và

1,61 eV so với trạng thái cơ bản ⁴B₁ của đồng phân hình tam giác *t*-MnB₂.

3.3. Các trạng thái electron của cluster MnB₂⁻

Các trạng thái năng lượng thấp của cluster MnB₂⁻ tính bằng phương pháp CASPT2 được trình bày trong Bảng 3. Kết quả cho thấy trạng thái cơ bản của cluster anion là trạng thái ⁵A₁ của đồng phân *t*-MnB₂⁻. Trong trạng thái cơ bản quintet này, độ dài liên kết Mn-B và B-B lần lượt là 1,994 và 1,593 Å. Cấu hình electron được đề xuất cho trạng thái ⁵A₁ là 7a₁²8a₁²9a₁²10a₁¹11a₁⁰3b₁²4b₁¹4b₂²5b₂¹1a₂¹. Các trạng thái kích thích ⁵B₁, ⁷A₁, ³A₂, ³B₁, ⁷B₁ và ²⁵B₁ kém bền hơn trạng thái cơ bản ⁵A₁ lần lượt là 0,38; 0,48; 0,55; 0,77; 0,79 và 1,02 eV. Ngoài ra, trạng thái ³Σ⁻ của đồng phân *l*-MnB₂⁻ có năng lượng cao hơn trạng thái ⁵A₁ của đồng phân *t*-MnB₂⁻ là 1,25 eV. Cấu hình electron được đề xuất của trạng thái ³Σ⁻ từ tính toán theo phương pháp CASSCF là 8a₁²9a₁²10a₁²11a₁²12a₁¹13a₁⁰3b₁²4b₁⁰3b₂²4b₂⁰1a₂. Hai trạng thái ⁵Π và ⁷Π của đồng phân hình đường thẳng *l*-MnB₂⁻ có năng lượng cao hơn trạng thái ⁵A₁ của đồng phân *t*-MnB₂⁻ lần lượt là 1,28 và 1,43 eV.

Bảng 3. Cấu hình electron, độ dài liên kết, năng lượng tương đối (NLTD) của các trạng thái năng lượng thấp của cluster MnB₂⁻

Đồng phân	Trạng thái	Cấu hình electron	Độ dài liên kết r ₁ ; r ₂ (Å)	NLTD (eV)
<i>t</i> -MnB ₂ ⁻ (C _{2v})	⁵ A ₁	...7a ₁ ² 8a ₁ ² 9a ₁ ² 10a ₁ ¹ 11a ₁ ⁰ 3b ₁ ² 4b ₁ ¹ 4b ₂ ² 5b ₂ ¹ 1a ₂ ¹ (51%)	1,994; 1,593	0,00
	⁵ B ₁	...7a ₁ ² 8a ₁ ² 9a ₁ ² 10a ₁ ¹ 11a ₁ ¹ 3b ₁ ² 4b ₁ ⁰ 4b ₂ ² 5b ₂ ¹ 1a ₂ ¹ (32%)	2,103; 1,597	0,38
	⁷ A ₁	...7a ₁ ² 8a ₁ ² 9a ₁ ¹ 10a ₁ ¹ 11a ₁ ¹ 3b ₁ ² 4b ₁ ¹ 4b ₂ ² 5b ₂ ¹ 1a ₂ ¹ (77%)	2,189; 1,555	0,48
	³ A ₂	...7a ₁ ² 8a ₁ ² 9a ₁ ² 10a ₁ ¹ 11a ₁ ⁰ 3b ₁ ² 4b ₁ ⁰ 4b ₂ ² 5b ₂ ¹ 1a ₂ ¹ (47%)	1,911; 1,697	0,55
	³ B ₁	...7a ₁ ² 8a ₁ ² 9a ₁ ² 10a ₁ ² 11a ₁ ⁰ 3b ₁ ² 4b ₁ ⁰ 4b ₂ ² 5b ₂ ¹ 1a ₂ ¹ (17%)	2,041; 1,607	0,77
	⁷ B ₁	...7a ₁ ² 8a ₁ ² 9a ₁ ² 10a ₁ ¹ 11a ₁ ¹ 3b ₁ ¹ 4b ₁ ¹ 4b ₂ ² 5b ₂ ¹ 1a ₂ ¹ (29%)	2,229; 1,598	0,79
	² ⁵ B ₁	...7a ₁ ² 8a ₁ ² 9a ₁ ² 10a ₁ ¹ 11a ₁ ¹ 3b ₁ ² 4b ₁ ⁰ 4b ₂ ² 5b ₂ ¹ 1a ₂ ¹ (18%)	2,185; 1,603	1,02
<i>l</i> -MnB ₂ ⁻ (C _{2v} , C _{∞v})	³ A ₂ , ³ Σ ⁻	...8a ₁ ² 9a ₁ ² 10a ₁ ² 11a ₁ ² 12a ₁ ¹ 13a ₁ ⁰ 3b ₁ ² 4b ₁ ⁰ 3b ₂ ² 4b ₂ ⁰ 1a ₂ ¹ (19%)	1,957; 1,644	1,25
	⁵ B ₁ , ⁵ Π	...8a ₁ ² 9a ₁ ² 10a ₁ ² 11a ₁ ¹ 12a ₁ ¹ 13a ₁ ⁰ 3b ₁ ² 4b ₁ ⁰ 3b ₂ ² 4b ₂ ¹ 1a ₂ ¹ (19%)	2,075; 1,565	1,28
	⁷ B ₁ , ⁷ Π	...8a ₁ ² 9a ₁ ² 10a ₁ ¹ 11a ₁ ¹ 12a ₁ ¹ 13a ₁ ¹ 3b ₁ ² 4b ₁ ⁰ 3b ₂ ² 4b ₂ ¹ 1a ₂ ¹ (24%)	2,106; 1,555	1,43

3.4. Các trạng thái electron của cluster MnB₂⁺

Kết quả tính của các trạng thái năng lượng thấp của cluster MnB₂⁺ được trình bày trong Bảng 4. Kết quả cho thấy trạng thái ⁵B₁ của đồng phân hình tam giác *t*-MnB₂⁺ là trạng thái cơ bản của cluster cation MnB₂⁺. Trạng thái cơ bản này có cấu hình electron là 7a₁²8a₁²9a₁¹10a₁¹11a₁⁰3b₁²4b₁⁰4b₂²5b₂¹1a₂¹. Độ dài liên kết Mn-B và B-B của trạng thái ⁵B₁ tính toán được là 2,202 và 1,596 Å. Trạng thái ³A₂ có năng lượng cao hơn

trạng thái cơ bản ⁵B₁ là 0,29 eV. Trạng thái triplet này có thể được tạo thành từ trạng thái ⁵B₁ bằng cách chuyển một electron từ orbital không liên kết 5b₂ sang orbital liên kết 9a₁. Quá trình chuyển này làm giảm độ dài liên kết Mn-B từ 2,202 Å trong trạng thái ⁵B₁ xuống 2,008 Å trong trạng thái ³A₂. Ngoài ra, trạng thái ⁷B₁ có thể được hình thành từ trạng thái ⁵B₁ bằng cách kích thích một electron từ orbital liên kết 3b₁ đến orbital phản liên kết 4b₁. Do đó, độ dài liên kết

Mn-B tăng từ 2,202 Å ở trạng thái 5B_1 lên 2,323 Å ở trạng thái 7B_1 . Các trạng thái 5A_2 , 3B_1 , và 5A_1 có năng lượng tương đối lần lượt là 0,80; 0,83 và 0,88 eV so với trạng thái cơ bản 5B_1 .

Ở đồng phân $l\text{-MnB}_2^+$, kết quả tính bằng phương pháp CASPT2 cho thấy có vài trạng thái electron gần như suy biến với trạng thái 5B_1 của

đồng phân $t\text{-MnB}_2^+$. Các trạng thái ${}^3\Sigma^-$, ${}^5\Sigma^-$, và ${}^7\Delta$ của đồng phân $l\text{-MnB}_2^+$ kém bền hơn trạng thái 5B_1 của đồng phân $t\text{-MnB}_2^+$ lần lượt là 0,02, 0,12, và 0,29 eV. Trạng thái kích thích ${}^7\Sigma^+$ của đồng phân đồng phân $l\text{-MnB}_2^+$ rất kém bền so với trạng thái 5B_1 với giá trị năng lượng tương đối là 1,04 eV.

Bảng 4. Cấu hình electron, độ dài liên kết, năng lượng tương đối (NLTD) của các trạng thái năng lượng thấp của cluster MnB_2^+

Đồng phân	Trạng thái	Cấu hình electron	Độ dài liên kết $r_1; r_2$ (Å)	NLTTĐ (eV)
$t\text{-MnB}_2^+$ (C_{2v})	5B_1	... $7a_1^2 8a_1^2 9a_1^1 10a_1^1 11a_1^0 3b_1^2 4b_1^0 4b_2^2 5b_2^1 1a_2^1$ (42%)	2,202; 1,596	0,00
	3A_2	... $7a_1^2 8a_1^2 9a_1^2 10a_1^1 11a_1^0 3b_1^2 4b_1^0 4b_2^2 5b_2^0 1a_2^1$ (27%)	2,008; 1,537	0,29
	7B_1	... $7a_1^2 8a_1^2 9a_1^1 10a_1^1 11a_1^0 3b_1^1 4b_1^1 4b_2^2 5b_2^1 1a_2^1$ (78%)	2,323; 1,601	0,38
	5A_2	... $7a_1^2 8a_1^2 9a_1^1 10a_1^1 11a_1^1 3b_1^2 4b_1^0 4b_2^2 5b_2^0 1a_2^1$ (11%)	2,198; 1,532	0,80
	3B_1	... $7a_1^2 8a_1^2 9a_1^2 10a_1^0 11a_1^0 3b_1^2 4b_1^0 4b_2^2 5b_2^1 1a_2^1$ (31%)	1,951; 1,693	0,83
$l\text{-MnB}_2^+$ ($C_{2v}, C_{\infty v}$)	5A_1	... $7a_1^2 8a_1^2 9a_1^2 10a_1^1 11a_1^0 3b_1^1 4b_1^0 4b_2^2 5b_2^1 1a_2^1$ (40%)	2,265; 1,729	0,88
	${}^3A_2, {}^3\Sigma^-$... $8a_1^2 9a_1^2 10a_1^2 11a_1^0 12a_1^1 13a_1^0 3b_1^2 4b_1^0 3b_2^2 4b_2^0 1a_2^1$ (8%)	1,985; 1,569	0,02
	${}^5A_2, {}^5\Sigma^-$... $8a_1^2 9a_1^2 10a_1^1 11a_1^1 12a_1^1 13a_1^0 3b_1^2 4b_1^0 3b_2^2 4b_2^0 1a_2^1$ (13%)	2,015; 1,566	0,12
	${}^7A_2, {}^7\Delta$... $8a_1^2 9a_1^2 10a_1^1 11a_1^1 12a_1^1 13a_1^0 3b_1^1 4b_1^1 3b_2^2 4b_2^0 1a_2^1$ (20%)	2,071; 1,560	0,29
	${}^7A_1, {}^7\Sigma^+$... $8a_1^2 9a_1^2 10a_1^1 11a_1^1 12a_1^1 13a_1^0 3b_1^1 4b_1^1 3b_2^2 4b_2^1 1a_2^1$ (18%)	2,042; 1,586	1,04

3.5. Các tính chất năng lượng của cluster MnB_2

Năng lượng ion hóa IE (ionization energy) và ái lực electron AE (affinity energy) của cluster trung hòa MnB_2 được tính bằng các công thức:

$$IE = E(\text{MnB}_2^+) - E(\text{MnB}_2) \quad (1)$$

$$EA = E(\text{MnB}_2) - E(\text{MnB}_2^-) \quad (2)$$

Trong các công thức này, $E(\text{MnB}_2)$, $E(\text{MnB}_2^-)$, và $E(\text{MnB}_2^+)$ lần lượt là năng lượng của các trạng thái cơ bản của các cluster trung hòa, cluster anion, và cluster cation từ các phép tính CASPT2 [13].

Giá trị năng lượng ion hóa tính cho bước chuyển từ trạng thái 4B_1 đến trạng thái 5B_1 của các đồng phân $t\text{-MnB}_2^{0/+}$ là 7,76 eV. Trong bước chuyển này, một electron được tách ra từ orbital liên kết $9a_1$. Độ dài liên kết Mn-B tăng từ 1,978 Å lên 2,202 Å. Năng lượng ion hóa tính bằng phương pháp CASPT2 (7,76 eV) là nhỏ hơn so với năng lượng tách electron VDE (vertical detachment energy) tính bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ (8,03 eV) [7]. Kết quả có thể được giải thích là do trong các tính toán năng lượng ion hóa VDE, chỉ hình học của trạng thái cơ bản của cluster trung hòa được tối ưu, trong khi cấu trúc hình học của cluster cation được giữ cố định giống với hình học đã tối ưu hóa của trạng thái cơ bản của cluster trung hòa [7], [13]. Giá trị ái

lực electron tính cho bước chuyển từ trạng thái 4B_1 đến trạng thái 5A_1 của các đồng phân hình tam giác $t\text{-MnB}_2^{0/-}$ có giá trị là 1,42 eV. Trong bước chuyển này, một electron được thêm vào orbital phản liên kết $4b_1$ của trạng thái 4B_1 . Kết quả làm tăng độ dài liên kết Mn-B từ 1,978 lên 1,994 Å trong bước chuyển từ trạng thái 4B_1 sang trạng thái 5B_1 . Trong nghiên cứu trước đây, giá trị IE và AE của cluster MnB tính được bằng phương pháp CASPT2 lần lượt là 6,71 và 1,67 eV [5]. Các kết quả tính cho thấy khi thêm một nguyên tử B vào cluster MnB tạo thành cluster MnB_2 hình tam giác, giá trị năng lượng ion hóa tăng từ 6,71 eV lên 7,76 eV và giá trị ái lực electron giảm từ 1,67 eV xuống 1,42 eV. Do đó, cluster MnB_2 hình tam giác có độ bền với tác nhân oxy hóa và và tác nhân khử cao hơn cluster MnB.

4. Kết luận

Hàm sóng của các trạng thái electron của các cluster $\text{MnB}_2^{0/+}$ có tính chất đa cấu hình mạnh. Dựa vào năng lượng tương đối tính bằng phương pháp CASPT2, đồng phân hình tam giác bền hơn đồng phân hình đường thẳng hơn 1 eV ứng với các cluster MnB_2 và MnB_2^- . Tuy nhiên, trong cluster cation, đồng phân hình đường thẳng chỉ kém bền hơn đồng phân hình tam giác khoảng 0,02 eV. Trạng thái cơ bản của các

cluster $\text{MnB}_2^{0/-/+}$ được xác định lần lượt là $^4\text{B}_1$, $^5\text{A}_1$, và $^5\text{B}_1$ của đồng phân hình tam giác. Giá trị năng lượng ion hóa và ái lực electron của cluster trung hòa lần lượt là 7,76 và 1,42 eV. Cluster MnB_2 hình tam giác khó bị oxy hóa và khó bị khử hơn cluster MnB. Cấu hình electron và các

orbital phân tử tính bằng phương pháp CASSCF được dùng để giải thích sự thay đổi cấu trúc hình học trong các bước chuyển electron.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi Trường Đại học Đồng Tháp cho đề tài mã số SPD2018.02.47./.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Francesco Aquilante, Jochen Autschbach, Rebecca K. Carlson, Liviu F. Chibotaru, Mickaël G. Delcey, Luca De Vico, Ignacio Fdez. Galván, Nicolas Ferré, Luis Manuel Frutos, Laura Gagliardi, Marco Garavelli, Angelo Giussani, Chad E. Hoyer, Giovanni Li Manni, Hans Lischka, Dongxia Ma, Per Åke Malmqvist, Thomas Müller, Artur Nenov, Massimo Olivucci, Thomas Bondo Pedersen, Daoling Peng, Felix Plasser, Ben Pritchard, Markus Reiher, Ivan Rivalta, Igor Schapiro, Javier Segarra-Martí, Michael Stenrup, Donald G. Truhlar, Liviu Ungur, Alessio Valentini, Steven Vancoillie, Valera Veryazov, Victor P. Vysotskiy, Oliver Weingart, Felipe Zapata, Roland Lindh (2016), “Molcas 8: New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table”, *Journal of Computational Chemistry*, 37 (5), pp. 506-541.
- [2]. Nikolai B Balabanov, Kirk A Peterson (2005), “Systematically convergent basis sets for transition metals. I. All-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements Sc–Zn”, *Journal of Chemical Physics*, 123(6), pp. 064107.
- [3]. Q. Chen, Y. X. Zhao, L. X. Jiang, H. F. Li, J. J. Chen, T. Zhang, Q. Y. Liu, S. G. He (2018), “Thermal activation of methane by vanadium boride cluster cations $\text{VB}_n^+(n = 3-6)$ ”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(7), pp. 4641-4645.
- [4]. Feng Cui-Ju, M. I. Bin-Zhou (2016), “Configurations and magnetic properties of Mn–B binary clusters”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (405), pp. 117-121.
- [5]. Huỳnh Bạch Phúc Hậu, Nguyễn Minh Thảo, Phan Trung Cang, Trần Quốc Trị, Trần Văn Tân (2018), “Nghiên cứu các trạng thái electron của các cluster $\text{MnB}^{0/-/+}$ bằng phương pháp tính đa cấu hình CASSCF/CASPT2”, *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, (số 30), tr. 95-101.
- [6]. Tian Jian, Wan-Lu Li, Ivan A. Popov, Gary V. Lopez, Xin Chen, Alexander I. Boldyrev, Jun Li, Lai-Sheng Wang (2016), “Manganese-centered tubular boron cluster - MnB_{16}^- : A new class of transition-metal molecules”, *Journal of Chemical Physics*, 144(15), pp. 154310.
- [7]. Xia Liu, Gao-feng Zhao, Ling-ju Guo, Qun Jing, You-hua Luo (2007), “Structural, electronic, and magnetic properties of MB_n (M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, $n \leq 7$) clusters”, *Physical Review A*, 75(6), pp. 063201.
- [8]. Ivan A. Popov, Tian Jian, Gary V. Lopez, Alexander I. Boldyrev, Lai-Sheng Wang (2015), “Cobalt-centred boron molecular drums with the highest coordination number in the CoB_{16}^- cluster”, *Nature Communications*, (6), pp. 8654.
- [9]. Constantin Romanescu, Timur R. Galeev, Alina P. Sergeeva, Wei-Li Li, Lai-Sheng Wang, Alexander I. Boldyrev (2012), “Experimental and computational evidence of octa- and nona-coordinated planar iron-doped boron clusters: $\text{Fe}@\text{B}_8^-$ and $\text{Fe}@\text{B}_9^-$ ”, *Journal of Organometallic Chemistry*, (721-722), pp. 148-154.
- [10]. Van Tan Tran, Marc F. A. Hendrickx (2014), “Molecular and electronic structures of the NbC_2^{-0} clusters through the assignment of the anion photoelectron spectra by quantum chemical calculations”, *Chemical Physics Letters*, (609), pp. 98-103.
- [11]. Van Tan Tran, Christophe Iftner, Marc F. A. Hendrickx (2013), “Quantum chemical study of the electronic structures of MnC_2^{-0} clusters and interpretation of the anion photoelectron spectra”, *Chemical Physics Letters*, (575).

[12]. Demeter Tzeli, Aristides Mavridis (2008), “Electronic structure and bonding of the 3d transition metal borides, MB, M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu through all electron ab initio calculations”, *Journal of Chemical Physics*, 128(3), pp. 034309.

[13]. Alejandro Varas, F Aguilera-Granja, José Rogan, Miguel Kiwi (2015), “Structural, electronic, and magnetic properties of $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z$ ($x+y+z=13$) clusters: A density-functional-theory study”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (394), pp. 325-334.

[14]. David E. Woon, Thom H. Dunning Jr (1993), “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon”, *Journal of Chemical Physics*, 98(2), pp. 1358-1371.

[15]. Chunhong Xu, Kuo Bao, Shuailing Ma, Yanbin Ma, Shuli Wei, Ziji Shao, Xuehui Xiao, Xiaokang Feng, Tian Cui (2017), “A first-principles investigation of a new hard multi-layered MnB_2 structure”, *RSC Advances*, 7(17), pp. 10559-10563.

A CASSCF/CASPT2 INVESTIGATION ON THE ELECTRONIC STATES OF $\text{MnB}_2^{0/-/+}$ CLUSTERS

Summary

This study investigated the geometrical and electronic structures of $\text{MnB}_2^{0/-/+}$ clusters with the multiconfigurational CASSCF/CASPT2 method. The leading configuration, structural parameters, and relative energies of the low-lying states of the studied clusters are reported. The results indicated that the wave functions of low-lying states show a strong multi-reference property. The triangle isomer is predicted to be more stable than the linear one in both neutral and anionic clusters. Meanwhile, in cationic clusters the triangle and linear isomers have almost the same stability. The calculated ionization energy and electron affinity of the neutral ground state are 7.76 and 1.42 eV, respectively. By adding one B atom to MnB cluster, the obtained triangular- MnB_2 cluster has higher stability than that of MnB cluster in anti-oxidation and anti-reduction.

Keywords: $\text{MnB}_2^{0/-/+}$ clusters, CASSCF/CASPT2 method, ionization energy, electron affinity, electronic states.

Ngày nhận bài: 25/5/2019; Ngày nhận lại: 19/8/2019; Ngày duyệt đăng: 05/9/2019.