

## NGHIÊN CỨU CÁC TRẠNG THÁI ELECTRON CỦA CÁC CLUSTER $MnB^{0/-/+}$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP TÍNH ĐA CẤU HÌNH CASSCF/CASPT2

• Huỳnh Bạch Phúc Hậu<sup>(\*)</sup>, Nguyễn Minh Thảo<sup>(\*\*)</sup>,  
Phan Trung Cang<sup>(\*)</sup>, Trần Quốc Trị<sup>(\*)</sup>, Trần Văn Tân<sup>(\*)</sup>

### Tóm tắt

*Cấu trúc hình học và cấu trúc electron của cluster  $MnB^{0/-/+}$  được nghiên cứu bằng phương pháp tính đa cấu hình CASPT2. Đường cong thế năng của các trạng thái electron được xây dựng. Các kết quả tính được như cấu hình electron, độ dài liên kết, tần số dao động điều hòa, năng lượng tương đối, ái lực electron và năng lượng ion hóa của các cluster được báo cáo. Các kết quả tính được cho thấy hàm sóng của các trạng thái electron của các cluster  $MnB^{0/-/+}$  có tính chất đa cấu hình rất mạnh.*

*Từ khóa: Cấu trúc hình học, cấu trúc electron, phương pháp CASSCF/CASPT2, cluster  $MnB^{0/-/+}$ .*

### 1. Mở đầu

Các cluster (hay nhóm nguyên tử) có kích thước nhỏ được xem như các đơn vị cơ sở để xây dựng nên các vật liệu nano. Để hiểu rõ sự hình thành cluster và bản chất liên kết của các cluster có kích thước lớn, các cluster có kích thước nhỏ cần được nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các cluster kích thước nhỏ đóng góp rất nhiều vào việc nghiên cứu vật liệu có kích thước lớn như vật liệu nano, vật liệu khối, tinh thể [1], [10], [11]. Vì có ứng dụng trong nhiều lĩnh vực của cuộc sống như xúc tác công nghiệp, vi điện tử, y sinh và vật liệu, các cluster của boron đã được nghiên cứu [5]. Việc pha tạp các nhóm nguyên tử của boron với các nguyên tử kim loại chuyển tiếp có thể làm thay đổi tính chất của các nhóm nguyên tử này. Nhóm nguyên tử giữa boron và kim loại chuyển tiếp có thể được sử dụng để xây dựng nên vật liệu siêu cứng và vật liệu bán dẫn [13], [14].

Để hiểu được tính chất vật lý và hoá học của nhóm nguyên tử giữa boron và kim loại chuyển tiếp, cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các nhóm nguyên tử này cần được nghiên cứu. Ở thời điểm hiện tại, lý thuyết phiếm hàm mật độ được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc hình học, cấu trúc electron, từ tính của cluster  $MB_n$  ( $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, n \leq 7$ ) [12] và  $MB_n$  ( $M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, n \leq 8$ ) [7]. Các cluster  $MB$  ( $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ) cũng

được nghiên cứu bằng phương pháp tính MRCI [18]. Cấu trúc hình học, độ bền, cấu trúc electron của các cluster  $ScB_n$  ( $n = 1-12$ ) được nghiên cứu bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ và phương pháp CCSD(T) [9]. Tính chất của các cluster BCu, BAG, BAu được nghiên cứu bằng phương pháp tính đa cấu hình CASSCF/CASPT2 và phương pháp CCSD(T) [4].

Đối với cluster MnB, các kết quả nghiên cứu bằng phương pháp tính MRCI cho thấy trạng thái cơ bản của cluster này là  $^5\Pi$  với độ dài liên kết là 2,190 Å và tần số dao động điều hòa là 392  $cm^{-1}$  [18]. Các trạng thái kích thích  $^5\Sigma^-$  và  $^7\Pi$  có năng lượng cao hơn trạng thái cơ bản là 0,12 và 0,33 eV. Mặc dù cluster MnB đã được nghiên cứu bằng phương pháp MRCI [18], theo tìm hiểu của chúng tôi, cluster anion  $MnB^-$  và cation  $MnB^+$  vẫn chưa được nghiên cứu bằng bất kì phương pháp tính hóa học lượng tử nào. Việc nghiên cứu cấu trúc hình học và cấu trúc electron của cluster anion  $MnB^-$  và cation  $MnB^+$  sẽ mang đến những hiểu biết quan trọng về bản chất của các quá trình thêm và tách electron ra khỏi cluster trung hòa điện MnB [15], [16], [17]. Trong công trình này, chúng tôi sẽ nghiên cứu cấu trúc hình học và cấu trúc electron của  $MnB^{0/-/+}$  bằng phương pháp tính đa cấu hình CASSCF/CASPT2. Phương pháp tính đa cấu hình CASSCF/CASPT2 được biết đến như một phương pháp tính đặc biệt phù hợp để nghiên cứu các cluster chứa kim loại chuyển tiếp [8], [17]. Trong công trình này, cấu hình electron, độ dài liên kết, tần số dao động điều hòa, năng lượng tương đối (NLTĐ) của các trạng thái

<sup>(\*)</sup> Trường Đại học Đồng Tháp.

<sup>(\*\*)</sup> Nghiên cứu sinh, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh.

electron thuộc cluster  $MnB^{0/+}$  sẽ được báo cáo. Ngoài ra, ái lực electron và năng lượng ion hóa của cluster  $MnB$  cũng được tính toán bằng phương pháp CASSCF/CASPT2.

## 2. Nội dung nghiên cứu

Cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các cluster  $MnB^{0/+}$  được nghiên cứu bằng hoá học tính toán. Phương pháp đa cấu hình CASSCF/CASPT2 được sử dụng để tính năng lượng điểm đơn cho các trạng thái electron của cluster  $MnB^-$ , cluster  $MnB$  và cluster  $MnB^+$  [8], [17]. Các cluster  $MnB^-$ ,  $MnB$  và  $MnB^+$  đều có đối xứng  $C_{\infty v}$ . Vì chỉ các nhóm điểm Abel được hỗ trợ trong các phép tính CASSCF/CASPT2 nên nhóm điểm  $C_{2v}$  được sử dụng cho các cluster  $MnB^{0/+}$  [15], [18]. Phương pháp CASSCF được sử dụng để tính năng lượng tương quan tĩnh cho các trạng thái electron. Trong các phép tính CASSCF, không gian hoạt động (active space) được lựa chọn bao gồm các orbital phân tử có phần đóng góp chủ yếu của các orbital 3d, 4s của Mn và 2s, 2p của B. Không gian hoạt động này có 9, 10, hoặc 11 electron phân bố trên 15 orbital phân tử tương ứng với 3 cluster  $MnB^+$ ,  $MnB$  và  $MnB^-$  [18]. Trên cơ sở hàm sóng thu được từ phép tính CASSCF, phương pháp CASPT2 được sử dụng để tính năng lượng tương quan động. Trong các phép tính CASSCF/CASPT2, các bộ hàm cơ sở aug-cc-pwCVTZ-DK và aug-cc-pVTZ-DK được sử dụng lần lượt cho Mn và B [3], [6]. Các phép tính CASSCF/CASPT2 được thực hiện với phần mềm MOLCAS@UU 8.0 [2].

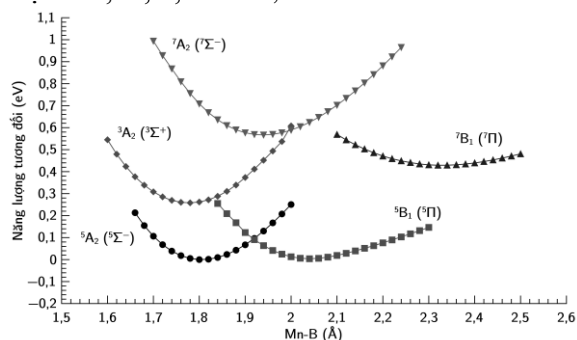
## 3. Kết quả và thảo luận

Độ dài liên kết, tần số dao động điều hòa, và NLTD của các trạng thái electron của các cluster được tính bằng phương pháp CASSCF/CASPT2. Những kết quả liên quan đến cluster  $MnB$  trong nghiên cứu này sẽ được so sánh với những kết quả tính bằng phương pháp MRCI [18]. Theo hiểu biết của chúng tôi, những kết quả về độ dài liên kết, tần số dao động điều hòa và NLTD của

các trạng thái electron của cluster  $MnB^-$  và  $MnB^+$  thu được trong bài báo này là hoàn toàn mới và chưa từng được công bố trong bất kỳ công trình nghiên cứu nào.

### 3.1. Cluster $MnB$

Để xác định cấu hình electron, độ dài liên kết, tần số dao động điều hòa, và NLTD của các trạng thái electron của cluster  $MnB$ , đường cong thế năng của các trạng thái electron được xây dựng và được trình bày trong Hình 1. Phân tích các đường cong thế năng sẽ thu được độ dài liên kết, tần số dao động điều hòa và NLTD của các trạng thái electron. Kết quả phân tích các đường cong thế năng như trình bày trong Bảng 1 cho thấy trạng thái electron cơ bản của cluster  $MnB$  là  ${}^5A_2$  khi tính theo nhóm điểm đối xứng  $C_{2v}$ . Trong nhóm điểm đối xứng  $C_{\infty v}$ , trạng thái quintet này được ký hiệu là  ${}^5\Sigma^-$ . Trạng thái  ${}^5B_1$  ( ${}^5\Pi$ ) có năng lượng cao hơn trạng thái  ${}^5A_2$  ( ${}^5\Sigma^-$ ) chỉ 0,01 eV. Sự khác biệt về năng lượng giữa hai trạng thái quintet ở đây là rất nhỏ nên có thể nói rằng hai trạng thái này là gần như suy biến với nhau. Do vậy, ở điều kiện thông thường, cluster  $MnB$  có thể tồn tại ở cả hai trạng thái quintet này. Các trạng thái  ${}^3A_2$  ( ${}^3\Sigma^+$ ),  ${}^7B_1$  ( ${}^7\Pi$ ), và  ${}^7A_2$  ( ${}^7\Sigma^-$ ) có năng lượng cao hơn trạng thái cơ bản lần lượt là 0,26, 0,43 và 0,57 eV.



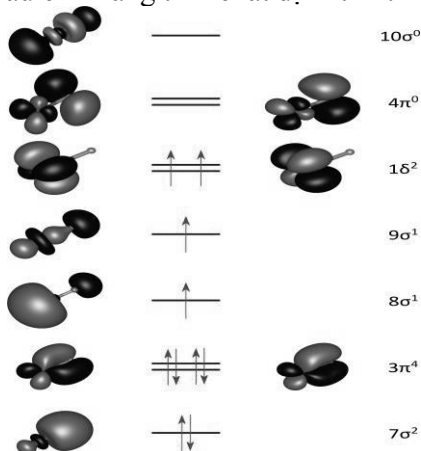
Hình 1. Đường cong thế năng của các trạng thái electron của cluster  $MnB$  tính được bằng phương pháp CASPT2

Bảng 1. Cấu hình electron, độ dài liên kết, tần số dao động điều hòa và NLTD của các trạng thái electron của cluster  $MnB$

Trạng thái	Cấu hình electron	Mn-B (Å)		Tần số ( $cm^{-1}$ )		NLTD (eV)	
		CASPT2	MRCI	CASPT2	MRCI	CASPT2	MRCI
${}^5A_2$ ( ${}^5\Sigma^-$ )	$7\sigma^2 3\pi^4 8\sigma^1 9\sigma^1 1\delta^2 4\pi^0$ (55%)	1,805	1,832	710	636	0,00	0,00
${}^5B_1$ ( ${}^5\Pi$ )	$7\sigma^2 3\pi^3 8\sigma^2 9\sigma^1 1\delta^2 4\pi^0$ (43%)	2,041	2,190	505	392	0,01	-0,12
${}^3A_2$ ( ${}^3\Sigma^+$ )	$7\sigma^2 3\pi^4 8\sigma^1 9\sigma^1 1\delta^2 4\pi^0$ (17%)	1,776		707		0,26	
${}^7B_1$ ( ${}^7\Pi$ )	$7\sigma^2 3\pi^2 8\sigma^2 9\sigma^1 1\delta^2 4\pi^1$ (73%)	2,330	2,343	368	351	0,43	0,21
${}^7A_2$ ( ${}^7\Sigma^-$ )	$7\sigma^2 3\pi^3 8\sigma^1 9\sigma^1 1\delta^2 4\pi^1$ (34%)	1,942		611		0,57	

Sự gần như suy biến giữa trạng thái  ${}^5A_2$  ( ${}^5\Sigma^-$ ) và  ${}^5B_1$  ( ${}^5\Pi$ ) cũng được phát hiện khi tính bằng phương pháp MRCI [18]. Tuy nhiên, trái ngược với phương pháp CASPT2, phương pháp MRCI lại tính được trạng thái  ${}^5B_1$  ( ${}^5\Pi$ ) là trạng thái cơ bản, trong khi trạng thái  ${}^5A_2$  ( ${}^5\Sigma^-$ ) có năng lượng cao hơn 0,12 eV. Cần lưu ý là trong các phép tính MRCI, không gian hoạt động được sử dụng chỉ bao gồm 10 electron phân bố trên 10 orbital. Không gian hoạt động như vậy là nhỏ hơn không gian hoạt động đã sử dụng cho phép tính CASSCF/CASPT2 gồm 10 electron phân bố trên 15 orbital. Vì sử dụng không gian hoạt động lớn hơn, chúng tôi tin rằng kết quả tính được bằng phương pháp CASPT2 có độ tin cậy cao hơn. Nghĩa là trạng thái cơ bản của cluster MnB là  ${}^5A_2$  ( ${}^5\Sigma^-$ ).

Độ dài liên kết và tần số dao động của các trạng thái electron của cluster MnB tính bằng phương pháp CASPT2 được trình bày trong Bảng 1. Qua bảng này, có thể thấy rằng trạng thái cơ bản  ${}^5A_2$  ( ${}^5\Sigma^-$ ) có độ dài liên kết là 1,805 Å. Giá trị độ dài liên kết này là rất gần với giá trị 1,832 Å thu được từ phép tính MRCI. Tần số dao động của trạng thái cơ bản tính bằng phương pháp CASPT2 có giá trị  $710\text{ cm}^{-1}$ . Giá trị tần số dao động tính được này là cao hơn giá trị  $636\text{ cm}^{-1}$  tính bằng phương pháp MRCI. Cần lưu ý là trong các phép tính hóa học lượng tử, giá trị của tần số dao động điều hòa là rất nhạy cảm với phương pháp tính. Do đó, việc so sánh giá trị tần số dao động điều hòa tính bằng các phương pháp khác nhau chỉ mang tính chất định tính.



Hình 2. Giải đồ năng lượng các orbital phân tử của trạng thái cơ bản  ${}^5A_2$  ( ${}^5\Sigma^-$ ) của cluster MnB

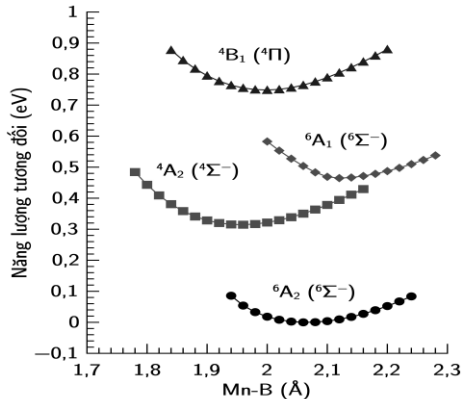
Giải đồ năng lượng các orbital phân tử của trạng thái cơ bản  ${}^5A_2$  ( ${}^5\Sigma^-$ ) của cluster MnB được trình bày trong Hình 2. Từ hình này, cấu hình electron của trạng thái  ${}^5A_2$  ( ${}^5\Sigma^-$ ) được xác định là  $7\sigma^2 3\pi^4 8\sigma^2 9\sigma^1 1\delta^2 4\pi^0 10\sigma^0$ . Cấu hình này chỉ chiếm 55% trong tổng số các cấu hình tạo nên trạng thái  ${}^5A_2$  ( ${}^5\Sigma^-$ ). Do đó, có thể nói rằng trạng thái quintet này có tính chất đa cấu hình rất mạnh. Orbital  $7\sigma$  được tạo thành chủ yếu từ orbital  $2s$  của B. Các orbital  $3\pi$  là các orbital liên kết giữa orbital  $3d$  của Mn và  $2p$  của B. Orbital  $8\sigma$  là orbital phản liên kết được tạo thành chủ yếu từ orbital  $4s$  của Mn. Orbital  $9\sigma$  là orbital liên kết giữa orbital  $3d$  của Mn và orbital  $2p$  của B. Các orbital  $1\delta$  là các orbital  $3d$  của Mn. Các orbital  $4\pi$  là các orbital phản liên kết giữa các orbital  $3d$  của Mn và các  $2p$  của B. Orbital  $10\sigma$  là orbital phản liên kết được tạo thành từ orbital  $3d$  của Mn và orbital  $2p$  của B.

Trạng thái  ${}^5B_1$  ( ${}^5\Pi$ ) có cấu hình electron là  $7\sigma^2 3\pi^3 8\sigma^2 9\sigma^1 1\delta^2 4\pi^0$ . Cấu hình này chiếm 43% trong tổng số các cấu hình tạo nên trạng thái  ${}^5B_1$  ( ${}^5\Pi$ ). Trạng thái  ${}^5B_1$  ( ${}^5\Pi$ ) được hình thành từ trạng thái  ${}^5A_2$  ( ${}^5\Sigma^-$ ) bằng cách chuyển một electron từ orbital liên kết  $3\pi$  sang orbital phản liên kết  $8\sigma$ . Vì electron được chuyển từ orbital liên kết  $3\pi$  lên orbital phản liên kết  $8\sigma$ , năng lượng của trạng thái  ${}^5B_1$  ( ${}^5\Pi$ ) cao hơn trạng thái  ${}^5A_2$  ( ${}^5\Sigma^-$ ) 0,01 eV. Quá trình chuyển electron như vậy còn làm cho độ dài liên kết Mn-B cũng bị kéo dài ra từ 1,805 Å trong trạng thái  ${}^5A_2$  ( ${}^5\Sigma^-$ ) đến 2,041 Å trong trạng thái  ${}^5B_1$  ( ${}^5\Pi$ ).

### 3.2. Cluster anion $MnB^-$

Đường cong thế năng của các trạng thái electron của cluster  $MnB^-$  tính bằng phương pháp CASPT2 được trình bày trong Hình 3. Trên cơ sở các đường cong thế năng, các độ dài liên kết, tần số dao động điều hòa, và NLTĐ của các trạng thái electron được xác định và được trình bày trong Bảng 2. Các kết quả tính được cho thấy trạng thái  ${}^6A_2$  ( ${}^6\Sigma^-$ ) là trạng thái cơ bản với độ dài liên kết Mn-B là 2,063 Å và tần số dao động điều hòa là  $474\text{ cm}^{-1}$ . Trạng thái cơ bản này có cấu hình electron là  $7\sigma^2 3\pi^3 8\sigma^2 9\sigma^1 1\delta^2 4\pi^1$ . Cấu hình electron này chỉ chiếm 22% trong tổng số các cấu hình có trạng thái electron  ${}^6A_2$  ( ${}^6\Sigma^-$ ). Do đó, trạng thái  ${}^6A_2$  ( ${}^6\Sigma^-$ ) có tính chất đa cấu hình rất mạnh. Các phép tính CASPT2 cũng cho thấy

các trạng thái kích thích của cluster  $MnB^-$ . Cụ thể, các trạng thái  ${}^4A_2({}^4\Sigma^-)$ ,  ${}^6A_1({}^6\Sigma^-)$ ,  ${}^4B_1({}^4\Pi)$  có năng lượng cao hơn trạng thái cơ bản  ${}^6A_2({}^6\Sigma^-)$  lần lượt là 0,32, 0,47, và 0,75 eV.



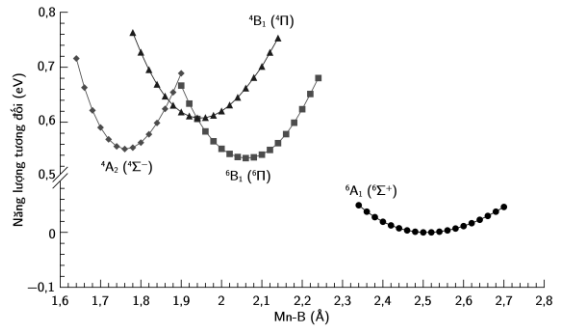
**Hình 3. Đường cong thế năng của các trạng thái electron của cluster  $MnB^-$  tính bằng phương pháp CASPT2**

**Bảng 2. Cấu hình electron, độ dài liên kết, tần số dao động điều hòa và NLTD của các trạng thái electron của cluster  $MnB^-$  tính bằng phương pháp CASSCF/CASPT2**

Trạng thái	Cấu hình electron	Mn-B (Å)	Tần số (cm <sup>-1</sup> )	NLTD (eV)
${}^6A_2({}^6\Sigma^-)$	$7\sigma^2 3\pi^3 8\sigma^2 9\sigma^1 1\delta^2 4\pi^1$ (22%)	2,063	474	0,00
${}^4A_2({}^4\Sigma^-)$	$7\sigma^2 3\pi^4 8\sigma^2 9\sigma^1 1\delta^2 4\pi^0$ (18%)	1,956	488	0,32
${}^6A_1({}^6\Sigma^-)$	$7\sigma^2 3\pi^3 8\sigma^2 9\sigma^1 1\delta^2 4\pi^1$ (13%)	2,136	591	0,47
${}^4B_1({}^4\Pi)$	$7\sigma^2 3\pi^3 8\sigma^2 9\sigma^2 1\delta^2 4\pi^0$ (42%)	1,997	510	0,75

**3.3. Cluster  $MnB^+$**

Đường cong thế năng của các trạng thái electron của cluster  $MnB^+$  được trình bày trong Hình 4, trong khi các độ dài liên kết, tần số dao động điều hòa và NLTD của các trạng thái electron được trình bày trong Bảng 3. Kết quả tính được cho thấy trạng thái cơ bản của cluster này là  ${}^6A_1({}^6\Sigma^+)$ . Trạng thái này có độ dài liên kết là 2,059 Å và tần số dao động điều hòa là 299 cm<sup>-1</sup>. Cấu hình electron của trạng thái electron cơ bản là  $7\sigma^2 3\pi^2 8\sigma^2 9\sigma^1 1\delta^2 4\pi^0$ . Cấu hình này chiếm 66% trong tổng số cấu hình tạo nên trạng thái electron  ${}^6A_1({}^6\Sigma^+)$ . Các trạng thái  ${}^6B_1({}^6\Pi)$ ,  ${}^4A_2({}^4\Sigma^-)$  và  ${}^4B_1({}^4\Pi)$  có NLTD cao hơn trạng thái cơ bản lần lượt là 0,53, 0,55 và 0,61 eV.



**Hình 4. Đường cong thế năng của các trạng thái electron của cluster  $MnB^+$  tính được bằng phương pháp CASPT2**

**Bảng 3. Cấu hình electron, độ dài liên kết, tần số dao động điều hòa và NLTD của các trạng thái electron của cluster  $MnB^+$  tính bằng phương pháp CASSCF/CASPT2**

Trạng thái	Cấu hình electron	Mn-B (Å)	Tần số (cm <sup>-1</sup> )	NLTD (eV)
${}^6A_1({}^6\Sigma^+)$	$7\sigma^2 3\pi^2 8\sigma^2 9\sigma^1 1\delta^2 4\pi^0$ (66%)	2,509	299	0,00
${}^6B_1({}^6\Pi)$	$7\sigma^2 3\pi^3 8\sigma^1 9\sigma^1 1\delta^2 4\pi^0$ (65%)	2,061	525	0,53
${}^4A_2({}^4\Sigma^-)$	$7\sigma^2 3\pi^4 8\sigma^0 9\sigma^1 1\delta^2 4\pi^0$ (66%)	1,763	730	0,55
${}^4B_1({}^4\Pi)$	$7\sigma^2 3\pi^3 8\sigma^0 9\sigma^2 1\delta^2 4\pi^0$ (30%)	1,948	533	0,61

**3.4. Năng lượng ion hóa và ái lực electron của cluster  $MnB$**

Cluster  $MnB^-$  và  $MnB^+$  có thể được tạo thành bằng cách thêm hay tách một electron ra khỏi cluster MnB. Biến thiên năng lượng ứng với các quá trình này được gọi là ái lực electron và năng lượng ion hóa của cluster MnB. Dựa trên các kết quả tính được bằng phương pháp CASPT2, ái lực electron và năng lượng ion hóa của cluster MnB được xác định. Sự thay đổi độ dài liên kết Mn-B trong các quá trình thêm và tách electron ra khỏi các cluster cũng được giải thích cụ thể.

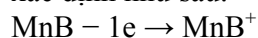
Ái lực electron của cluster MnB được xác định như sau:

$$\begin{aligned}
 MnB + 1e &\rightarrow MnB^- \\
 EA &= E(MnB) - E(MnB^-) \\
 &= [(-1182,562908) - (-1182,624222)] \times 27,212 \\
 &= 1,67 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

Trong đó, EA là ái lực electron, E(MnB) và E(MnB<sup>-</sup>) là năng lượng trạng thái cơ bản của cluster MnB và MnB<sup>-</sup>. Cụ thể, ái lực electron ở đây được tính cho bước chuyển  ${}^5A_2({}^5\Sigma^-) \rightarrow {}^6A_2({}^6\Sigma^-)$ . Các kết quả tính được bằng phương pháp

CASPT2 cho thấy ái lực electron của MnB có giá trị là 1,67 eV. Ái lực electron với giá trị dương có nghĩa là quá trình nhận một electron của cluster MnB phát ra năng lượng 1,67 eV. Mặt khác, trong bước chuyển  ${}^5A_2 ({}^5\Sigma^-) \rightarrow {}^6A_2 ({}^6\Sigma^-)$ , một electron đã được thêm vào orbital  $8\sigma$ . Từ Hình 2, có thể thấy rằng orbital  $8\sigma$  là orbital phản liên kết có phần đóng góp lớn của orbital  $4s$  của Mn. Do đó, việc thêm một electron vào orbital phản liên kết sẽ làm độ dài liên kết tăng lên. Thật vậy, trong bước chuyển  ${}^5A_2 ({}^5\Sigma^-) \rightarrow {}^6A_2 ({}^6\Sigma^-)$ , độ dài liên kết Mn-B đã tăng từ 1,805 lên 2,063 Å.

Năng lượng ion hóa của cluster MnB được xác định như sau:



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

$$= [(-1182,316243) - (-1182,562908)] \times 27,212$$

$$= 6,71 \text{ eV}$$

Trong đó, IE là năng lượng ion hóa,  $E(\text{MnB}^+)$  và  $E(\text{MnB})$  là năng lượng trạng thái cơ bản của cluster  $\text{MnB}^+$  và MnB. Nghĩa là năng lượng ion hóa cluster MnB được tính thông qua bước chuyển  ${}^5A_2 ({}^5\Sigma^-) \rightarrow {}^6A_1 ({}^6\Sigma^+)$ . Các kết quả tính bằng phương pháp CASPT2 cho thấy năng lượng ion hóa của cluster MnB có giá trị là 6,71 eV. Nghĩa là quá trình tách một electron ra khỏi cluster MnB cần năng lượng 6,71 eV.

Cần lưu ý là bước chuyển  ${}^5A_2 ({}^5\Sigma^-) \rightarrow {}^6A_1 ({}^6\Sigma^+)$  là bước chuyển hai electron. Trong đó, một electron bị tách khỏi orbital liên kết  $3\pi$ , đồng thời một electron khác bị chuyển từ orbital liên kết  $3\pi$  đến orbital phản liên kết  $8\sigma$ . Như vậy, ở đây có quá trình tách electron ra khỏi orbital liên kết và quá trình chuyển electron từ orbital liên kết lên orbital phản liên kết. Cả hai quá trình này

đều có tác dụng làm suy yếu liên kết hóa học. Do đó, có thể dự đoán là độ dài liên kết Mn-B sẽ tăng lên trong bước chuyển  ${}^5A_2 ({}^5\Sigma^-) \rightarrow {}^6A_1 ({}^6\Sigma^+)$ . Các kết quả tính bằng phương pháp CASPT2 cho thấy độ dài liên kết Mn-B đã tăng mạnh liệt từ 1,805 lên 2,509 Å trong bước chuyển  ${}^5A_2 ({}^5\Sigma^-) \rightarrow {}^6A_1 ({}^6\Sigma^+)$ .

#### 4. Kết luận

Cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các cluster  $\text{MnB}^{0/-/+}$  được nghiên cứu bằng phương pháp tính đa cấu hình CASSCF/CASPT2. Kết quả tính được cho thấy các trạng thái electron của các cluster  $\text{MnB}^{0/-/+}$  có tính chất đa cấu hình rất mạnh. Trạng thái cơ bản của cluster trung hòa MnB là  ${}^5A_2 ({}^5\Sigma^-)$ , trong khi trạng thái  ${}^5B_1 ({}^5\Pi)$  gần như suy biến với trạng thái cơ bản. Trạng thái cơ bản của cluster anion  $\text{MnB}^-$  là  ${}^6\Sigma^-$  và của cluster cation  $\text{MnB}^+$  là  ${}^6\Sigma^+$ . Độ dài liên kết của các cluster  $\text{MnB}^{0/-/+}$  ở trạng thái cơ bản được xác định có giá trị lần lượt là 1,805, 2,063 và 2,509 Å. Tần số dao động điều hòa của các trạng thái cơ bản của các cluster  $\text{MnB}^{0/-/+}$  có giá trị là 710, 474 và 299  $\text{cm}^{-1}$ . Độ dài liên kết, tần số dao động điều hòa và NLĐĐ của các trạng thái kích thích của các cluster  $\text{MnB}^{0/-/+}$  cũng được báo cáo. Ái lực electron và năng lượng ion hóa của cluster MnB tính bằng phương pháp CASPT2 có giá trị tương ứng là 1,67 và 6,71 eV. Trong quá trình thêm electron và tách electron ra khỏi cluster MnB, độ dài liên kết Mn-B tăng rất mạnh.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi Trường Đại học Đồng Tháp với đề tài mã số SPD2017.02.30/.

#### Tài liệu tham khảo

[1]. Anastassia N. Alexandrova, Alexander I. Boldyrev, Hua-Jin Zhai and Lai-Sheng Wang (2006), "All-Boron Aromatic Clusters as Potential New Inorganic Ligands and Building Blocks in Chemistry", *Coordination Chemistry Reviews*, (250), p. 2811-2866.

[2]. 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 and Roland Lindh (2016), "Molcas 8: New Capabilities for Multiconfigurational Quantum Chemical Calculations across the Periodic Table", *Journal of Computational Chemistry*, (37), p. 506-541.

- [3]. Nikolai B. Balabanov and Kirk A. Peterson (2005), “Systematically Convergent Basis Sets for Transition Metals. I. All-Electron Correlation Consistent Basis Sets for the 3d Elements Sc–Zn”, *The Journal of Chemical Physics*, (123), p. 064107.
- [4]. Maria Barysz and Miroslav Urban (1997), “Molecular Properties of Boron-Coinage Metal Dimers: BCu, BAg, BAu”, *Advances in Quantum Chemistry*, (28), p. 257-272.
- [5]. Ihsan Boustani (1995), “Structure and Stability of Small Boron Clusters. A Density Functional Theoretical Study”, *Chemical Physics Letters*, (240), p. 135-140.
- [6]. Thom H. Dunning (1989), “Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen”, *The Journal of Chemical Physics*, (90), p. 1007-1023.
- [7]. Gui-xian Ge, Qun Jing, Hai-bin Cao and Hong-xia Yan (2012), “Structural, Electronic, and Magnetic Properties of  $MB_n$  ( $M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, n \leq 8$ ) Clusters”, *Journal of Cluster Science*, (23), p. 189-202.
- [8]. A. S. Ivanov, X. Zhang, H. Wang, A. I. Boldyrev, G. Gantefoer, K. H. Bowen and I. Černušák (2015), “Anion Photoelectron Spectroscopy and CASSCF/CASPT2/RASSI Study of  $La_n^-$  ( $n = 1, 3-7$ )”, *The Journal of Physical Chemistry A*, (119), p. 11293-11303.
- [9]. Jianfeng Jia, Lijuan Ma, Jian-Feng Wang and Hai-Shun Wu (2013), “Structures and Stabilities of  $ScB_n$  ( $n = 1-12$ ) Clusters: an Ab Initio Investigation”, *Journal of Molecular Modeling*, (19), p. 3255-3261.
- [10]. R. L. Johnston (2002), *Atomic and Molecular Clusters*, Taylor & Francis, London; New York.
- [11]. Wei-Li Li, Qiang Chen, Wen-Juan Tian, Hui Bai, Ya-Fan Zhao, Han-Shi Hu, Jun Li, Hua-Jin Zhai, Si-Dian Li and Lai-Sheng Wang (2014), “The B35 Cluster with a Double-Hexagonal Vacancy: A New and More Flexible Structural Motif for Borophene”, *Journal of the American Chemical Society*, (136), p. 12257-12260.
- [12]. Xia Liu, Gao-feng Zhao, Ling-ju Guo, Qun Jing and 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), p. 063201.
- [13]. Quoc Tri Tran and Van Tan Tran (2016), “Quantum Chemical Study of the Geometrical and Electronic Structures of  $ScSi_3^{-/0}$  Clusters and Assignment of the Anion Photoelectron Spectra”, *The Journal of Chemical Physics*, (144), p. 214305.
- [14]. Van Tan Tran and Marc F. A. Hendrickx (2011), “Assignment of the Photoelectron Spectra of  $FeS_3^-$  by Density Functional Theory, CASPT2, and RCCSD(T) Calculations”, *The Journal of Physical Chemistry A*, (115), p. 13956-13964.
- [15]. Van Tan Tran, Quoc Tri Tran and Marc F. A. Hendrickx (2015), “On the Multi-Reference Character of the Low-Lying States of the  $MnS^{-/0}$  Clusters by the NEVPT2 Assignment of the Anion Photoelectron Spectrum”, *Chemical Physics Letters*, (627), p. 121-125.
- [16]. Van Tan Tran, Quoc Tri Tran and Marc F. A. Hendrickx (2015), “Geometric and Electronic Structures for  $MnS_2^{-/0}$  Clusters by Interpreting the Anion Photoelectron Spectrum with Quantum Chemical Calculations”, *The Journal of Physical Chemistry A*, (119), p. 5626-5633.
- [17]. Van Tan Tran and Quoc Tri Tran (2016), “Geometrical and Electronic Structures of  $MnS_3^{-/0}$  Clusters from Computational Chemistry and Photoelectron Spectroscopy”, *The Journal of Physical Chemistry A*, (120), p. 3670-3676.
- [18]. Demeter Tzeli and 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”, *The Journal of Chemical Physics*, (128), p. 034309.

**AN INVESTIGATION OF THE GEOMETRICAL AND ELECTRONIC STRUCTURES OF  $MnB^{0/-/+}$  CLUSTERS BY MULTICONFIGURATIONAL CASSCF/CASPT2 METHOD****Summary**

The geometrical and electronic structures of  $MnB^{0/-/+}$  clusters were investigated using the multiconfigurational CASSCF/CASPT2 method. The potential energy curves of the low-lying electronic states were built. The obtained results such as electron configurations, bond distances, harmonic vibrational frequencies, relative energies, electron affinity, and ionization energy of  $MnB$  cluster were reported. These results showed that the wave functions of the low-lying electronic states of  $MnB^{0/-/+}$  had a strong multiconfigurational property.

*Keywords:* Geometrical structure, electronic structure, CASSCF/CASPT2 method,  $MnB^{0/-/+}$  clusters.

*Ngày nhận bài:* 25/8/2017; *Ngày nhận lại:* 16/10/2017; *Ngày duyệt đăng:* 12/2/2018.