

# NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC HÌNH HỌC VÀ CẤU TRÚC ELECTRON CỦA CLUSTER $MnS_3^{-/0}$ BẰNG HÓA HỌC TÍNH TOÁN VÀ GIẢI THÍCH PHỔ QUANG ELECTRON CỦA CLUSTER ANION

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

## Tóm tắt

*Phiếm hàm B3LYP và phương pháp CASSCF/CASPT2 được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc hình học và cấu trúc electron của cluster  $MnS_3^{-/0}$ . Kết quả cho thấy độ bền về mặt năng lượng của các đồng phân thuộc cluster anion (cluster mang điện tích âm) giảm dần theo chiều từ  $\eta^2-(S_2)MnS^-$  đến  $MnS_3^-$  và cuối cùng là  $\eta^2-(S_3)Mn^-$ . Độ bền của các đồng phân thuộc cluster trung hòa điện giảm dần theo chiều từ  $\eta^2-(S_2)MnS$  đến  $\eta^2-(S_3)Mn$  và cuối cùng là  $MnS_3$ . Trạng thái electron cơ bản của cluster anion là  $^5B_2$  của đồng phân  $\eta^2-(S_2)MnS^-$ , trong khi trạng thái cơ bản của cluster trung hòa điện là  $^4B_1$  thuộc đồng phân  $\eta^2-(S_2)MnS$ . Phổ quang electron của cluster anion được giải thích dựa vào các quá trình tách electron ra khỏi đồng phân bền nhất  $\eta^2-(S_2)MnS^-$  và các đồng phân không bền  $MnS_3^-$  và  $\eta^2-(S_3)Mn^-$ .*

*Từ khóa: cluster  $MnS_3^{-/0}$ , cấu trúc hình học, cấu trúc electron, phương pháp CASSCF/CASPT2.*

## 1. Đặt vấn đề

Cluster của kim loại chuyển tiếp và lưu huỳnh được nghiên cứu nhiều vì các cluster này liên quan trực tiếp đến các quá trình xúc tác và vận chuyển sinh học [5]. Những cluster thuộc loại này được thừa nhận là có cấu trúc hình học và cấu trúc electron phức tạp [6], [7], [8], [9]. Theo đó, ứng với mỗi cluster thường xuất hiện nhiều đồng phân có độ bền tương đương nhau về mặt năng lượng. Hơn nữa, trong mỗi đồng phân thường tồn tại các trạng thái electron gần như suy biến với nhau. Các đặc điểm trên đây của cluster giữa kim loại chuyển tiếp và lưu huỳnh được tạo nên từ cấu trúc electron chưa bão hòa của các orbital 3d và 4s của kim loại chuyển tiếp. Sự phức tạp về cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các cluster này có thể bắt gặp trong trường hợp của cluster  $FeS_n^{-/0}$  ( $n=1-4$ ) [6], [8] và  $Mn_nS_m^{-/0}$  ( $n = 1 - 10$ ,  $m = 1 - 10$ ) [7], [9]. Việc nghiên cứu các cluster này thường tiến hành bằng các kỹ thuật thực nghiệm như phổ khối lượng, phổ hồng ngoại, phổ quang electron [3], [8], [9], [10]. Hóa học tính toán với các phương pháp tính phù hợp cho cluster chứa kim loại chuyển tiếp như lý thuyết phiếm hàm mật độ, phương pháp CASSCF/CASPT2, hay CCSD(T) thường

được sử dụng để nghiên cứu các cluster này [6], [7], [8].

Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu cấu trúc hình học và cấu trúc electron của cluster  $MnS_3^{-/0}$ . Về mặt thực nghiệm, các cluster của Mn và S được tổng hợp bằng cách hóa hơi hỗn hợp của Mn và S bằng tia laser [9]. Sau đó, cluster  $MnS_3^-$  được chọn lọc bằng phổ khối lượng đo thời gian bay (time-of-flight mass spectroscopy). Và phổ quang electron (photoelectron spectroscopy) được sử dụng để thăm dò cấu trúc hình học và cấu trúc electron của cluster  $MnS_3^{-/0}$ . Tuy nhiên, những thông tin thu được từ phổ quang electron của cluster  $MnS_3^-$  vẫn chưa được hiểu một cách đầy đủ. Cụ thể, phổ quang electron của cluster  $MnS_3^-$  được đo với tia laser có năng lượng 355 nm và thu được ba dãy phổ chính lần lượt ở các vị trí 2,18; 2,60 và 3,30 eV [9]. Các kết quả tính được gần đây cho thấy dãy phổ thứ nhất ở vị trí 2,18 eV là kết quả của quá trình tách electron ra khỏi đồng phân không bền  $\eta^2-(S_3)Mn^-$ , trong khi dãy phổ thứ ba ở vị trí 3,30 eV là kết quả của quá trình tách electron ra khỏi đồng phân bền nhất  $MnS_3^-$  [2]. Dãy phổ thứ hai ở vị trí 2,60 eV trong phổ quang electron của cluster  $MnS_3^-$  vẫn chưa được giải thích bằng các kết quả tính được [2]. Mặt khác, chúng tôi thấy rằng các kết quả tính được gần đây vẫn chưa nghiên cứu đầy đủ các đồng phân quan trọng của cluster  $MnS_3^{-/0}$ . Các kết quả

<sup>(\*)</sup> Học viên cao học, Trường Đại học Cần Thơ.

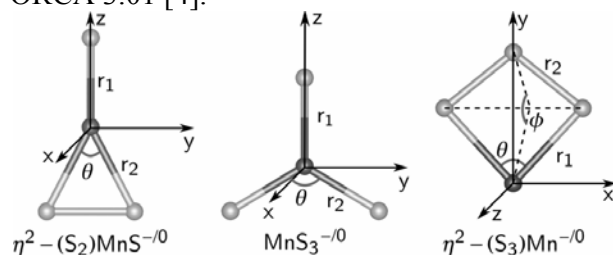
<sup>(\*\*)</sup> Trường Đại học Đồng Tháp.

ngiên cứu cluster  $\text{FeS}_3^{-/0}$  bằng hóa học tính toán cho thấy  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{FeS}^{-/0}$  mới là đồng phân bền nhất [6]. Tuy nhiên, đối với cluster  $\text{MnS}_3^{-/0}$ , đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^{-/0}$  vẫn chưa được nghiên cứu bằng hóa học tính toán. Do vậy, trong bài báo này, chúng tôi áp dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ và phương pháp CASSCF/CASPT2 để nghiên cứu cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^{-/0}$ ,  $\text{MnS}_3^{-/0}$  và  $\eta^2-(\text{S}_3)\text{Mn}^{-/0}$ . Các kết quả tính được sử dụng để giải thích tất cả những dãy phổ trong phổ quang electron của cluster  $\text{MnS}_3^-$ .

## 2. Nội dung nghiên cứu

Cấu trúc hình học và cấu trúc electron của cluster  $\text{MnS}_3^-$  và cluster  $\text{MnS}_3$  được nghiên cứu bằng hóa học tính toán. Lý thuyết phiếm hàm mật độ được sử dụng cho các phép tính tối ưu hóa hình học và tính tần số dao động điều hòa. Vi phiếm hàm B3LYP đã được sử dụng để nghiên cứu cluster  $\text{MnS}^{-/0}$  và cluster  $\text{MnS}_2^{-/0}$  [7] và cho kết quả tính phù hợp với thực nghiệm nên phiếm hàm này tiếp tục được sử dụng cho cluster  $\text{MnS}_3^{-/0}$ . Bộ hàm cơ sở 6-311++G(3df,3pd) được sử dụng cho cả Mn và S trong các phép tính phiếm hàm mật độ. Cấu trúc hình học của các đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^{-/0}$ ,  $\text{MnS}_3^{-/0}$  và  $\eta^2-(\text{S}_3)\text{Mn}^{-/0}$  được trình bày trong Hình 1. Theo đó, đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^{-/0}$  có một phối tử  $\text{S}_2$  liên kết với Mn theo chiều ngang và một phối tử nguyên tử S liên kết với Mn. Đồng phân  $\text{MnS}_3^{-/0}$  có ba phối tử S liên kết với Mn. Và đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_3)\text{Mn}^{-/0}$  có một phối tử  $\text{S}_3$  liên kết với Mn theo chiều ngang. Về mặt đối xứng, đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^{-/0}$  thuộc nhóm điểm  $\text{C}_{2v}$ , đồng phân  $\text{MnS}_3^{-/0}$  có thể thuộc nhóm điểm  $\text{D}_{3h}$  hay nhóm điểm  $\text{C}_{2v}$  và đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_3)\text{Mn}^{-/0}$  thuộc nhóm điểm  $\text{C}_s$ . Để thuận lợi cho các phép tính hóa học lượng tử, nhóm điểm  $\text{C}_{2v}$  được sử dụng cho đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^{-/0}$  và  $\text{MnS}_3^{-/0}$ , trong khi nhóm điểm  $\text{C}_s$  được sử dụng cho đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_3)\text{Mn}^{-/0}$ . Với lý thuyết phiếm hàm mật độ, phép tính tối ưu hóa hình học được tiến hành trước để tìm kiếm cấu trúc hình học cân bằng của các đồng phân. Sau đó, phép tính tần số dao động điều hòa được tiến hành để xác nhận rằng hình học của các đồng phân thu được từ phép tính tối ưu hóa là tương ứng với các điểm cực tiểu năng lượng trên bề mặt thế năng. Các phép tính lý thuyết phiếm

hàm mật độ được thực hiện với phần mềm ORCA 3.01 [4].



**Hình 1.** Hình học của các đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^{-/0}$ ,  $\text{MnS}_3^{-/0}$  và  $\eta^2-(\text{S}_3)\text{Mn}^{-/0}$  của cluster  $\text{MnS}_3^{-/0}$

Trên cơ sở cấu trúc hình học thu được từ các phép tính phiếm hàm mật độ, phương pháp CASSCF/CASPT2 được sử dụng để tính năng lượng điểm đơn cho các trạng thái electron khác nhau của các đồng phân thuộc cluster  $\text{MnS}_3^{-/0}$ . 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 3p của S. Kết quả thu được không gian hoạt động có 19 hay 20 electron phân bố trên 15 orbital phân tử. 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, bộ hàm cơ sở ANO-RCC được sử dụng cho cả Mn và S, và các hiệu ứng tương đối được hiệu chỉnh thông qua toán tử Hamilton Douglas-Kroll-Hess bậc 2. Tất cả các phép tính CASSCF/CASPT2 được thực hiện với phần mềm MOLCAS@UU 8.0 [1].

## 3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

### 3.1. Độ bền về mặt năng lượng của các đồng phân

Năng lượng tương đối và cấu trúc hình học của các trạng thái electron thuộc các đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^{-/0}$ ,  $\text{MnS}_3^{-/0}$  và  $\eta^2-(\text{S}_3)\text{Mn}^{-/0}$  được trình bày trong Bảng 1. Đối với cluster anion (cluster mang điện tích âm), các kết quả tính được bằng phiếm hàm B3LYP và phương pháp CASPT2 đều cho thấy trạng thái  $^5\text{B}_2$  của đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^-$  là trạng thái cơ bản. Ở trạng thái  $^5\text{B}_2$ , các liên kết Mn-S có độ dài 2,134 và 2,306 Å và góc liên kết SMnS có giá trị 54,66°. Cũng thuộc về đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^-$ , các trạng thái  $^5\text{B}_1$  và  $^5\text{A}_2$  được tính bằng phương pháp

CASPT2 có năng lượng cao hơn trạng thái cơ bản  ${}^5B_2$  lần lượt là 0,87 và 0,93 eV. Ngoài ra, kết quả tính được bằng phương pháp CASPT2 còn cho thấy trạng thái  ${}^3B_1$  và  ${}^3A_2$  của đồng phân  $MnS_3^-$  có năng lượng cao hơn trạng thái cơ bản  ${}^5B_2$  tương ứng là 0,43 và 0,48 eV. Cũng theo phương pháp CASPT2, trạng thái  ${}^7A'$  của đồng phân  $\eta^2-(S_3)Mn^-$  kém bền hơn 1,44 eV so với

trạng thái cơ bản  ${}^5B_2$ . Nhìn chung, các kết quả tính được cho thấy độ bền về mặt năng lượng của các đồng phân giảm dần từ  $\eta^2-(S_2)MnS^-$  đến  $MnS_3^-$  và cuối cùng là  $\eta^2-(S_3)Mn^-$ . Kết quả tính được này hoàn toàn mới vì các công trình nghiên cứu trước đây đều bỏ qua việc khảo sát đồng phân  $\eta^2-(S_2)MnS^-$  [2].

**Bảng 1. Cấu trúc hình học và năng lượng tương đối của các trạng thái electron thuộc các đồng phân  $\eta^2-(S_2)MnS^{-/0}$ ,  $MnS_3^{-/0}$  và  $\eta^2-(S_3)Mn^{-/0}$  thu được từ phép tính B3LYP và CASPT2**

Đồng phân	Trạng thái	Thông số cấu trúc ( $r_1$ (Å), $r_2$ (Å), $\theta$ (°), $\varphi$ (°))	Năng lượng tương đối (eV)	
			B3LYP	CASPT2
$\eta^2-(S_2)MnS^-$	${}^5B_2$	2,134, 2,306, 54,66	0,00	0,00
	${}^5B_1$	2,267, 2,312, 56,83	0,72	0,87
	${}^5A_2$	2,150, 2,540, 47,02	0,71	0,93
$MnS_3^-$	${}^3B_1$	2,074, 2,087, 123,20	1,06	0,43
	${}^3A_2$	2,110, 2,074, 117,59	1,06	0,48
	${}^5A_1$	2,092, 2,092, 120,00	1,18	0,84
$\eta^2-(S_3)Mn^-$	${}^1A_1$	2,003, 2,003, 120,00	1,48	0,82
	${}^7A'$	2,431, 2,114, 85,18, 179,79	1,50	1,44
	${}^5A'$	2,382, 2,127, 89,44, 163,70	1,76	2,11
$\eta^2-(S_2)MnS$	${}^4B_1$	2,124, 2,379, 49,87	0,00	0,00
	${}^4B_2$	2,225, 2,407, 49,93	0,05	0,47
	${}^6B_1$	2,132, 2,404, 49,40	0,07	0,13
	${}^4A_2$	2,169, 2,249, 54,95	0,30	0,14
	${}^6B_2$	2,226, 2,434, 49,32	0,39	0,56
$MnS_3$	${}^2A_1$	2,038, 2,036, 120,00	1,38	0,48
	${}^4B_1$	2,024, 2,050, 107,22	1,77	1,16
$\eta^2-(S_3)Mn$	${}^6A'$	2,294, 2,124, 94,23, 126,82	0,06	0,20
	${}^8A'$	2,570, 2,019, 80,09, 179,87	0,92	0,87

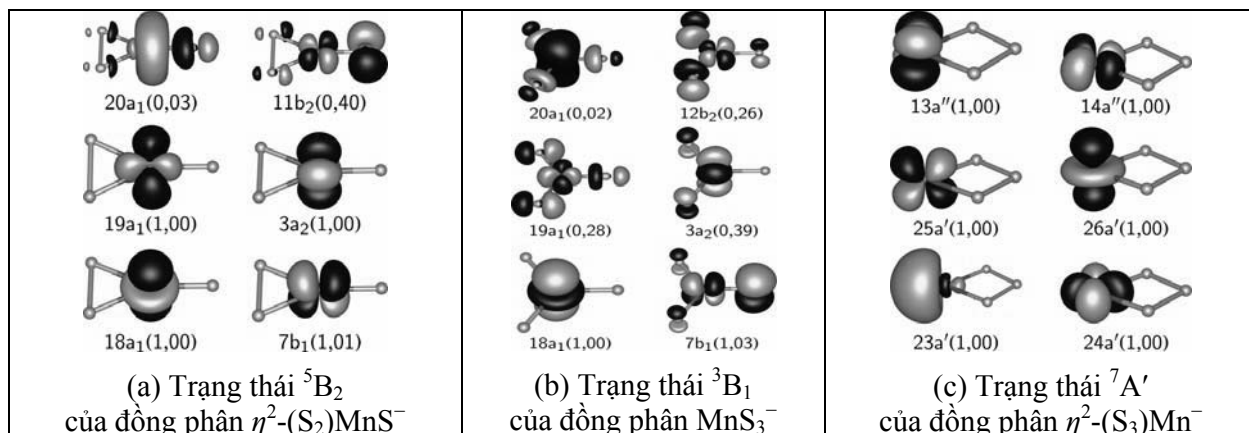
Đối với cluster trung hòa điện, các kết quả tính được cho thấy trạng thái cơ bản của cluster này là  ${}^4B_1$  của đồng phân  $\eta^2-(S_2)MnS$ . Trong trạng thái này, độ dài của các liên kết Mn-S có giá trị 2,124 và 2,379 Å và góc liên kết SMnS có giá trị 49,87°. Ngoài trạng thái cơ bản  ${}^4B_1$ , phương pháp CASPT2 còn tính được các trạng thái  ${}^6B_1$ ,  ${}^4A_2$ ,  ${}^4B_2$  và  ${}^6B_2$  của đồng phân  $\eta^2-(S_2)MnS$  với năng lượng tương đối so với trạng thái cơ bản  ${}^4B_1$  tương ứng là 0,13, 0,14, 0,47 và 0,56 eV. Trạng thái  ${}^2A_1$  của đồng phân  $MnS_3$  và trạng thái  ${}^6A'$  của đồng phân  $\eta^2-(S_3)Mn$  có năng lượng cao hơn trạng thái cơ bản  ${}^4B_1$  lần lượt là 0,48 và 0,20 eV theo kết quả tính được bằng phương pháp CASPT2. Tóm lại, các kết quả tính được cho thấy độ bền về mặt năng lượng của các đồng phân giảm theo chiều từ  $\eta^2-(S_2)MnS$  đến  $\eta^2-(S_3)Mn$  và cuối cùng là  $MnS_3$ .

### 3.2. Cấu trúc electron của các trạng thái electron

Cấu trúc electron của các đồng phân của cluster  $MnS_3^{-/0}$  được thể hiện qua sự phân bố electron trên các orbital phân tử. Các orbital phân tử quan trọng và số electron chiếm của trạng thái  ${}^5B_2$  của đồng phân  $\eta^2-(S_2)MnS^-$  được trình bày trong Hình 2a. Theo hình này, có thể thấy rằng trạng thái  ${}^5B_2$  có bốn electron chưa ghép đôi chiếm bốn orbital có phần đóng góp lớn của các orbital 3d của Mn ( $18a_1$ ,  $19a_1$ ,  $7b_1$  và  $3a_2$ ), trong khi orbital 4s ( $20a_1$ ) và 3d ( $11b_2$ ) còn lại của Mn thì không có electron chiếm. Nếu so sánh cấu hình electron của Mn ở trạng thái cơ bản  ${}^5B_2$  và cấu hình electron của nguyên tử Mn tự do ( $[Ar]3d^54s^2$ ) thì có thể thấy rằng nguyên tử Mn trong đồng phân  $\eta^2-(S_2)MnS^-$  có trạng thái oxi hóa bằng +3. Bắt đầu từ trạng thái

cơ bản  ${}^5B_2$ , nếu tách một electron ra khỏi orbital  $3a_2$  sẽ thu được trạng thái  ${}^4B_1$ . Khi đó nguyên tử

Mn của đồng phân  $\eta^2-(S_2)MnS$  có trạng thái oxi hóa bằng +4.



**Hình 2.** Các orbital phân tử quan trọng và số electron chiếm tương ứng của trạng thái  ${}^5B_2$  của đồng phân  $\eta^2-(S_2)MnS^-$ , của trạng thái  ${}^3B_1$  của đồng phân  $MnS_3^-$  và của trạng thái  ${}^7A'$  của đồng phân  $\eta^2-(S_3)Mn^-$

Hình ảnh của một số orbital phân tử có phần đóng góp lớn của các orbital 3d và 4s của Mn và số electron chiếm tương ứng với trạng thái  ${}^3B_1$  của đồng phân  $MnS_3^-$  tính được bằng phương pháp CASSCF được trình bày trong Hình 2b. Hình ảnh này cho thấy các orbital  $18a_1$  và  $7b_1$  đều có một electron chiếm, trong khi các orbital  $19a_1$ ,  $20a_1$ ,  $12b_2$  và  $3a_2$  đều không có electron chiếm. Do vậy, trạng thái oxi hóa của Mn trong trạng thái  ${}^3B_1$  được xác định là +5. Bắt đầu từ trạng thái  ${}^3B_1$ , nếu chuyển một electron từ orbital  $7b_1$  đến orbital  $3a_2$  sẽ thu được trạng thái  ${}^3A_2$ . Cần lưu ý là trạng thái  ${}^3B_1$  và  ${}^3A_2$  có nguồn gốc từ trạng thái suy biến bậc hai  ${}^3E''$  trong nhóm điểm đối xứng  $D_{3h}$ . Những trạng thái electron suy biến như vậy là không bền và hình học của phân tử sẽ bị biến dạng để chuyển về dạng hình học có đối xứng thấp hơn dưới tác dụng của hiệu ứng Jane-Teller. Thực vậy, trạng thái  ${}^3E''$  của dạng hình học thuộc về nhóm điểm đối xứng  $D_{3h}$  đã bị tách ra thành hai trạng thái  ${}^3B_1$  và  ${}^3A_2$  thuộc nhóm điểm đối xứng  $C_{2v}$ . Đối với cluster chứa kim loại chuyển tiếp, việc tách mức năng lượng của các trạng thái electron suy biến dưới tác dụng của hiệu ứng Jane-Teller thường là không đáng kể. Theo kết quả tính bằng phương pháp CASPT2, năng lượng của trạng thái  ${}^3B_1$  và  ${}^3A_2$  chỉ khác nhau khoảng 0,05 eV. Mặt khác, nếu tách một electron ra khỏi orbital  $7b_1$  sẽ thu được trạng thái  ${}^2A_1$  của đồng phân  $MnS_3$ . Khi đó, trạng thái oxi hóa của Mn trong đồng phân  $MnS_3$  sẽ là +6.

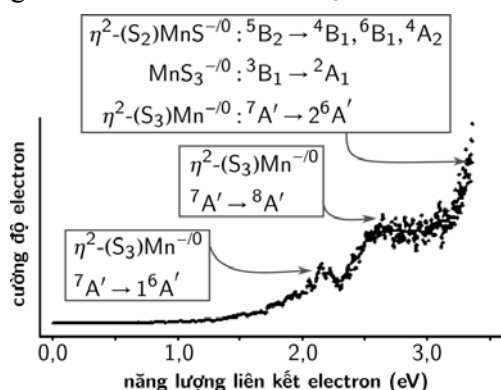
Hình ảnh các orbital phân tử quan trọng và số electron chiếm của trạng thái  ${}^7A'$  của đồng

phân  $\eta^2-(S_3)Mn^-$  được trình bày trong Hình 2c. Qua hình ảnh này, có thể thấy rằng tất cả các orbital có phần đóng góp lớn của các orbital 3d, 4s của Mn ( $23a'$ ,  $24a'$ ,  $25a'$ ,  $26a'$ ,  $13a''$  và  $14a''$ ) đều bị chiếm bởi một electron. Như vậy, nguyên tử Mn trong đồng phân  $\eta^2-(S_3)Mn^-$  có trạng thái oxi hóa là +1. Bắt đầu từ trạng thái  ${}^7A'$ , nếu tách một electron ra khỏi orbital  $26a'$  sẽ thu được trạng thái  ${}^6A'$  của đồng phân  $\eta^2-(S_3)Mn$ . Khi đó, nguyên tử Mn trong đồng phân  $\eta^2-(S_3)Mn$  có trạng thái oxi hóa bằng +2.

### 3.3. Giải thích phổ quang electron của cluster $MnS_3^-$

Phổ quang electron của cluster  $MnS_3^-$  đã được đo với tia laser có năng lượng 355 nm [9] và được trình bày lại trong Hình 3. Hình ảnh này cho thấy có ba dãy phổ với cường độ khác nhau. Dãy phổ thứ nhất là một dãy phổ rộng, có cường độ rất thấp và có năng lượng tách electron ADE (adiabatic detachment energy) và VDE (vertical detachment energy) lần lượt là 1,56 và 2,18 eV. Dãy phổ thứ hai cũng là một dãy phổ rộng và có năng lượng tách electron VDE là 2,60 eV. Dãy phổ thứ ba có cường độ cao nhất trong các dãy phổ và có năng lượng tách electron VDE vào khoảng 3,30 eV. Vì năng lượng của tia laser đã sử dụng để tách electron ra khỏi cluster anion không đủ cao nên dãy phổ thứ ba thu được không đầy đủ. Dựa trên các kết quả tính được bằng phương pháp BLYP, phổ quang electron của cluster  $MnS_3^-$  đã được giải thích sơ lược [2]. Cụ thể, dãy phổ thứ nhất được cho là kết quả của quá trình tách electron ra khỏi đồng phân không bền  $\eta^2-(S_3)Mn^-$ ,

trong khi dãy phổ thứ ba được xác định là kết quả của quá trình tách electron ra khỏi đồng phân bền nhất  $\text{MnS}_3^-$ . Kết quả tính được bằng phương pháp BLYP cho thấy năng lượng tách electron ra khỏi các đồng phân này có giá trị là 1,23 và 3,31 eV. Ngoài ra, dãy phổ thứ hai với năng lượng tách electron bằng 2,60 eV trong phổ quang electron của cluster  $\text{MnS}_3^-$  vẫn chưa được giải thích bằng các kết quả tính được. Mặc dù năng lượng tách electron ra khỏi đồng phân  $\text{MnS}_3^-$  là rất giống với vị trí của dãy phổ thứ ba ở 3,30 eV trong phổ quang electron, các kết quả tính được bằng phương pháp B3LYP và phương pháp CASPT2 đã chỉ ra rằng đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^-$  mới là đồng phân bền nhất chứ không phải là đồng phân  $\text{MnS}_3^-$ . Điều này mang đến yêu cầu phải giải thích lại phổ quang electron của cluster  $\text{MnS}_3^-$ .



Hình 3. Phổ quang electron và các quá trình tách electron ra khỏi các đồng phân của cluster  $\text{MnS}_3^-$

Các kết quả tính được bằng phương pháp B3LYP và CASPT2 cho thấy  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^-$  là đồng phân bền nhất về mặt năng lượng của cluster  $\text{MnS}_3^-$  nên có thể dự đoán đồng phân này có tỉ lệ lớn nhất trong hỗn hợp các đồng phân tổng hợp được bằng thực nghiệm. Khi đó, phổ quang electron của cluster  $\text{MnS}_3^-$  phải được giải thích chủ yếu dựa trên các quá trình tách electron ra khỏi đồng phân bền nhất  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^-$ . Năng lượng tách electron ra khỏi các đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^-$ ,  $\text{MnS}_3^-$  và  $\eta^2-(\text{S}_3)\text{Mn}^-$  được trình bày trong Bảng 2. Qua bảng này, có thể thấy rằng các quá trình tách electron ra khỏi trạng thái  ${}^5\text{B}_2$  để tạo thành các trạng thái  ${}^4\text{B}_1$ ,  ${}^6\text{B}_1$  và  ${}^4\text{A}_2$  của đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^-$  có năng lượng tách electron ADE và VDE rất phù hợp với giá trị 3,30 eV thu được từ phổ quang electron cho dãy phổ thứ ba. Cụ thể, năng lượng tách electron ADE (VDE) của các quá trình tách electron này tính bằng phương pháp CASPT2 là 3,10 (3,11), 3,23 (3,26) và 3,24 (3,28) eV. Trong các quá trình tách electron trên đây, một electron lần lượt bị tách ra khỏi orbital  $3a_2$ ,  $2a_2$  và  $7b_1$  của trạng thái  ${}^5\text{B}_2$ . Các kết quả tính được này cho thấy dãy phổ thứ ba trong phổ quang electron của cluster  $\text{MnS}_3^-$  được tạo nên từ các bước chuyển  ${}^5\text{B}_2 \rightarrow {}^4\text{B}_1$ ,  ${}^5\text{B}_2 \rightarrow {}^6\text{B}_1$  và  ${}^5\text{B}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  của đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^-$ .

Bảng 2. Năng lượng tách electron ADE (adiabatic detachment energy) và VDE (vertical detachment energy) của các đồng phân  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^-$ ,  $\text{MnS}_3^-$  và  $\eta^2-(\text{S}_3)\text{Mn}^-$  thu được từ các phép tính CASPT2

Đồng phân	Trạng thái orbital	ADE (eV)		VDE (eV)	
		CASPT2	TN	CASPT2	TN
$\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^-$	${}^5\text{B}_2$				
$\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}$	${}^4\text{B}_1$	3,10		3,11	3,30
	${}^6\text{B}_1$	3,23		3,26	3,30
	${}^4\text{A}_2$	3,24		3,28	3,30
$\text{MnS}_3^-$	${}^3\text{B}_1$				
$\text{MnS}_3$	${}^2\text{A}_1$	3,15		3,24	3,30
$\eta^2-(\text{S}_3)\text{Mn}^-$	${}^7\text{A}'$				
$\eta^2-(\text{S}_3)\text{Mn}$	${}^1{}^6\text{A}'$	1,86	1,56	2,30	2,18
	${}^2{}^6\text{A}'$			3,43	3,30
	${}^8\text{A}'$	2,53		2,75	2,60

Dãy phổ thứ nhất với năng lượng tách electron ADE và VDE lần lượt bằng 1,56 và 2,18 eV và dãy phổ thứ hai với năng lượng tách electron VDE là 2,60 eV trong phổ quang

electron của cluster  $\text{MnS}_3^-$  được giải thích bằng các quá trình tách electron ra khỏi cluster không bền  $\eta^2-(\text{S}_3)\text{Mn}^-$ . Các kết quả tính như trình bày trong Bảng 2 cho thấy không có bất cứ quá trình

tách electron nào ra khỏi đồng phân bền nhất  $\eta^2-(S_2)MnS^-$  có năng lượng tách electron ở vào khoảng từ 1,56 đến 2,60 eV. Các quá trình tách electron có năng lượng tách electron ở vào khoảng này là bước chuyển  ${}^7A' \rightarrow {}^1A'$  và  ${}^7A' \rightarrow {}^8A'$  thuộc đồng phân  $\eta^2-(S_3)Mn^{-0}$ . Trong các bước chuyển từ trạng thái  ${}^7A'$  đến các trạng thái  ${}^1A'$  và  ${}^8A'$ , một electron đã được tách ra khỏi orbital 26a' và 22a' của đồng phân  $\eta^2-(S_3)Mn^-$ . Các kết quả tính được bằng phương pháp CASPT2 cho thấy năng lượng tách electron ADE và VDE của bước chuyển  ${}^7A' \rightarrow {}^1A'$  có giá trị lần lượt là 1,86 và 2,30 eV, trong khi bước chuyển  ${}^7A' \rightarrow {}^8A'$  có năng lượng tách electron VDE bằng 2,75 eV. Rõ ràng, các giá trị năng lượng tách electron của các bước chuyển thuộc đồng phân  $\eta^2-(S_3)Mn^{-0}$  là rất phù hợp với vị trí của dãy phổ thứ nhất và thứ hai. Như vậy, dãy phổ thứ nhất và dãy phổ thứ hai trong phổ quang electron của cluster  $MnS_3^-$  là kết quả của các quá trình tách electron ra khỏi đồng phân không bền  $\eta^2-(S_3)Mn^-$ . Điều này có nghĩa là trong quá trình tổng hợp cluster  $MnS_3^-$ , bên cạnh đồng phân bền nhất  $\eta^2-(S_2)MnS^-$ , còn xuất hiện đồng phân không bền  $\eta^2-(S_3)Mn^-$ .

Các kết quả tính được bằng phiếm hàm B3LYP và phương pháp CASPT2 cho thấy độ bền của các đồng phân giảm dần từ  $\eta^2-(S_2)MnS^-$  đến  $MnS_3^-$  và cuối cùng là  $\eta^2-(S_3)Mn^-$ . Vì đồng phân kém bền nhất  $\eta^2-(S_3)Mn^-$  xuất hiện trong quá trình tổng hợp cluster, nên có thể dự đoán là cả ba đồng phân  $\eta^2-(S_2)MnS^-$ ,  $MnS_3^-$  và  $\eta^2-(S_3)Mn^-$  đều có khả năng xuất hiện trong quá trình tổng hợp cluster. Khi đó, dãy phổ thứ ba trong phổ quang electron của cluster  $MnS_3^-$ , ngoài phần đóng góp chính của các quá trình tách electron ra khỏi đồng phân  $\eta^2-(S_2)MnS^-$  như đã trình bày ở trên, còn có phần đóng góp nhỏ của các quá trình tách electron ra khỏi đồng phân  $MnS_3^-$  và  $\eta^2-(S_3)Mn^-$ . Các kết quả tính được bằng phương pháp CASPT2 như trình bày trong Bảng 2 cho thấy bước chuyển  ${}^3B_1 \rightarrow {}^2A_1$  thuộc đồng phân  $MnS_3^{-0}$  và bước chuyển  ${}^7A' \rightarrow {}^2A'$  thuộc đồng phân  $\eta^2-(S_3)Mn^{-0}$  có năng lượng tách electron

VDE lần lượt là 3,24 và 3,43 eV. Các giá trị năng lượng tách electron VDE tính được ở đây là rất gần với giá trị thực nghiệm 3,30 eV. Trong các bước chuyển này, một electron đã bị tách ra khỏi orbital 7b<sub>1</sub> của đồng phân  $MnS_3^-$  và ra khỏi orbital 22a' của đồng phân  $\eta^2-(S_3)Mn^-$ .

#### 4. Kết luận

Cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các đồng phân  $\eta^2-(S_2)MnS^{-0}$ ,  $MnS_3^{-0}$  và  $\eta^2-(S_3)Mn^{-0}$  đã được nghiên cứu bằng hóa học tính toán với phiếm hàm B3LYP và phương pháp CASSCF/CASPT2. Các kết quả tính được cho thấy trạng thái cơ bản của cluster anion là  ${}^5B_2$  thuộc đồng phân  $\eta^2-(S_2)MnS^-$ , trong khi trạng thái cơ bản của cluster trung hòa điện là  ${}^4B_1$  thuộc cùng đồng phân. Độ bền về mặt năng lượng của cluster anion giảm dần theo chiều từ  $\eta^2-(S_2)MnS^-$  đến  $MnS_3^-$  và cuối cùng là  $\eta^2-(S_3)Mn^-$ . Độ bền của cluster trung hòa điện giảm dần theo chiều từ  $\eta^2-(S_2)MnS$  đến  $\eta^2-(S_3)Mn$  và cuối cùng là  $MnS_3$ . Nguyên tử Mn trong các đồng phân  $\eta^2-(S_2)MnS^-$ ,  $MnS_3^-$  và  $\eta^2-(S_3)Mn^-$  có trạng thái oxi hóa lần lượt là +3, +5 và +1. Trạng thái oxi hóa của Mn trong các đồng phân tương ứng của cluster trung hòa điện tăng một đơn vị so với trường hợp của cluster anion. Phổ quang electron của cluster  $MnS_3^-$  được giải thích bằng các quá trình tách electron từ đồng phân bền nhất  $\eta^2-(S_2)MnS^-$  và từ các đồng phân không bền  $MnS_3^-$  và  $\eta^2-(S_3)Mn^-$ . Cụ thể, dãy phổ thứ nhất và thứ hai được cho là kết quả của các bước chuyển  ${}^7A' \rightarrow {}^1A'$  và  ${}^7A' \rightarrow {}^8A'$  thuộc đồng phân  $\eta^2-(S_3)Mn^{-0}$ . Dãy phổ thứ ba được cho là kết quả của các bước chuyển  ${}^5B_2 \rightarrow {}^4B_1$ ,  ${}^5B_2 \rightarrow {}^6B_1$  và  ${}^5B_2 \rightarrow {}^4A_2$  của đồng phân  $\eta^2-(S_2)MnS^{-0}$ , bước chuyển  ${}^3B_1 \rightarrow {}^2A_1$  của đồng phân  $MnS_3^{-0}$ , và bước chuyển  ${}^7A' \rightarrow {}^2A'$  của đồng phân  $\eta^2-(S_3)Mn^{-0}$ . Trong đó, các bước chuyển thuộc đồng phân bền nhất  $\eta^2-(S_2)MnS^{-0}$  có phần đóng góp chủ yếu vào dãy phổ thứ ba.

**Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi đề tài mã số B2016.SP.D.03.

#### Tài liệu tham khảo

[1]. Francesco Aquilante, Luca De Vico, Nicolas Ferré, Giovanni Ghigo, Per-åke Malmqvist, Pavel Neogrády, Thomas Bondo Pedersen, Michal Pitoňák, Markus Reiher, Björn O. Roos, Luis Serrano-Andrés, Miroslav Urban, Valera Veryazov and Roland Lindh (2010), "MOLCAS 7: The Next Generation", *Journal of Computational Chemistry*, (31), p. 224-247.

- [2]. Ian G. Dance and Keith J. Fisher (1997), “Density Functional Calculations of Electronic Structure, Geometric Structure and Stability for Molecular Manganese Sulfide Clusters”, *Dalton Transactions*, p. 2563-2576.
- [3]. Binyong Liang, Xuefeng Wang and Lester Andrews (2009), “Infrared Spectra and Density Functional Theory Calculations of Group 8 Transition Metal Sulfide Molecules”, *The Journal of Physical Chemistry A*, (113), p. 5375-5384.
- [4]. Frank Neese (2012), “The ORCA Program System”, *WIREs Computational Molecular Science*, (2), p. 73-78.
- [5]. Edward I. Stiefel (1996), *Transition Metal Sulfur Chemistry: Biological and Industrial Significance and Key Trends*, American Chemical Society, p. 2-38.
- [6]. Van Tan Tran and Marc F. A. Hendrickx (2011), “Assignment of the Photoelectron Spectra of  $\text{FeS}_3^-$  by Density Functional Theory, CASPT2, and RCCSD(T) Calculations”, *The Journal of Physical Chemistry A*, (115), p. 13956-13964.
- [7]. Van Tan Tran, Quoc Tri Tran and Marc F. A. Hendrickx (2015), “Geometric and Electronic Structures for  $\text{MnS}_2^{-/0}$  Clusters by Interpreting the Anion Photoelectron Spectrum with Quantum Chemical Calculations”, *The Journal of Physical Chemistry A*, (119), p. 5626-5633.
- [8]. Hua-Jin Zhai, Boggavarapu Kiran and Lai-Sheng Wang (2003), “Electronic and Structural Evolution of Monoiron Sulfur Clusters,  $\text{FeS}_n^-$  and  $\text{FeS}_n$  ( $n = 1-6$ ), from Anion Photoelectron Spectroscopy”, *The Journal of Physical Chemistry A*, (107), p. 2821-2828.
- [9]. Nan Zhang, Hiroshi Kawamata, Atsushi Nakajima and Koji Kaya (1996), “Photoelectron Spectroscopy of Manganese-Sulfur Cluster Anions”, *The Journal of Chemical Physics*, (104), p. 36-41.
- [10]. Nan Zhang, Takasuke Hayase, Hiroshi Kawamata, Kojiro Nakao, Atsushi Nakajima and Koji Kaya (1996), “Photoelectron Spectroscopy of Iron-Sulfur Cluster Anions”, *The Journal of Chemical Physics*, (104), p. 3413-3419.

**INVESTIGATION ON THE GEOMETRICAL AND ELECTRONIC STRUCTURES  
OF  $\text{MnS}_3^{-/0}$  CLUSTERS BY COMPUTATIONAL CHEMISTRY  
AND INTERPRETATION OF THE ANION PHOTOELECTRON SPECTRUM**

**Summary**

The B3LYP functional and CASPT2 method are utilized to investigate the geometrical and electronic structures of  $\text{MnS}_3^{-/0}$  clusters. The results show that the stability of the anionic isomers decreases from  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^-$  to  $\text{MnS}_3^-$  and to  $\eta^2-(\text{S}_3)\text{Mn}^-$ . The stability of the neutral isomers decreases from  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}$  to  $\eta^2-(\text{S}_3)\text{Mn}$  and to  $\text{MnS}_3$ . The ground state of the anionic cluster is calculated to be the  $^5\text{B}_2$  of  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^-$  isomer, while that of the neutral is the  $^4\text{B}_1$  of the same isomer. The photoelectron spectrum of  $\text{MnS}_3^-$  is interpreted by electron detachments from the most stable  $\eta^2-(\text{S}_2)\text{MnS}^-$  isomer and from the metastable  $\text{MnS}_3^-$  and  $\eta^2-(\text{S}_3)\text{Mn}^-$  isomers.

Keywords:  $\text{MnS}_3^{-/0}$  clusters, geometrical structure, electronic structure, CASSCF/CASPT2.

Ngày nhận bài: 13/4/2016; Ngày nhận lại: 30/5/2016; Ngày duyệt đăng: 15/8/2016.