

PHÂN TÍCH PHỔ QUANG ELECTRON CỦA CLUSTER MnS^- BẰNG HÓA HỌC LƯỢNG TỬ TÍNH TOÁN

• Trần Văn Trận^(*), Trần Quốc Trị^(**), Nguyễn Minh Thảo^(**),
Phan Trung Cang^(**), Trần Văn Tân^(**)

Tóm tắt

Các trạng thái electron cơ bản và kích thích của cluster $MnS^{-/0}$ được nghiên cứu bằng các phương pháp CASSCF và NEVPT2. Kết quả chỉ ra rằng, trạng thái electron cơ bản của cluster MnS^- là ${}^7\Sigma^+$ với 6 electron độc thân phân bố trên các orbital phân tử có lượng đóng góp chủ yếu của orbital 3d và 4s của Mn. Trạng thái electron cơ bản của cluster MnS là ${}^6\Sigma^+$. Các kết quả tính đã được sử dụng để giải thích phổ quang electron của cluster MnS^- .

Từ khóa: cluster $MnS^{-/0}$, cấu trúc electron, CASSCF/NEVPT2

1. Đặt vấn đề

Cluster (nhóm nguyên tử) chứa kim loại chuyển tiếp và lưu huỳnh có vai trò rất quan trọng trong các quá trình sinh học và xúc tác công nghiệp [3]. Đây chính là lí do mà các cluster thuộc loại này đã được nghiên cứu rất nhiều bởi cả các nhà hóa học thực nghiệm lẫn hóa học lý thuyết. Một trong những kỹ thuật thực nghiệm quan trọng được sử dụng để nghiên cứu cluster chứa kim loại chuyển tiếp là phổ quang electron của anion (anion photoelectron spectroscopy) [9]. Phổ quang electron có khả năng cung cấp những thông tin quan trọng về cấu trúc hình học và cấu trúc electron của cluster mang một điện tích âm (anion) và cluster trung hòa điện (neutral) [8]. Đối với cluster chứa kim loại chuyển tiếp, mỗi cluster thường tồn tại một vài đồng phân (isomer) có độ bền gần như tương đương nhau. Hơn nữa, mỗi đồng phân của cluster chứa kim loại chuyển tiếp thường có cấu trúc electron phức tạp với nhiều trạng thái electron gần như suy biến về mặt năng lượng. Chính điều này làm cho việc hiểu các thông tin thăm dò được từ phổ quang electron trở nên vô cùng khó khăn.

Những nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng, cần thiết sử dụng hóa học tính toán để hiểu được các thông tin thăm dò được từ phổ quang electron [8]. Bên cạnh đó, những thành tựu gần đây của hóa học tính toán cũng đã khẳng định hóa học tính toán có khả năng tính được hầu hết các tính chất của các phân tử trong hóa học như cấu trúc hình học, cấu trúc electron, tần số dao động... với độ

chính xác cao [8]. Do vậy, các phép tính hóa học tính toán thường được tiến hành để giải thích phổ quang electron của các cluster chứa kim loại chuyển tiếp [8]. Đối với cluster MnS^- , mặc dù phổ quang electron đã được đo và được xuất bản cách đây rất lâu nhưng vẫn chưa có phép tính hóa học tính toán nào được tiến hành để giải thích trọn vẹn phổ quang electron này [10]. Do vậy, trong bài báo này, cấu trúc hình học và cấu trúc electron của cluster $MnS^{-/0}$ được nghiên cứu bằng hóa học tính toán sử dụng phương pháp CASSCF/NEVPT2 [2]. Kết quả tính sẽ được sử dụng để giải thích phổ quang electron của cluster MnS^- .

2. Nội dung nghiên cứu

Vì cấu trúc electron của cluster $MnS^{-/0}$ là rất phức tạp nên chúng tôi chọn phương pháp CASSCF/NEVPT2 để nghiên cứu các cluster này. Các phương pháp tính này đã được kiểm tra và chứng tỏ là rất phù hợp để nghiên cứu cluster chứa kim loại chuyển tiếp mặc dù yêu cầu về sức mạnh máy tính của các phương pháp này là rất lớn [2], [7]. Các orbital phân tử cần thiết để sử dụng cho phương pháp NEVPT2 được tối ưu bằng phương pháp CASSCF. Để thực hiện phép tính CASSCF, điều đầu tiên cần phải làm là lựa chọn một không gian hoạt động (active space) phù hợp cho hệ nghiên cứu. Ở đây, không gian hoạt động được hiểu là sự phân bố n electron vào m orbital phân tử theo tất cả những cách có thể được. Có thể hình dung không gian hoạt động là nơi mà phương pháp tương tác cấu hình (configuration interaction) được áp dụng một cách đầy đủ. Trong bài báo này, hai không gian hoạt động (active space) được sử dụng trong các phép tính CASSCF. Không gian hoạt động thứ nhất

^(*) Học viên cao học, Trường Đại học Cần Thơ.

^(**) Trường Đại học Đồng Tháp.

được gọi là AS-I bao gồm các orbital 3d, 4s của Mn và orbital 3p, 4p của S. Như vậy, không gian hoạt động AS-I sẽ có tổng cộng 11 hay 12 electron phân bố trong 12 orbital phân tử. Không gian hoạt động thứ hai (AS-II) được tạo ra bằng cách thêm 3 orbital ảo (không có electron điền vào) vào AS-I. Kết quả, không gian hoạt động AS-II sẽ bao gồm 11 hay 12 electron phân bố trong 15 orbital phân tử. Không gian hoạt động AS-I được sử dụng cho các phép tính quét đường cong thế năng của các trạng thái electron của cluster $MnS^{-/0}$ để tìm ra các cực tiểu năng lượng và tính tần số của các dao động điều hòa.

Phép tính NEVPT2 được tiến hành trên cơ sở các orbital thu được từ phương pháp CASSCF. Theo đó, phép tính quét đường cong thế năng để tìm ra các cực tiểu năng lượng và tính tần số dao động điều hòa được thực hiện với không gian hoạt động AS-I. Trong khi không gian hoạt động AS-II được sử dụng cho các phép tính năng lượng điểm đơn để tìm ra thứ tự năng lượng tương đối của các trạng thái electron khác nhau trong cluster $MnS^{-/0}$. Bộ hàm cơ sở aug-cc-pVTZ-DK [4] được sử dụng với không gian hoạt động AS-I, trong khi bộ hàm cơ sở aug-cc-pVQZ-DK[4] được sử dụng với không gian hoạt động AS-II. Các hiệu ứng tương đối được tính đến bằng toán tử Hamilton Douglas-Kroll-Hess bậc 2 [5], [6]. Electron trong các orbital 1s, 2s, 2p của Mn và S được cố định trong các phép tính NEVPT2. Vì chỉ có các nhóm điểm đối xứng Abel được hỗ trợ trong các phép tính CASSCF và NEVPT2, nên tất cả các phép tính cho cluster $MnS^{-/0}$ được tiến hành trong nhóm điểm đối xứng C_{2v} mặc dù các cluster này có nhóm điểm đối xứng đúng là $C_{\infty v}$. Tất cả các phép tính CASSCF và NEVPT2 được tiến hành với phần mềm DALTON [1] và hệ thống máy tính chuyên dụng đặt tại Trường Đại học Đồng Tháp.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Trong Bảng 1, chúng tôi trình bày các kết quả tính về độ dài liên kết, tần số dao động và năng lượng tương đối của các trạng thái electron khác nhau của các cluster $MnS^{-/0}$. Ở đây có 2 loại năng lượng tương đối cần đề cập là ARE (adiabatic relative energy) và VRE (vertical relative energy). ARE là năng lượng tương đối tính được khi độ dài liên kết Mn-S của tất cả các trạng thái electron đều được tối ưu. Còn VRE là năng lượng tương đối tính được khi độ dài liên kết Mn-S của tất cả các trạng thái electron đều được giữ cố định bằng với độ dài liên kết Mn-S đã tối ưu của trạng thái cơ bản của cluster MnS^{-} . Từ Bảng 1, có thể thấy rằng trạng thái electron cơ bản của cluster MnS^{-} là 7A_1 (${}^7\Sigma^+$). Các trạng thái kích thích của cluster anion là 5A_1 (${}^5\Sigma^+$), 5B_1 (${}^5\Pi$), và 5A_2 (${}^5\Delta$) với VRE tương ứng là 0,41; 1,59 và 2,71 eV. Đối với cluster trung hòa điện MnS , trạng thái cơ bản được xác định là 6A_1 (${}^6\Sigma^+$). Các trạng thái kích thích của cluster MnS được xác định là 6B_1 (${}^6\Pi$), 8B_1 (${}^8\Pi$), 4B_1 (${}^4\Pi$) với VRE tương ứng là 2,37; 2,63 và 2,87 eV.

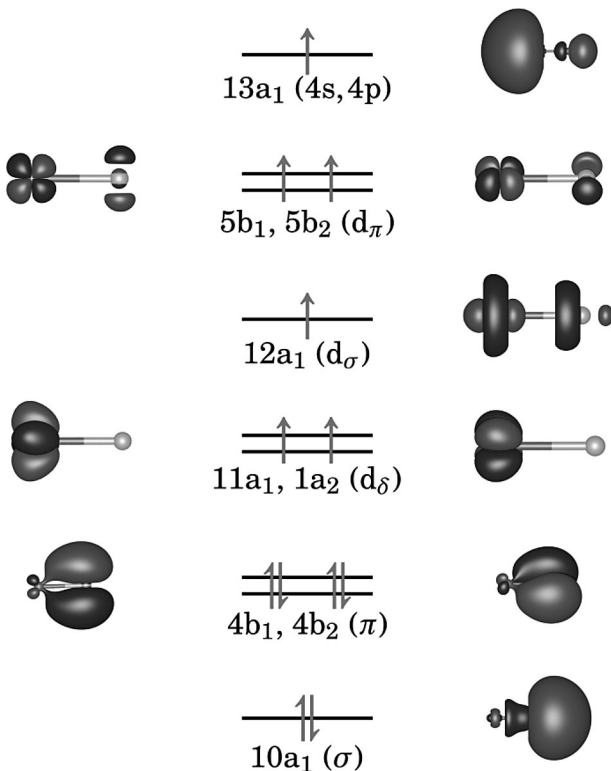
Bảng 1. Độ dài liên kết, tần số dao động và năng lượng tương đối của các trạng thái electron khác nhau của cluster $MnS^{-/0}$ thu được từ phép tính NEVPT2

Cluster	trạng thái	Mn-S (Å)	Tần số (cm^{-1})	ARE (eV)			VRE (eV)		
				AS-I	AS-II	TN	AS-I	AS-II	TN
MnS^{-}	7A_1 (${}^7\Sigma^+$)	2,169	438	0,00	0,00	1,77	0,00	0,00	0,00
	5A_1 (${}^5\Sigma^+$)	2,121	413	0,39			0,41		
	5B_1 (${}^5\Pi$)						1,59		
	5A_2 (${}^5\Delta$)						2,71		
MnS	6A_1 (${}^6\Sigma^+$)	2,038	461	1,57	1,63	1,77	1,67	1,75	2,03
	6B_1 (${}^6\Pi$)	2,264	352	2,33	2,58		2,37	2,62	2,78
	8B_1 (${}^8\Pi$)	2,344	360	2,45	2,70		2,63	2,88	
	4B_1 (${}^4\Pi$)						2,87		

Ghi chú: ARE = adiabatic relative energy, VRE = vertical relative energy, TN = thực nghiệm. Đối với các quá trình tách một electron ra khỏi cluster MnS^{-} thì ARE = ADE (adiabatic detachment energy) và VRE = VDE (vertical detachment energy). Với ADE và VDE là năng lượng tách electron ra khỏi cluster anion.

Cấu trúc electron của trạng thái cơ bản 7A_1 (${}^7\Sigma^+$) của cluster MnS^{-} được trình bày trong Hình 1. Từ hình này, có thể thấy rằng tất cả các orbital phân tử có phần đóng góp lớn của các orbital 3d và 4s của Mn đều có 1 electron điền vào. Các orbital này có tên gọi tương ứng theo nhóm điểm C_{2v} là $11a_1$,

12a₁, 13a₁, 5b₁, 5b₂ và 1a₂. Mặt khác các orbital phân tử có phân đóng góp lớn của orbital 3p của S (10a₁, 4b₁, 4b₂) đều được điền 2 electron. Bắt đầu từ trạng thái cơ bản ⁷A₁ (⁷Σ⁺) của cluster MnS⁻, khi tách một electron ra khỏi orbital 13a₁ ta thu được trạng thái cơ bản ⁶A₁ (⁶Σ⁺) của cluster MnS. Ngoài ra, nếu tách một electron ra khỏi orbital 5b₁ của trạng thái ⁷A₁ (⁷Σ⁺) ta thu được trạng thái ⁶B₁ (⁶Π) của cluster MnS. Ở đây, cần lưu ý rằng không có quá trình tách một electron nào từ trạng thái ⁷A₁ (⁷Σ⁺) có thể dẫn đến kết quả là trạng thái ⁴B₁ (⁴Π) của cluster MnS.



Hình 1. Giải đồ các orbital phân tử của trạng thái cơ bản ⁷A₁ (⁷Σ⁺) của cluster MnS⁻

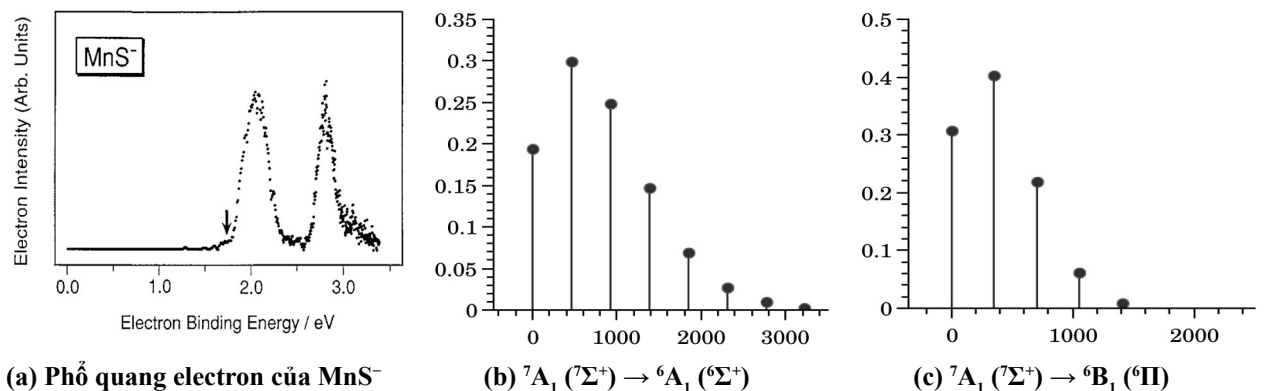
Phổ quang electron của cluster MnS⁻ được đo bằng cách dùng tia laser với năng lượng bằng 355 nm hay 3,49 eV bắn phá các cluster MnS⁻ [10]. Quá trình bắn phá này sẽ làm tách electron ra khỏi cluster MnS⁻ để tạo thành cluster MnS:



Năng lượng liên kết của electron với cluster MnS được xác định theo công thức sau:

$$h\nu = \text{KE} + \text{BE} \quad (2)$$

với $h\nu$ là năng lượng của tia laser, KE (kinetic energy) là động năng của các electron bị tách ra, và BE (binding energy) là năng lượng liên kết của electron với cluster MnS. Bằng cách đo động năng KE của các electron, phổ quang electron của cluster MnS⁻ được ghi nhận và được trình bày trong Hình 2a. Ở đây, cần lưu ý rằng năng lượng liên kết của electron với cluster MnS còn được biết đến như là năng lượng tách electron ra khỏi cluster MnS⁻. Thông thường có hai loại năng lượng tách electron là ADE (adiabatic detachment energy) và VDE (vertical detachment energy). ADE được xác định là vị trí bắt đầu của dãy phổ, trong khi VDE được xác định là vị trí mà ở đó dãy phổ có cường độ cao nhất. Từ Hình 2, có thể thấy rằng phổ quang electron của cluster MnS⁻ có 2 dãy phổ, trong đó dãy phổ đầu tiên (dãy X) có ADE và VDE lần lượt là 1,77 và 2,03 eV, trong khi dãy phổ thứ hai (dãy A) có VDE là 2,78 eV. Cả hai dãy phổ này đều có độ rộng rất lớn và điều này cho thấy khả năng hai dãy phổ này được tạo nên từ những bước tiến dao động hay nhiều đỉnh phổ (peak) khác nhau, nhưng vì độ phân giải của quang phổ đo được là rất thấp nên không nhìn thấy được các đỉnh phổ.



(a) Phổ quang electron của MnS⁻

(b) ⁷A₁ (⁷Σ⁺) → ⁶A₁ (⁶Σ⁺)

(c) ⁷A₁ (⁷Σ⁺) → ⁶B₁ (⁶Π)

Hình 2. Phổ quang electron của cluster MnS⁻ (a) và mô phỏng các hệ số Franck-Condon cho bước chuyển ⁷A₁ (⁷Σ⁺) → ⁶A₁ (⁶Σ⁺) (b) và bước chuyển ⁷A₁ (⁷Σ⁺) → ⁶B₁ (⁶Π) (c)

Phổ quang electron của cluster MnS^- trước đây được giải thích dựa vào các kết quả hóa học tính toán cho cluster MnS và qui tắc chọn lọc electron [10]. Qui tắc chọn lọc này nói rằng chỉ những quá trình tách một electron ra khỏi cluster anion để tạo cluster trung hòa điện mới được ghi nhận trong phổ quang electron. Ví dụ như quá trình tách một electron ra khỏi trạng thái quintet sẽ tạo thành các trạng thái sextet và quartet. Cụ thể, dãy phổ X đã được cho là thuộc về quá trình tách một electron ra khỏi cluster MnS^- để tạo thành trạng thái cơ bản ${}^6\text{A}_1$ (${}^6\Sigma^+$) của cluster MnS [10]. Tiếp theo, dãy A đã được gán cho quá trình tách electron để tạo thành trạng thái ${}^4\text{B}_1$ (${}^4\Pi$) [10]. Cách giải thích này cho thấy trạng thái cơ bản của cluster MnS^- phải là trạng thái quintet. Tuy nhiên, theo các kết quả tính toán của chúng tôi, trạng thái cơ bản của cluster MnS^- là ${}^7\text{A}_1$ (${}^7\Sigma^+$) chứ không phải là quintet. Chính điều này mang đến yêu cầu giải thích lại phổ quang electron của cluster MnS^- dựa vào những kết quả tính toán mới nhất.

Theo các kết quả tính được ở trên, trạng thái cơ bản của cluster MnS^- là ${}^7\text{A}_1$ (${}^7\Sigma^+$) nên phổ quang electron của cluster MnS^- được giải thích bằng các quá trình tách một electron ra khỏi trạng thái septet này. Cụ thể, dãy phổ X tương ứng với bước chuyển ${}^7\text{A}_1$ (${}^7\Sigma_+$) \rightarrow ${}^6\text{A}_1$ (${}^6\Sigma^+$), trong đó một electron trong orbital $13a_1$ bị tách ra. Giá trị ADE và VDE của bước chuyển này tính bằng phương pháp NEVPT2 là 1,63 và 1,75 eV. Các giá trị ADE và VDE này là rất phù hợp với giá trị 1,77 và 2,03 eV thu được từ phổ quang electron. Dãy phổ A được cho là xuất phát từ bước chuyển ${}^7\text{A}_1$ (${}^7\Sigma^+$) \rightarrow ${}^6\text{B}_1$ (${}^6\Pi$) mà trong đó một electron trong orbital $5b_1$ bị tách ra khỏi trạng thái ${}^7\text{A}_1$ (${}^7\Sigma^+$) của cluster anion. Giá trị VDE tính được bằng phương pháp NEVPT2 cho bước chuyển này là 2,62 eV. Giá trị VDE này rất phù hợp với vị trí của dãy phổ A (2,78 eV) trong phổ quang electron.

Các bước tiến dao động hay độ rộng của một dãy phổ trong phổ quang electron là kết quả của các bước chuyển từ trạng thái dao động của cluster anion đến trạng thái dao động của cluster trung hòa điện. Khi có sự khác biệt lớn về cấu trúc hình học của cluster anion và cluster trung hòa điện thì sẽ có nhiều bước tiến dao động và do đó dãy phổ càng rộng. Từ Bảng 1 ta có thể thấy rằng độ dài

liên kết Mn-S của ${}^7\text{A}_1$ (${}^7\Sigma^+$), ${}^6\text{A}_1$ (${}^6\Sigma^+$) và ${}^6\text{B}_1$ (${}^6\Pi$) tính được theo phương pháp NEVPT2 lần lượt là 2,169; 2,038 và 2,264 Å. Chính sự khác biệt về độ dài liên kết giữa ${}^7\text{A}_1$ (${}^7\Sigma^+$) và ${}^6\text{A}_1$ (${}^6\Sigma^+$) (0,131 Å) và giữa ${}^7\text{A}_1$ (${}^7\Sigma^+$) và ${}^6\text{B}_1$ (${}^6\Pi$) (0,095 Å) sẽ làm cho bước chuyển (${}^7\Sigma^+$) \rightarrow ${}^6\text{A}_1$ (${}^6\Sigma^+$) và ${}^7\text{A}_1$ (${}^7\Sigma^+$) \rightarrow ${}^6\text{B}_1$ (${}^6\Pi$) có các bước tiến dao động. Trong đó, bước chuyển đến ${}^6\text{A}_1$ (${}^6\Sigma^+$) sẽ có nhiều bước tiến dao động hơn là bước chuyển đến ${}^6\text{B}_1$ (${}^6\Pi$). Dự đoán này giải thích được thực tế là cả 2 dãy phổ X và A đều có bề rộng rất lớn nhưng bề rộng của dãy phổ X là lớn hơn bề rộng của dãy phổ A.

Các bước tiến dao động có thể được mô phỏng định lượng thông qua việc tính các hệ số Franck-Condon:

$$\text{FCF} = \langle \Psi'_{\text{vib}}(\mathbf{R}) | \Psi''_{\text{vib}}(\mathbf{R}) \rangle^2 \quad (3)$$

với $\Psi''_{\text{vib}}(\mathbf{R})$ và $\Psi'_{\text{vib}}(\mathbf{R})$ tương ứng là hàm sóng của trạng thái dao động của cluster anion và cluster trung hòa điện, FCF là hệ số Franck-Condon. Các hàm sóng dao động này được xác định bằng cách phân tích đường cong thế năng của cluster MnS^{-0} theo mô hình dao động tử điều hòa. Kết quả mô phỏng như trình bày ở Hình 2b và 2c cho thấy cả 2 bước chuyển ${}^7\text{A}_1$ (${}^7\Sigma^+$) \rightarrow ${}^6\text{A}_1$ (${}^6\Sigma^+$) và ${}^7\text{A}_1$ (${}^7\Sigma^+$) \rightarrow ${}^6\text{B}_1$ (${}^6\Pi$) đều có các bước tiến dao động. Trong đó bước tiến dao động của bước chuyển đến ${}^6\text{A}_1$ (${}^6\Sigma^+$) là mãnh liệt hơn bước chuyển đến ${}^6\text{B}_1$ (${}^6\Pi$). Điều này đã được dự đoán và giải thích ở phần trên của bài báo này. Hơn nữa, tần số dao động điều hòa tính bằng phương pháp NEVPT2 cho bước chuyển đến ${}^6\text{A}_1$ (${}^6\Sigma^+$) và ${}^6\text{B}_1$ (${}^6\Pi$) lần lượt là 461 và 352 cm^{-1} (xem Bảng 1). Sự lớn hơn về tần số dao động của trạng thái ${}^6\text{A}_1$ (${}^6\Sigma^+$) so với của trạng thái ${}^6\text{B}_1$ (${}^6\Pi$) cũng là nguyên nhân làm cho chiều rộng của dãy phổ X lớn hơn dãy phổ A. Nhìn chung, những kết quả mô phỏng được ở đây là hoàn toàn phù hợp với phổ quang electron của cluster MnS^- .

4. Kết luận

Cấu trúc electron của cluster MnS^{-0} đã được nghiên cứu bằng phương pháp CASSCF và NEVPT2. Kết quả tính cho thấy trạng thái electron cơ bản của cluster MnS^- và MnS lần lượt là ${}^7\text{A}_1$ (${}^7\Sigma^+$) và ${}^6\text{A}_1$ (${}^6\Sigma^+$). Phổ quang electron của cluster MnS^- được giải thích bằng các quá trình tách một electron ra khỏi trạng thái ${}^7\text{A}_1$ (${}^7\Sigma^+$) của MnS^- . Cụ

thể, dãy phổ X với giá trị ADE là 1,77 eV được cho là bắt nguồn từ bước chuyển đến trạng thái cơ bản 6A_1 (${}^6\Sigma^+$) của cluster MnS. Tiếp theo, dãy phổ A với giá trị VDE là 2,78 eV được dự đoán là kết quả của bước chuyển đến trạng thái kích thích 6B_1 (${}^6\Pi$) của cluster MnS. Các giá trị ADE

và VDE tính được từ phương pháp NEVPT2 cho 2 bước chuyển này cũng rất phù hợp với các giá trị thu được từ phổ quang electron. Ngoài ra, các kết quả mô phỏng hệ số Franck-Condon cho hai bước chuyển trên cũng giải thích được độ rộng của dãy phổ X và dãy phổ A./.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Kestutis Aidias, Celestino Angeli and Keld L. Bak (2014), “The Dalton Quantum Chemistry Program System”, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, (4), p. 269-284.
- [2]. C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger and J.-P. Malrieu (2001), “Introduction of n-Electron Valence States for Multireference Perturbation Theory”, *The Journal of Chemical Physics*, (114), p. 10252-10264.
- [3]. Duncan W. Bruce (2000), *Transition Metal Sulphides: Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, Ltd., Dordrecht.
- [4]. Rick A. Kendall, Thom H. Dunning and Robert J. Harrison (1992), “Electron Affinities of the First-row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions”, *The Journal of Chemical Physics*, (96), p. 6796-6806.
- [5]. Markus Reiher and Alexander Wolf (2004), “Exact Decoupling of the Dirac Hamiltonian. II. The Generalized Douglas-Kroll-Hess Transformation up to Arbitrary Order”, *The Journal of Chemical Physics*, (121), p. 10945-10956.
- [6]. Markus Reiher and Alexander Wolf (2004), “Exact decoupling of the Dirac Hamiltonian. I. General Theory”, *The Journal of Chemical Physics*, (121), p. 2037-2047.
- [7]. Igor Schapiro, Kantharuban Sivalingam and Frank Neese (2013), “Assessment of n-Electron Valence State Perturbation Theory for Vertical Excitation Energies”, *Journal of Chemical Theory and Computation*, (9), p. 3567-3580.
- [8]. Van Tan Tran and Marc F. A. Hendrickx (2013), “Molecular Structures for FeS_4^{-0} As Determined from an ab Initio Study of the Anion Photoelectron Spectra”, *The Journal of Physical Chemistry A*, (117), p. 3227-3234.
- [9]. Hua-Jin Zhai, Boggavarapu Kiran and Lai-Sheng Wang (2003), “Electronic and Structural Evolution of Monoiron Sulfur Clusters, FeS_n^- and FeS_n ($n = 1-6$), from Anion Photoelectron Spectroscopy”, *The Journal of Physical Chemistry A*, (107), p. 2821-2828.
- [10]. 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.

ASSIGNMENT OF PHOTOELECTRON SPECTRUM OF MnS^- CLUSTER BY COMPUTATIONAL QUANTUM CHEMISTRY

Summary

The ground and excited electronic states of MnS^{-0} clusters were investigated using CASSCF and NEVPT2 methods. The results show that the ground electronic state of MnS^- cluster is ${}^7\Sigma^+$ with 6 single electrons distributed in the predominantly 3d and 4s of Mn molecular orbitals, while that of MnS cluster is the ${}^6\Sigma^+$. The computational results are used to interpret the photoelectron spectrum of MnS^- .

Keywords: MnS^{-0} clusters, electronic structure, CASSCF/NEVPT2.

Ngày nhận bài: 23/03/2016; Ngày nhận lại: 26/5/2016; Ngày duyệt đăng: 15/8/2016.