Nghiên cứu trạng thái electron của các cluster $VGe_n^{-/0}$ (n = 1-2) bằng phương pháp CASSCF/CASPT2

Nguyễn Minh Thảo[1,2*], Trần Thanh Tuấn[1], Bùi Thọ Thanh[2], Trần Quốc Trị[1], Trần Văn Tân[1]

[1]*Bộ môn Hóa lý thuyết và hóa lý, Trường Đại học Đồng Tháp*

[2]*Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp Hồ Chí Minh*

Ngày nhận bài 12/2/2018; ngày chuyển phản biện 22/2/2018; ngày nhận phản biện 21/3/2018; ngày chấp nhận đăng 6/4/2018

Tóm tắt:

Các trạng thái electron cơ bản và kích thích của các cluster $VGe_n^{-/0}$ (n = 1-2) được nghiên cứu bằng phương pháp tính đa cấu hình CASSCF/CASPT2. Cấu hình của các trạng thái electron của các cluster $VGe_n^{-/0}$ (n = 1-2) được xác định dựa vào hàm sóng tính được theo phương pháp CASSCF. Năng lượng của các trạng thái electron được tính bằng phương pháp CASPT2. Các thông số cấu trúc hình học và năng lượng tương đối của các trạng thái electron cơ bản và kích thích được xác định. Năng lượng tách electron ADE (adiabatic detahment energy) và VDE (vertical detachment energy) của các quá trình tách electron ra khỏi cluster anion được báo cáo.

Từ khóa: *Cấu trúc electron, cluster $VGe_n^{-/0}$ (n = 1-2), năng lượng tách electron, phương pháp CASSCF/CASPT2.*

Chỉ số phân loại: *1.4*

Đặt vấn đề

Các cluster germani pha tạp kim loại chuyển tiếp thu hút sự chú ý của các nhà khoa học vì tiềm năng ứng dụng trong y sinh học, công nghiệp bán dẫn và tổng hợp các vật liệu mới [1, 2]. Trong các tài liệu khoa học, cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các cluster germani pha tạp các kim loại chuyển tiếp đã được báo cáo [3-5]. Tuy nhiên, cấu trúc và tính chất của các cluster germani pha tạp kim loại chuyển tiếp vẫn chưa được hiểu một cách đầy đủ. Do đó, việc nghiên cứu cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các cluster germani pha tạp kim loại chuyển tiếp đã trở thành nhiệm vụ cấp thiết để hiểu được các tính chất của chúng. Gần đây, cấu trúc của các cluster $VGe_n^{-/0}$ (n = 3-12) đã được thăm dò bằng phổ quang electron [5]. Để hiểu được các thông tin thăm dò được từ phổ quang electron, nhóm nghiên cứu cũng đã thực hiện các phép tính hóa học lượng tử. Cụ thể, lý thuyết phiếm hàm mật độ với phiếm hàm lai ghép B3PW91 đã được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các cluster $VGe_n^{-/0}$ (n = 3-12). Lý thuyết phiếm hàm mật độ chỉ tính được các trạng thái cơ bản hay các trạng thái có năng lượng thấp nhất ứng với mỗi biểu diễn bất khả quy của nhóm điểm đối xứng mà không tính được các trạng thái electron kích thích. Những kết quả tính được sử dụng để giải thích dãy phổ đầu tiên trong phổ quang electron của cluster anion [5].

Cấu trúc, độ bền, và từ tính của các cluster VGe_n (n = 1-19) cũng đã được nghiên cứu [6]. Đối với cluster VGe, kết quả tính được cho thấy trạng thái cơ bản là sextet với độ dài liên kết 2,526 Å. Giá trị ái lực electron tính được bằng phiếm hàm PBE của cluster VGe có giá trị là 0,61 eV. Đối với cluster VGe_2, đồng phân hình vòng được báo cáo là đồng phân bền nhất trong khi trạng thái electron cơ bản chưa được báo cáo. Ái lực electron của cluster trung hòa điện VGe_2 có giá trị là 0,85 eV, trong khi độ dài liên kết V-Ge và Ge-Ge có giá trị là 2,536 và 2,405 Å [6]. Gần đây, cấu trúc electron của các cluster $VGe_3^{-/0}$ đã được nghiên cứu bằng các phương pháp DFT, RCCSD(T), CASSCF/CASPT2) [7].

Qua tham khảo các tài liệu khoa học, chúng tôi thấy rằng trạng thái electron của các cluster $VGe^{-/0}$ và $VGe_2^{-/0}$ vẫn chưa được nghiên cứu đầy đủ. Với mong muốn cung cấp một hiểu biết đầy đủ về cấu trúc của các cluster $VGe_n^{-/0}$ (n = 1-2), chúng tôi tiến hành nghiên cứu các cluster này bằng cách phối hợp lý thuyết phiếm hàm mật độ và phương pháp CASSCF/CASPT2. Phương pháp CASSCF/CASPT2 đã được biết đến như là phương pháp tính có độ chính xác cao và đặc biệt phù hợp để nghiên cứu các cluster chứa kim loại chuyển tiếp [7-10]. Phương pháp này có thể tính được trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích của các cluster chứa kim loại chuyển tiếp với độ tin cậy cao.

Các phương pháp tính

Các đồng phân quan trọng của các cluster $VGe_n^{-/0}$ (n = 1-2) được trình bày trong hình 1. Phương pháp CASSCF/CASPT2 được dùng để nghiên cứu các trạng thái electron của các cluster $VGe_n^{-/0}$ (n = 1-2). Trong các phép tính

*Tác giả liên hệ: Email: nmthao@dthuedu.vn

An investigation on the electronic states of $VGe_n^{-/0}$ (n = 1-2) clusters by CASSCF/CASPT2 method

Minh Thao Nguyen[1,2*], Thanh Tuan Tran[1], Tho Thanh Bui[2], Quoc Tri Tran[1], Van Tan Tran[1]

[1]*Theoretical and Physical Chemistry Division, Dong Thap University*
[2]*Faculty of Chemistry, VNUHCM - University of Science*

Received 12 February 2018; accepted 6 April 2018

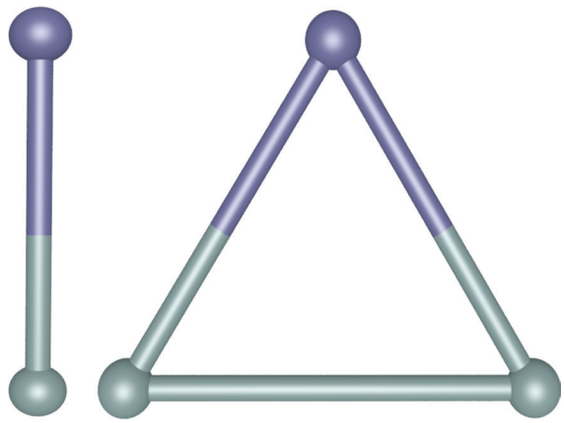
Abstract:

The ground and excited states of $VGe_n^{-/0}$ (n = 1-2) clusters have been investigated using multiconfigurational CASSCF/CASPT2 methods. The electronic configurations of the relevant states have been determined on the basis of the CASSCF wave functions. The energy of the electronic states has been computed at the CASPT2 level. The geometrical parameters and relative energies of the ground and the excited states have been reported. The adiabatic and vertical detachment energies (ADEs and VDEs) of the electron detachment processes from the anionic clusters have also been calculated.

Keywords: *CASSCF/CASPT2 method, electron detachment energy, electronic structure, $VGe_n^{-/0}$ (n = 1-2) clusters.*

Classification number: *1.4*

CASSCF/CASPT2, đối với các cluster $VGe^{-/0}$, các đường cong thế năng của các trạng thái electron được xây dựng bằng cách thay đổi độ dài liên kết V-Ge. Đối với các cluster $VGe_2^{-/0}$, phương pháp CASSCF/CASPT2 được sử dụng cho phép tính tối ưu hóa hình học. Trong phép tính CASSCF/CASPT2, bộ hàm cơ sở aug-cc-pVTZ-DK được sử dụng cho cả V và Ge [11, 12]. Các hiệu ứng tương đối được hiệu chỉnh thông qua toán tử Hamilton Douglas-Kroll bậc hai [13-15]. Trong các phép tính CASPT2, electron trên các obitan 3s, 3p của V và 3d của Ge được phép kích thích. Tất cả các phép tính CASSCF/CASPT2 được thực hiện bằng phần mềm MOLCAS@UU 8.0 [16].



$VGe^{-/0}$ $VGe_2^{-/0}$

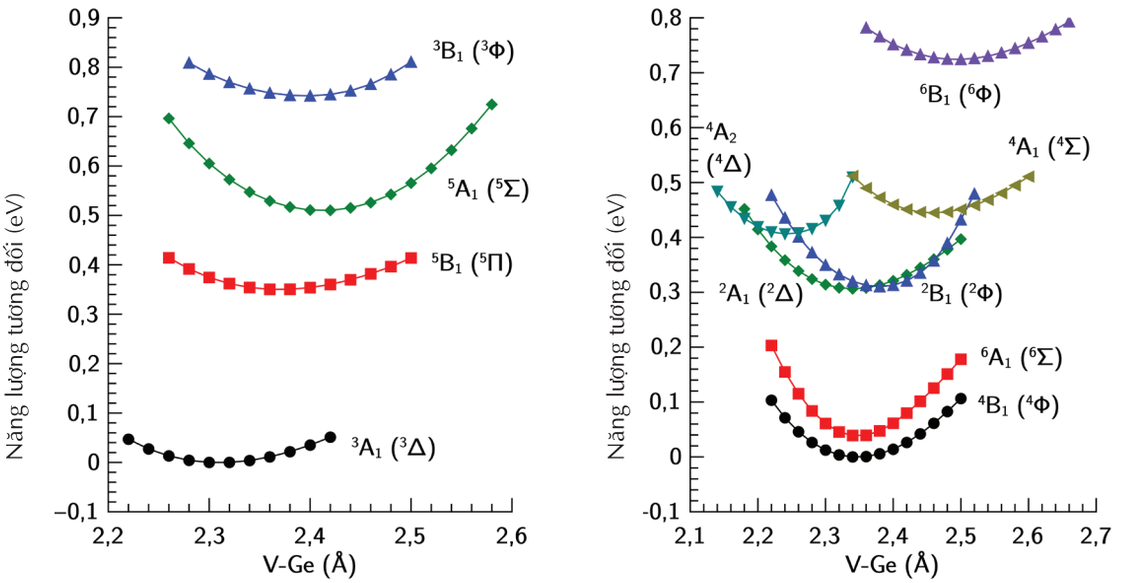
Hình 1. Cấu trúc hình học các đồng phân của các cluster $VGe_n^{-/0}$ (n = 1-2).

Trong các phép tính CASSCF, không gian hoạt động được lựa chọn bao gồm các obitan phân tử có phần đóng góp chủ yếu của các obitan 3d, 4s của V và 4s và 4p Ge. Đối với các cluster $VGe^{-/0}$, không gian hoạt động bao gồm các obitan 3d, 4s của V và 4s, 4p của Ge, và 5 obitan ảo. Kết quả hình thành nên không gian hoạt động có 10 hoặc 9 electron phân bố trong 15 obitan. Không gian hoạt động này được ký hiệu là (10,9/15). Đối với các cluster $VGe_2^{-/0}$, hai không gian hoạt động được lựa chọn. Không gian hoạt động thứ nhất được ký hiệu là (10,9/12) bao gồm obitan 3d, 4s của V và 4p của Ge. Không gian hoạt động này được sử dụng cho phép tính tối ưu hóa hình học. Không gian hoạt động thứ hai được tạo thành bằng cách thêm năm obitan ảo vào không gian hoạt động thứ nhất. Kết quả hình thành nên không gian hoạt động được ký hiệu là (10,9/17). Không gian hoạt động này được dùng trong các phép tính năng lượng điểm đơn cho các trạng thái electron dựa trên cấu trúc hình học đã tối ưu hóa với không gian hoạt động thứ nhất. Tất cả các giá trị năng lượng tương đối tính theo phương pháp CASPT2 của các cluster $VGe_2^{-/0}$ được báo cáo dựa trên kết quả tính bằng không gian hoạt động thứ hai.

Kết quả và thảo luận

Kết quả nghiên cứu về các cluster $VGe^{-/0}$

Để xác định độ dài liên kết, tần số dao động điều hòa, và năng lượng tương đối của các trạng thái electron của các cluster $VGe^{-/0}$, đường cong thế năng của các trạng thái electron được xây dựng và trình bày trong hình 2a và 2b. Kết quả phân tích các đường cong thế năng được trình bày trong bảng 1. Bảng này cho thấy trạng thái cơ bản của cluster anion VGe^- là $^3A_1$ ($^3\Delta$). Trạng thái này có độ dài liên kết là 2,310 Å và tần số dao động là 301 cm^{-1}. Các trạng thái kích thích $^5B_1$ ($^5\Pi$), $^5A_1$ ($^5\Sigma$) và $^3B_1$ ($^3\Phi$) kém bền hơn 0,35, 0,51, và 0,74 eV so với trạng thái cơ bản $^3A_1$ ($^3\Delta$). Trạng thái $^4B_1$ ($^4\Phi$)



(a) VGe^- (b) VGe

Hình 2. Đường cong thế năng của các cluster VGe^- (a) và VGe (b).

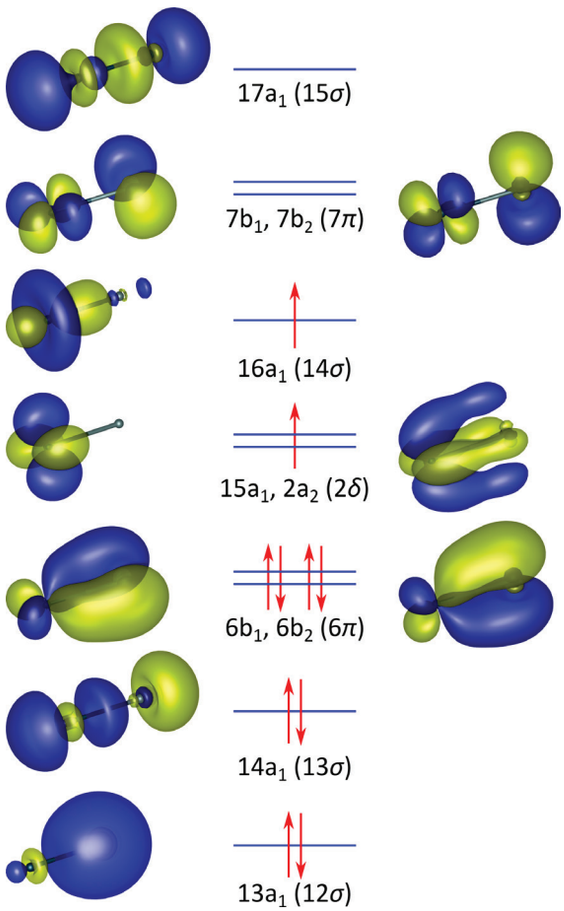
Bảng 1. Các thông số cấu trúc, tần số dao động và năng lượng tương đối (NLTĐ) của các cluster $VGe^{-/0}$.

Đồng phân	Trạng thái		Cấu hình electron	V-Ge (Å)	Tần số (cm^{-1})	NLTĐ[(a)] (eV)	VDE (eV)
	C_{2v}	$C_{\infty v}$					
VGe^-	$^3A_1$	$^3\Delta$	$12\sigma^2 13\sigma^2 14\sigma^1 6\pi^4 7\pi^0 2\delta^1$ (51%)	2,310	301	0,00	
	$^5B_1$	$^5\Pi$	$12\sigma^2 13\sigma^2 14\sigma^1 6\pi^3 7\pi^0 2\delta^2$ (61%)	2,370	282	0,35	
	$^5A_1$	$^5\Sigma$	$12\sigma^2 13\sigma^2 14\sigma^1 6\pi^3 7\pi^1 2\delta^1$ (29%)	2,411	360	0,51	
	$^3B_1$	$^3\Phi$	$12\sigma^2 13\sigma^2 14\sigma^2 6\pi^3 7\pi^0 2\delta^1$ (40%)	2,395	301	0,74	
VGe	$^4B_1$	$^4\Phi$	$12\sigma^2 13\sigma^2 14\sigma^1 6\pi^3 7\pi^0 2\delta^1$ (50%)	2,347	315	0,00 (1,48)	1,49
	$^6A_1$	$^6\Sigma$	$12\sigma^2 13\sigma^2 14\sigma^1 6\pi^2 7\pi^0 2\delta^2$ (62%)	2,348	406	0,04	
	$^2A_1$	$^2\Delta$	$12\sigma^2 13\sigma^2 14\sigma^0 6\pi^4 7\pi^0 2\delta^1$ (39%)	2,340	284	0,31	
	$^2B_1$	$^2\Phi$	$12\sigma^2 13\sigma^2 14\sigma^1 6\pi^3 7\pi^0 2\delta^1$ (21%)	2,380	346	0,31	
	$^4A_2$	$^4\Delta$	$12\sigma^2 13\sigma^1 14\sigma^1 6\pi^4 7\pi^0 2\delta^1$ (55%)	2,249	349	0,41	
	$^4A_1$	$^4\Sigma$	$12\sigma^2 13\sigma^2 14\sigma^1 6\pi^2 7\pi^0 2\delta^2$ (35%)	2,459	269	0,45	
	$^6B_1$	$^6\Phi$	$12\sigma^2 13\sigma^2 14\sigma^1 6\pi^2 7\pi^1 2\delta^1$ (48%)	2,494	230	0,72	

(a) Giá trị trong dấu ngoặc là năng lượng tương đối ADE của trạng thái cơ bản $^4B_1$ ($^4\Phi$) của cluster trung hòa điện so với trạng thái $^3A_1$ ($^3\Delta$) của cluster anion.

là trạng thái cơ bản của cluster trung hòa điện VGe. Trạng thái này có độ dài liên kết là 2,347 Å và tần số dao động là 315 cm^{-1}. Trạng thái $^6A_1$ ($^6\Sigma$) có năng lượng tương đối là 0,04 eV nên trạng thái này là gần như suy biến với trạng thái cơ bản $^4B_1$ ($^4\Phi$). Các trạng thái kích thích $^2A_1$ ($^2\Delta$), $^2B_1$ ($^2\Phi$), $^4A_2$ ($^4\Delta$), $^4A_1$ ($^4\Sigma$), và $^6B_1$ ($^6\Phi$) có năng lượng cao hơn 0,31, 0,31, 0,41, 0,45, và 0,72 eV so với trạng thái cơ bản $^4B_1$ ($^4\Phi$). Theo kết quả tính bằng phương pháp CASPT2, trạng thái cơ bản của cluster trung hòa điện VGe được dự đoán là $^4B_1$ ($^4\Phi$). Kết quả này là trái ngược với kết quả thu được bằng phiếm hàm PBE trong đó trạng thái sextet được dự đoán là trạng thái cơ bản của cluster VGe [6]. Ở đây, cần lưu ý là độ dài liên kết V-Ge của trạng thái $^6A_1$ ($^6\Sigma$) tính bằng phương pháp CASPT2 có giá trị là 2,348 Å. Độ dài liên kết này là ngắn hơn độ dài liên kết 2,526 Å của trạng thái sextet tính bằng phiếm hàm PBE [6].

Giản đồ năng lượng các obitan phân tử của trạng thái cơ bản $^3A_1$ ($^3\Delta$) của cluster VGe^- được trình bày trong hình 3. Qua hình này, cấu hình electron của trạng thái $^3A_1$ ($^3\Delta$)



Hình 3. Giản đồ năng lượng các obitan phân tử của trạng thái $^3A_1$ ($^3\Delta$) của cluster VGe^-.

được xác định là $13a_1^2 14a_1^2 15a_1^1 16a_1^1 6b_1^2 7b_1^0 6b_2^2 7b_2^0 2a_2^0$ hay $12\sigma^2 13\sigma^2 14\sigma^1 6\pi^4 7\pi^0 2\delta^1$. Trong cấu hình này, các obitan $13a_1$ (12σ), $14a_1$ (13σ), và $6b_1$, $6b_2$ (6π) được tạo thành chủ yếu từ obitan 4s, 4p của Ge, trong khi các obitan $15a_1$, $2a_2$ (2δ), $16a_1$ (14σ), $7b_1$, $7b_2$ (7π), và $17a_1$ (15σ) chủ yếu được tạo thành từ obitan 3d, 4s của V. Cấu hình electron này chỉ chiếm 51% trong tổng số các cấu hình electron tạo nên trạng thái $^3A_1$ ($^3\Delta$). Do đó, có thể nói rằng trạng thái $^3A_1$ ($^3\Delta$) có tính chất đa cấu hình rất mạnh. Phần trăm đóng góp của các cấu hình chủ yếu của các trạng thái năng lượng thấp của các cluster $VGe^{-/0}$ được trình bày trong bảng 1. Bảng 1 cho thấy phần đóng góp của cấu hình electron chủ yếu của các trạng thái electron đều thấp. Trong trường hợp cao nhất, cấu hình electron $12\sigma^2 13\sigma^2 14\sigma^1 6\pi^2 7\pi^0 2\delta^2$ của trạng thái $^6A_1$ ($^6\Sigma$) đóng góp 62%.

Năng lượng cần thiết cho các quá trình tách electron ra khỏi cluster anion cũng được tính toán. Năng lượng tách electron được tính bằng công thức sau:

$$DE = E(VGe^-) - E(VGe)$$

Trong đó, DE là năng lượng tách electron, $E(VGe^-)$ và E(VGe) là năng lượng của VGe^- và VGe. Có hai loại năng lượng tách electron được biết đến là năng lượng tách electron ADE (adiabatic detachment energy) và VDE (vertical detachment energy). Năng lượng tách electron ADE thu được khi các giá trị năng lượng của cluster anion và trung hòa điện đều ứng với cấu trúc hình học đã tối ưu hóa hay ứng với các điểm cực tiểu trên bề mặt thế năng. Năng lượng tách electron VDE thu được khi năng lượng của cluster anion ứng với cấu trúc hình học đã tối ưu hóa, trong khi năng lượng của cluster trung hòa điện được tính với cấu trúc hình học đã tối ưu hóa của cluster anion.

Bắt đầu từ trạng thái $^3A_1$ ($^3\Delta$), quá trình tách một electron từ obitan liên kết $6b_1$ (6π) sẽ tạo thành trạng thái $^4B_1$ ($^4\Phi$). Năng lượng tách electron ADE và VDE của bước chuyển $^3A_1$ ($^3\Delta$) → $^4B_1$ ($^4\Phi$) tính bằng phương pháp CASPT2 có giá trị lần lượt là 1,48 và 1,49 eV. Trong bước chuyển này, một electron được tách ra từ obitan liên kết $6b_1$ (6π) nên độ dài liên kết V-Ge tăng từ 2,310 lên 2,347 Å. Kết quả tính bằng phương pháp CASPT2 cho thấy năng lượng tách electron ADE ra khỏi cluster anion là 1,48 eV. Giá trị năng lượng tách electron ADE này là cao hơn rất nhiều so với giá trị ái lực electron của cluster trung hòa điện tính bằng phiếm hàm PBE. Điều này có thể được giải thích là trong tính toán bằng phiếm hàm PBE, ái lực electron của cluster trung hòa điện được tính dựa trên quá trình chuyển từ trạng thái kích thích sextet của cluster trung hòa điện đến trạng thái kích thích quintet của cluster anion.

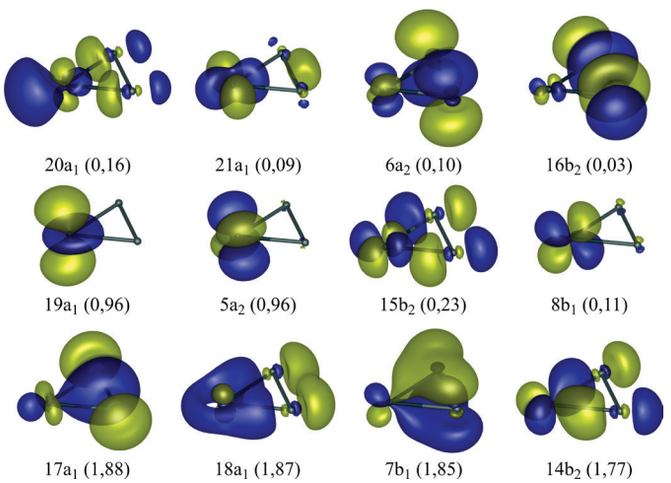
Kết quả nghiên cứu về các cluster $VGe_2^{-/0}$

Các kết quả nghiên cứu trước đây bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ cho thấy đồng phân bền nhất của các cluster $VGe_2^{-/0}$ có dạng hình vòng như trình bày ở hình 1. Phép tính bằng phiếm hàm PBE cũng dự đoán đồng phân hình vòng của cluster trung hòa là đồng phân bền nhất mặc dù trạng thái spin vẫn chưa được công bố [6]. Về mặt đối xứng phân tử, đồng phân hình vòng thuộc nhóm điểm đối xứng C_{2v}. Giá trị độ dài liên kết và năng lượng tương đối của các trạng thái electron của đồng phân hình vòng $VGe_2^{-/0}$ tính được bằng phương pháp CASPT2 được trình bày trong bảng 2. Kết quả tính cho thấy cluster anion VGe_2^- có trạng thái cơ bản là $^3A_2$. Trạng thái triplet này có độ dài liên kết V-Ge và Ge-Ge lần lượt là 2,351 và 2,497 Å. Các trạng thái $^5B_1$, $^3B_1$, $^5A_1$, $^5A_2$, và $^3B_2$ có năng lượng cao hơn trạng thái cơ bản lần lượt là 0,18, 0,24, 0,54, 0,56, và 0,58 eV. Đối với cluster trung hòa điện VGe_2, trạng thái cơ bản được xác định là $^4B_1$. Các trạng thái kích thích $^2A_1$, $^4A_1$, và $^2A_2$ có năng lượng cao hơn trạng thái cơ bản lần lượt là 0,54, 0,66, và 0,69 eV. Độ dài liên kết V-Ge và Ge-Ge của trạng thái cơ bản $^4B_1$ có giá trị lần lượt là 2,373 và 2,351 Å. Các giá trị độ dài liên kết này là ngắn hơn nhiều so với giá trị 2,536 và 2,405 Å thu được từ các phép tính bằng phiếm hàm PBE [6].

Bảng 2. Các thông số cấu trúc hình học và năng lượng tương đối (NLTĐ) của các trạng thái electron của các cluster $VGe_2^{-/0}$.

Đồng phân	Trạng thái	Cấu hình electron	V-Ge, Ge-Ge (Å)	NLTĐ [(a)] (eV)	VDE (eV)
Hình vòng VGe_2^-	$^3A_2$	$18a_1^2 19a_1^1 20a_1^0 7b_1^2 8b_1^0 14b_2^2 15b_2^0 5a_2^1$ (64%)	2,351, 2,497	0,00	
	$^5B_1$	$18a_1^2 19a_1^1 20a_1^1 7b_1^2 8b_1^0 14b_2^1 15b_2^0 5a_2^1$ (81%)	2,389, 2,369	0,18	
	$^3B_1$	$18a_1^2 19a_1^2 20a_1^0 7b_1^2 8b_1^0 14b_2^1 15b_2^0 5a_2^1$ (33%)	2,388, 2,333	0,24	
	$^5A_1$	$18a_1^2 19a_1^1 20a_1^0 7b_1^2 8b_1^1 14b_2^1 15b_2^0 5a_2^1$ (84%)	2,433, 2,348	0,54	
	$^5A_2$	$18a_1^2 19a_1^1 20a_1^0 7b_1^2 8b_1^0 14b_2^1 15b_2^1 5a_2^1$ (76%)	2,369, 2,486	0,56	
	$^3B_2$	$18a_1^2 19a_1^0 20a_1^0 7b_1^2 8b_1^1 14b_2^2 15b_2^0 5a_2^1$ (64%)	2,366, 2,498	0,58	
Hình vòng VGe_2	$^4B_1$	$18a_1^2 19a_1^1 20a_1^0 7b_1^2 8b_1^0 14b_2^1 15b_2^0 5a_2^1$ (77%)	2,373, 2,351	0,00 (1,20)	1,28
	$^2A_1$	$18a_1^2 19a_1^1 20a_1^0 7b_1^2 8b_1^0 14b_2^2 15b_2^0 5a_2^0$ (65%)	2,370, 2,424	0,54	
	$^4A_1$	$18a_1^2 19a_1^0 20a_1^0 7b_1^2 8b_1^1 14b_2^1 15b_2^0 5a_2^1$ (80%)	2,410, 2,326	0,66	
	$^2A_2$	$18a_1^2 19a_1^0 20a_1^0 7b_1^2 8b_1^0 14b_2^2 15b_2^0 5a_2^1$ (69%)	2,341, 2,452	0,69	

(a) Giá trị trong dấu ngoặc là năng lượng tương đối so với trạng thái cơ bản của cluster anion hay năng lượng tách electron ADE của cluster anion.



Hình 4. Hình ảnh các obitan phân tử và số electron chiếm của trạng thái $^3A_2$ của đồng phân hình vòng VGe_2^-.

Để hiểu được cấu trúc electron của các cluster $VGe_2^{-/0}$, các obitan phân tử và số electron chiếm thu được từ phép tính CASSCF cần được khảo sát. Hình ảnh các obitan phân tử quan trọng và số electron chiếm của trạng thái $^3A_2$ của đồng phân hình vòng VGe_2^- được trình bày trong hình 4. Từ hình ảnh này, cấu hình electron của trạng thái $^3A_2$ của đồng phân hình vòng VGe_2^- được xác định là $17a_1^2 18a_1^2 19a_1^1 20a_1^0 7b_1^2 8b_1^0 14b_2^2 15b_2^0 5a_2^1$. Trong cấu hình này, các obitan có phần đóng góp lớn của obitan 4p của Ge là $17a_1$, $18a_1$, $7b_1$, $14b_2$, $16b_2$, và $6a_2$. Các obitan $19a_1$, $20a_1$, $21a_1$, $8b_1$, $15b_2$, và $5a_2$ được tạo thành chủ yếu từ các obitan 3d và 4s của V. Bắt đầu từ trạng thái cơ bản $^3A_2$, trạng thái $^5B_1$ có thể được tạo thành bằng cách chuyển một electron từ obitan $14b_2$ sang obitan $20a_1$. Trạng thái $^4B_1$ có thể được tạo thành từ trạng thái $^3A_2$ bằng cách tách một electron ra khỏi obitan $14b_2$. Vì obitan $14b_2$ là obitan liên kết giữa obitan 3d của V và obitan π^* của phối tử Ge_2, nên trong bước chuyển từ trạng thái $^3A_2$ đến trạng thái $^4B_1$, độ dài liên kết V-Ge tăng từ 2,351 lên 2,373 Å, trong khi độ dài liên kết Ge-Ge giảm từ 2,497 đến 2,351 Å. Các giá trị năng lượng tách electron ADE và VDE của bước chuyển $^3A_2 \rightarrow {}^4B_1$ tính bằng phương pháp CASPT2 có giá trị lần lượt là 1,20 và 1,28 eV. Giá trị ADE này lớn hơn 0,35 eV so với ái lực electron tính bằng phiếm hàm PBE (0,85 eV) [6].

Kết luận

Cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các cluster $VGe_n^{-/0}$ (n = 1-2) đã được nghiên cứu bằng phương pháp CASSCF/CASPT2. Đối với các cluster $VGe^{-/0}$, trạng thái cơ bản được xác định là trạng thái $^3A_1$ ($^3\Delta$) và $^4B_1$ ($^4\Phi$). Độ dài liên kết của các trạng thái $^3A_1$ ($^3\Delta$) và $^4B_1$ ($^4\Phi$) lần lượt là 2,310 và 2,347 Å. Giá trị tần số dao động điều hòa của các trạng thái $^3A_1$ ($^3\Delta$) và $^4B_1$ ($^4\Phi$) lần lượt là 301 và 315 cm^{-1}. Các trạng thái kích thích $^5B_1$ ($^5\Pi$), $^5A_1$ ($^5\Sigma$) và $^3B_1$ ($^3\Phi$) kém bền hơn 0,35, 0,51, và 0,74 eV so với trạng thái cơ bản $^3A_1$ ($^3\Delta$). Các trạng thái kích thích $^6A_1$ ($^6\Sigma$), $^2A_1$ ($^2\Delta$), $^2B_1$ ($^2\Phi$), $^4A_2$ ($^4\Delta$), $^4A_1$ ($^4\Sigma$), và $^6B_1$ ($^6\Phi$) có năng lượng cao hơn 0,04, 0,31, 0,31, 0,41, 0,45, và 0,72 eV so với trạng thái cơ bản $^4B_1$ ($^4\Phi$). Các giá trị năng lượng tách electron ADE và VDE của quá trình tách electron ứng với bước chuyển $^3A_1$ ($^3\Delta$) $\rightarrow {}^4B_1$ ($^4\Phi$) của cluster VGe^- có giá trị là 1,48 và 1,49 eV. Đối với các cluster $VGe_2^{-/0}$, trạng thái cơ bản được dự đoán là $^3A_2$ và $^4B_1$ của đồng phân hình vòng. Độ dài liên kết V-Ge và Ge-Ge

của các trạng thái $^3A_2$ của cluster VGe_2^- là 2,351 và 2,497 Å. Độ dài liên kết V-Ge và Ge-Ge của các trạng thái $^4B_1$ của cluster VGe_2 là 2,372 và 2,351 Å. Các trạng thái $^5B_1$, $^3B_1$, $^5A_1$, $^5A_2$, và $^3B_2$ có năng lượng cao hơn trạng thái cơ bản $^3A_2$ lần lượt là 0,18, 0,24, 0,54, 0,56, và 0,58 eV. Các trạng thái kích thích $^2A_1$, $^4A_1$, và $^2A_2$ có năng lượng cao hơn trạng thái cơ bản $^4B_1$ lần lượt là 0,54, 0,66, và 0,69 eV. Năng lượng tách electron ADE và VDE ứng với bước chuyển $^3A_2 \rightarrow {}^4B_1$ của cluster VGe_2^- tính bằng phương pháp CASPT2 có giá trị là 1,20 và 1,28 eV.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 104.06-2016.16. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] D. Brunco, B. De Jaeger, G. Eneman, J. Mitard, G. Hellings, A. Satta, V. Terzieva, L. Souriau, F. Leys, G. Pourtois (2008), "Germanium MOSFET devices: Advances in materials understanding, process development, and electrical performance", *J. Electrochem. Soc.*, **155(7)**, pp.H552-H561.

[2] C. Claeys, E. Simoen (2011), *Germanium-based technologies: from materials to devices*, Elsevier.

[3] X.J. Deng, X.Y. Kong, X.L. Xu, H.G. Xu, W.J. Zheng (2014), "Structural and magnetic properties of $CoGe_n^-$(n= 2-11) clusters: photoelectron spectroscopy and density functional calculations", *Chem. Phys. Chem.*, **15(18)**, pp.3987-3993.

[4] X.J. Deng, X. Kong, X.L. Xu, W.J. Zheng (2014), "Structural and bonding properties of small $TiGe_n^-$ (n=2-6) clusters: Photoelectron spectroscopy and density functional calculations", *RSC Adv.*, **4(49)**, pp.25963-25968.

[5] X.J. Deng, X.Y. Kong, H.G. Xu, X.L. Xu, G. Feng, W.J. Zheng (2015), "Photoelectron spectroscopy and density functional calculations of VGe_n^- (n = 3-12) clusters", *J. Phys. Chem. C*, **119(20)**, pp.11048-11055.

[6] C. Siouani, S. Mahtout, S. Safer, F. Rabilloud (2017), "Structure, stability, and electronic and magnetic properties of VGe_n (n = 1-19) clusters", *J. Phys. Chem. A*, **121(18)**, pp.3540-3554.

[7] L.N. Pham, M.T. Nguyen (2017), "Insights into geometric and electronic structures of $VGe_3^{-/0}$ clusters from anion photoelectron spectrum Assignment", *J. Phys. Chem. A*, **121(37)**, pp.6949-6956.

[8] V.T. Tran, M.F.A. Hendrickx (2011), "A CASPT2 description of the electronic structures of $FeO_3^{-/0}$ in relevance to the anion photoelectron spectrum", *J. Chem. Theory Comput*, **7(2)**, pp.310-319.

[9] V.T. Tran, M.F.A. Hendrickx (2011), "Assignment of the photoelectron spectra of FeS_3^- by density functional theory, CASPT2, and RCCSD(T) calculations", *J. Phys. Chem. A*, **115(47)**, pp.13956-13964.

[10] V.T. Tran, X.M.T. Tran, M.T. Nguyen, H.T. Nguyen, Q.T. Tran (2017), "A new interpretation of the photoelectron spectrum of VSi_4^- cluster by density functional theory and multiconfigurational CASSCF/CASPT2 calculations", *Chem. Phys. Lett.*, **690**, pp.140-146.

[11] N.B. Balabanov, K.A. Peterson (2005), "Systematically convergent basis sets for transition metals. I. All-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements Sc–Zn", *J. Chem. Phys.*, **123(6)**, p.064107.

[12] A.K. Wilson, D.E. Woon, K.A. Peterson, T.H. Dunning Jr (1999), "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton", *J. Chem. Phys.*, **110(16)**, pp.7667-7676.

[13] Y. Ishikawa, M.J. Vilkas (2001), "Relativistic quantum mechanics of many-electron systems", *THEOCHEM*, **573(1)**, pp.139-169.

[14] M. Reiher, A. Wolf (2004), "Exact decoupling of the Dirac Hamiltonian. I. General theory", *J. Chem. Phys.*, **121(5)**, pp.2037-2047.

[15] M. Reiher, A. Wolf (2004), "Exact decoupling of the Dirac Hamiltonian. II. The generalized Douglas-Kroll-Hess transformation up to arbitrary order", *J. Chem. Phys.*, **121(22)**, pp.10945-10956.

[16] F. Aquilante, J. Autschbach, R.K. Carlson, L.F. Chibotaru, M.G. Delcey, L. De Vico, I. Fdez. Galván, N. Ferré, L.M. Frutos, L. Gagliardi, M. Garavelli, A. Giussani, C.E. Hoyer, G. Li Manni, H. Lischka, D. Ma, P.Å. Malmqvist, T. Müller, A. Nenov, M. Olivucci, T.B. Pedersen, D. Peng, F. Plasser, B. Pritchard, M. Reiher, I. Rivalta, I. Schapiro, J. Segarra-Martí, M. Stenrup, D.G. Truhlar, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, V.P. Vysotskiy, O. Weingart, F. Zapata, R. Lindh (2016), "Molcas 8: New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table", *J. Comput. Chem.*, **37(5)**, pp.506-541.