

# Nghiên cứu cấu trúc electron của cluster $\text{ScSi}_4^{-/0}$ bằng phương pháp đa cấu hình CASSCF/CASPT2

Nguyễn Minh Thảo<sup>1,2</sup>, Nguyễn Hoàng Khang<sup>3</sup>, Trần Quốc Trị<sup>1</sup>, Bùi Thọ Thanh<sup>2</sup>, Trần Văn Tân<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Bộ môn Hóa lý thuyết và hóa lý, Trường Đại học Đồng Tháp

<sup>2</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp Hồ Chí Minh

<sup>3</sup>Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

Ngày nhận bài 19/10/2017; ngày chuyển phản biện 23/10/2017; ngày nhận phản biện 23/11/2017; ngày chấp nhận đăng 1/12/2017

## Tóm tắt:

Các trạng thái electron cơ bản và trạng thái electron kích thích của các cluster  $\text{ScSi}_4^{-/0}$  được nghiên cứu bằng phương pháp hàm B3LYP và phương pháp đa cấu hình CASSCF/CASPT2. Trạng thái electron cơ bản của cluster  $\text{ScSi}_4^-$  là  $^1A'$  ( $^1A_1$ ) thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ . Trạng thái cơ bản của cluster  $\text{ScSi}_4$  là  $^2B_1$  thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}$ . Các đồng phân dạng phẳng  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$  có năng lượng cao hơn các đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$ . Năng lượng của các quá trình tách electron ra khỏi cluster anion đã được tính toán và so sánh với thực nghiệm. Tất cả các dải phổ trong phổ quang electron được giải thích. Quá trình mô phỏng hệ số Franck-Condon cho thấy các bước tiến dao động của các bước chuyển  $^1A' \rightarrow ^1^2A'$  và  $^1A' \rightarrow ^1^2A''$  là phù hợp với hình dạng của dãy đầu tiên trong phổ quang electron của cluster  $\text{ScSi}_4^-$ .

**Từ khóa:** B3LYP, CASSCF/CASPT2, các cluster  $\text{ScSi}_4^{-/0}$ , cấu trúc.

**Chỉ số phân loại:** 1.4

## Study on the structures of $\text{ScSi}_4^{-/0}$ clusters by multiconfigurational CASSCF/CASPT2 methods

Minh Thao Nguyen<sup>1,2</sup>, Hoang Khang Nguyen<sup>3</sup>,  
Quoc Tri Tran<sup>1</sup>, Tho Thanh Bui<sup>2</sup>, Van Tan Tran<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Theoretical and Physical Chemistry Division, Dong Thap University

<sup>2</sup>Faculty of Chemistry, VNUHCM - University of Science

<sup>3</sup>College of Natural Sciences, Can Tho University

Received 19 October 2017; accepted 1 December 2017

## Abstract:

The low-lying states of  $\text{ScSi}_4^{-/0}$  clusters are investigated with B3LYP functional and CASSCF/CASPT2 methods. The ground state of the anionic cluster is the  $^1A'$  ( $^1A_1$ ) of bipyramid  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$  isomer. The ground state of neutral cluster is the  $^2B_1$  of bipyramid  $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}$  isomer. The planar  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$  isomers are less stable than the bipyramid  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$  isomers. The electron detachment energies of the anion cluster are calculated and compared with the experimental results. All features in photoelectron spectra are interpreted. The Franck-Condon factor simulations for the  $^1A' \rightarrow ^1^2A'$  and  $^1A' \rightarrow ^1^2A''$  transitions within the bipyramid  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$  isomers is in agreement with the shape of the first band in the spectra.

**Keywords:** B3LYP, CASSCF/CASPT2,  $\text{ScSi}_4^{-/0}$  clusters, structure.

**Classification number:** 1.4

## Đặt vấn đề

Silicon được quan tâm nghiên cứu do khả năng ứng dụng làm vật liệu bán dẫn trong công nghiệp vi điện tử [1] và quang xúc tác [2]. Các cluster silicon (hay cụm nguyên tử silicon) có độ bền và tính chất phụ thuộc rất nhiều vào kích thước và cấu trúc [3]. Cluster kích thước nhỏ là đơn vị cơ sở để xây dựng nên các cấu trúc lớn hơn. Bằng cách pha tạp thêm nguyên tố kim loại chuyển tiếp, độ bền và tính chất của cluster sẽ được tăng cường [4-6]. Khi pha tạp kim loại chuyển tiếp, các nguyên tử silicon bao bọc nguyên tử kim loại chuyển tiếp tạo thành các cấu trúc lồng bền vững có hình fullerene hay hình đa diện [5, 6]. Cluster silicon pha tạp mangan có momen từ cao [7] và tính chất quang tốt [8]. Scandi là nguyên tố kim loại chuyển tiếp đơn giản nhất với một electron trên orbital nguyên tử (AO hay atomic orbital)  $3d$  và hai electron trên AO  $4s$ . Do đó, các cluster của scandi và silicon được xem như là trường hợp đơn giản nhất của cluster silicon pha tạp kim loại chuyển tiếp.

\*Tác giả liên hệ: Email: tvtan@dtu.edu.vn ; Tel: 01228942399

Cấu trúc của các cluster  $\text{ScSi}_n^{-/0}$  ( $n = 2-6$ ) đã được nghiên cứu bằng các phương pháp thực nghiệm [9]. Cụ thể, các cluster  $\text{ScSi}_n^{-}$  được tạo ra bằng cách hóa hơi hỗn hợp 2 nguyên tố Sc và Si trong môi trường plasma. Các cluster anion được chọn lọc bằng khối phổ đo thời gian bay TOFMS (Time-Of-Flight Mass Spectroscopy). Sau đó, phổ quang electron của các cluster anion được ghi nhận. Phổ quang electron của cluster  $\text{ScSi}_4^{-}$  được ghi nhận với photon có bước sóng 266 nm và 193 nm [9]. Phổ quang electron này có ba dãy phổ rộng với cường độ cao tại các vị trí 2,57, 3,00, 3,74 eV và một dãy phổ trong vùng từ 1,50 đến 2,00 eV xuất hiện với cường độ rất thấp.

Các phép tính lý thuyết đã được thực hiện để nghiên cứu cấu trúc và giải thích phổ quang electron của cluster thu được. Cụ thể, lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT (Density Functional Theory), ccCA-TM [10], G4 [11], G4(MP2) [11] được thực hiện để nghiên cứu cấu trúc hình học, cấu trúc electron của các cluster silicon pha tạp scandi. Ở cluster trung hòa điện, kết quả tính bằng phiếm hàm B3LYP cho thấy trạng thái  $^2B_2$  của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}$  là trạng thái cơ bản [12]. Tuy nhiên kết quả tính bằng phương pháp ccCA-TM, G4, G4(MP2) cho thấy trạng thái  $^2B_1$  của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-}$  [13] là trạng thái cơ bản. Các giá trị năng lượng tách một electron ADE (Adiabatic Detachment Energy) và VDE (Vertical Detachment Energy) của cluster anion đã được tính bằng phiếm hàm B3LYP [9]. Các kết quả tính đã được sử dụng để giải thích dãy phổ đầu tiên trong phổ quang electron của cluster  $\text{ScSi}_4^{-}$ . Vì lý thuyết phiếm hàm mật độ không tính được các trạng thái electron kích thích, các dãy phổ còn lại với năng lượng VDE cao hơn vẫn chưa được giải thích.

Để giải thích tất cả các dãy phổ trong phổ quang electron, cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các

trạng thái electron cơ bản và kích thích của cluster anion và cluster trung hòa điện cần được xác định. Phương pháp tính đa cấu hình CASSCF/CASPT2 đã được chứng minh là thích hợp để nghiên cứu cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các cluster chứa kim loại chuyển tiếp [4, 14, 15]. Trong nghiên cứu này, lý thuyết phiếm hàm mật độ và phương pháp CASSCF/CASPT2 được sử dụng để xác định cấu trúc hình học, tần số dao động và cấu trúc electron của cluster  $\text{ScSi}_4^{-/0}$ . Từ các kết quả tính được, tất cả các dãy phổ trong phổ quang electron của cluster  $\text{ScSi}_4^{-}$  thu được từ thực nghiệm sẽ được giải thích.

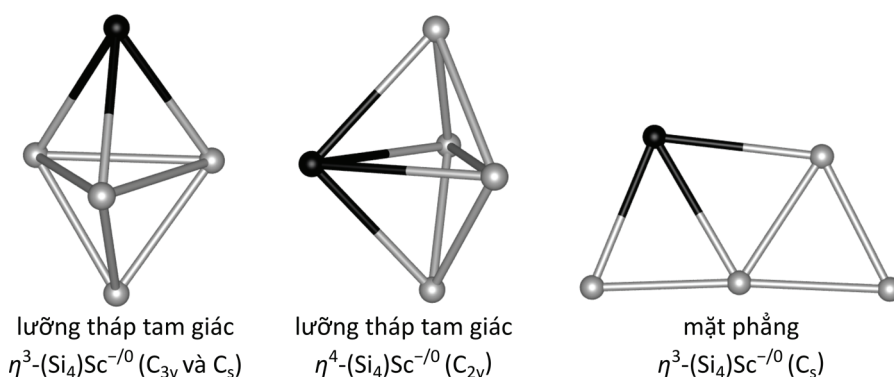
### Các phương pháp tính

Các cluster  $\text{ScSi}_4^{-/0}$  có các đồng phân quan trọng là đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$  với đối xứng  $C_{3v}$  hay  $C_s$ , đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$  với đối xứng  $C_{2v}$  và đồng phân dạng phẳng  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$  với đối xứng  $C_s$ . Các đồng phân này được trình bày trong hình 1. Để thuận tiện cho các phép tính hóa học lượng tử, nhóm điểm  $C_s$  được sử dụng cho đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$ .

Cấu trúc hình học các đồng phân của cluster  $\text{ScSi}_4^{-/0}$  được tối ưu hóa bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ với phiếm hàm B3LYP với bộ hàm cơ sở def2-TZVP [16]. Phép tính tần số dao động điều hòa của cấu trúc hình học tối ưu được thực hiện bằng phiếm hàm

B3LYP với bộ hàm cơ sở def2-TZVP. Phiếm hàm trao đổi tương quan lai ghép B3LYP được sử dụng cho các cluster  $\text{ScSi}_4^{-/0}$  vì phiếm hàm này đã được chứng minh phù hợp để nghiên cứu cluster chứa scandi và silicon [4, 9, 17]. Các phép tính lý thuyết phiếm hàm mật độ được tiến hành với phần mềm NWCHEM 6.6 [18]. Dựa trên cấu trúc hình học, tần số dao động, và kiểu dao động điều hòa tính được bằng phiếm hàm B3LYP, chúng tôi tiến hành mô phỏng các hệ số Franck-Condon bằng phần mềm MOLFC để giải thích độ rộng của các dãy phổ trong phổ quang electron [19].

Trên cơ sở cấu trúc hình học đã tối ưu hóa, năng lượng điểm đơn của các trạng thái electron cơ bản và kích thích được tính bằng phương pháp CASSCF/CASPT2. Các phép tính CASSCF/CASPT2 được thực hiện với phần mềm MOLCAS@UU 8.0 [20]. Trong các phép tính này, bộ hàm cơ sở aug-cc-pwCVTZ-DK và aug-cc-pVTZ-DK được sử dụng tương ứng cho Sc và Si [21, 22]. Các hiệu ứng tương đối được tính đến bằng toán tử Hamilton Douglas-Kroll bậc hai [23-25]. Các orbital phân tử (MO hay molecular orbital) trong không gian hoạt động cho các phép tính CASSCF/CASPT2 được lựa chọn dựa trên các AO hóa trị 3d, 4s của Sc và AO 3p của Si. Khi đó, không gian hoạt động cho các cluster  $\text{ScSi}_4^{-/0}$  bao gồm 12 hoặc 11 electron phân bố trong 18 MO. Vì không gian hoạt động với 18 MO là quá lớn cho



Hình 1. Cấu trúc các đồng phân quan trọng của cluster  $\text{ScSi}_4^{-/0}$ .

các phép tính CASSCF, nên 3 MO ảo được loại bỏ khỏi không gian hoạt động. Kết quả hình thành không gian hoạt động mới với 12 hoặc 11 electron phân bố trong 15 MO. Kết quả của các phép tính CASSCF/CASPT2 là cấu trúc electron và năng lượng của các trạng thái electron cơ bản và trạng thái kích thích của các đồng phân thuộc cluster  $\text{ScSi}_4^{-/0}$ .

## Kết quả và thảo luận

### So sánh độ bền tương đối của các đồng phân

Năng lượng tương đối cho các trạng thái electron của đồng phân thuộc cluster  $\text{ScSi}_4^{-/0}$  được trình bày trong bảng 1. Từ bảng này, đồng phân bền nhất của cluster  $\text{ScSi}_4^-$  được xác định là đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$  với trạng thái electron cơ bản là  $^1A'$  ( $^1A_1$ ). Đối với cluster trung hòa điện, trạng thái cơ bản được xác định là trạng thái  $^2B_1$  của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}$ . Đồng phân này có trạng thái electron kích thích là  $^2B_2$ . Kết quả tính bằng phép tính B3LYP và phương pháp CASPT2 cho thấy trạng thái  $^2B_2$  có

năng lượng tương đối là 0,25 và 0,36 eV.

Cấu trúc hình học và tần số dao động điều hòa của các trạng thái electron thuộc các đồng phân của cluster  $\text{ScSi}_4^{-/0}$  tính bằng phép tính B3LYP được trình bày trong bảng 2. Từ bảng này, có thể thấy rằng tất cả các tần số dao động điều hòa của các trạng thái electron đều có giá trị dương

nên các đồng phân tìm được trong các phép tính tối ưu hóa hình học đều là những điểm cực tiểu trên bề mặt thế năng.

### Cấu trúc electron của các cluster

Cấu hình electron của các trạng thái electron thuộc các đồng phân khác nhau của cluster  $\text{ScSi}_4^{-/0}$  được trình bày trong bảng 3. Có thể thấy rằng, kết

Bảng 1. Năng lượng tương đối của các cluster  $\text{ScSi}_4^{-/0}$ .

| Đồng phân                                             | Đôi xứng | Trạng thái | Năng lượng tương đối (eV) |        |
|-------------------------------------------------------|----------|------------|---------------------------|--------|
|                                                       |          |            | B3LYP                     | CASPT2 |
| Lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ | $C_s$    | $^1A'$     | 0,00                      | 0,00   |
|                                                       | $C_{2v}$ | $^3B_1$    | 0,34                      | 0,39   |
| Lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ | $C_{2v}$ | $^1A_1$    | 0,36                      | 0,30   |
|                                                       | $C_{2v}$ | $^3B_2$    | 0,57                      | 0,70   |
| Mặt phẳng $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$           | $C_s$    | $^1A'$     | 0,49                      | 0,75   |
| Lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}$   | $C_{2v}$ | $^2B_1$    | 0,00                      | 0,00   |
|                                                       | $C_{2v}$ | $^2B_2$    | 0,25                      | 0,36   |
| Lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}$   | $C_s$    | $^2A'$     | 0,11                      | 0,25   |
|                                                       | $C_s$    | $^2A''$    | 0,16                      | 0,30   |
| Mặt phẳng $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}$             | $C_s$    | $^2A'$     | 0,34                      | 0,67   |

Bảng 2. Cấu trúc hình học và tần số dao động điều hòa của các trạng thái electron thuộc cluster  $\text{ScSi}_4^{-/0}$  tính bằng phép tính B3LYP.

| Đồng phân                                             | Trạng thái | Cấu trúc hình học (Å) |       |       |       |       |       |       | Tần số dao động ( $\text{cm}^{-1}$ )        |
|-------------------------------------------------------|------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------------------|
|                                                       |            | $R_1$                 | $R_2$ | $R_3$ | $R_4$ | $R_5$ | $R_6$ | $R_7$ |                                             |
| Lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ | $^1A'$     | 2,538                 | 2,538 | 2,599 | 2,599 | 2,375 | 2,375 |       | 183, 183, 251, 300, 305, 330, 332, 389, 451 |
| Lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ | $^3B_1$    | 2,713                 | 2,740 | 2,348 | 2,459 |       |       |       | 125, 188, 211, 272, 275, 279, 323, 437, 454 |
|                                                       | $^1A_1$    | 2,581                 | 2,667 | 2,379 | 2,705 |       |       |       | 144, 196, 224, 276, 298, 317, 320, 396, 418 |
|                                                       | $^3B_2$    | 2,569                 | 3,054 | 2,343 | 2,761 |       |       |       | 100, 166, 209, 277, 292, 318, 353, 424, 429 |
| Mặt phẳng $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$           | $^1A'$     | 2,522                 | 2,620 | 2,614 | 2,268 | 2,335 | 2,313 | 2,302 | 81, 135, 193, 264, 283, 332, 403, 440, 542  |
| Lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}$   | $^2B_1$    | 2,695                 | 2,632 | 2,345 | 2,498 |       |       |       |                                             |
|                                                       | $^2B_2$    | 2,541                 | 2,877 | 2,344 | 2,839 |       |       |       | 155, 161, 215, 242, 296, 306, 318, 431, 448 |
| Lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}$   | $^2A'$     | 2,488                 | 2,591 | 2,447 | 2,735 | 2,607 | 2,347 |       | 121, 189, 218, 269, 297, 332, 346, 423, 423 |
|                                                       | $^2A''$    | 2,635                 | 2,518 | 2,611 | 2,402 | 2,325 | 2,460 |       | 129, 179, 211, 270, 284, 315, 360, 396, 452 |
| Mặt phẳng $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}$             | $^2A'$     | 2,482                 | 2,638 | 2,594 | 2,234 | 2,389 | 2,311 | 2,273 | 35, 177, 228, 253, 279, 305, 352, 400, 453  |

**Bảng 3. Cấu hình electron và năng lượng tách electron ADE và VDE của các cluster  $\text{ScSi}_4^{-/0}$  tính bằng phiếm hàm B3LYP và phương pháp CASPT2.**

| Đồng phân                                             | Trạng thái                   | Cấu hình electron                                                                                       | MO             | ADE (eV) |        |                   | VDE (eV) |                   |
|-------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------|--------|-------------------|----------|-------------------|
|                                                       |                              |                                                                                                         |                | B3LYP    | CASPT2 | TN <sup>(a)</sup> | CASPT2   | TN <sup>(a)</sup> |
| Lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ | $^1\text{A}' (^1\text{A}_1)$ | $24\text{a}'^2 25\text{a}'^2 26\text{a}'^2 27\text{a}'^2 11\text{a}''^2 12\text{a}''^2$                 |                |          |        |                   |          |                   |
| Lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}$   | $1^2\text{A}'$               | $24\text{a}'^2 25\text{a}'^2 26\text{a}'^2 27\text{a}'^1 11\text{a}''^2 12\text{a}''^2$                 | $27\text{a}'$  | 2,14     | 2,38   | 2,19              | 2,59     | 2,57              |
|                                                       | $1^2\text{A}''$              | $24\text{a}'^2 25\text{a}'^2 26\text{a}'^2 27\text{a}'^2 11\text{a}''^2 12\text{a}''^1$                 | $12\text{a}''$ | 2,19     | 2,43   | 2,19              | 2,58     | 2,57              |
|                                                       | $2^2\text{A}'$               | $24\text{a}'^2 25\text{a}'^2 26\text{a}'^1 27\text{a}'^2 11\text{a}''^2 12\text{a}''^2$                 | $26\text{a}'$  |          |        |                   | 2,65     | 2,57              |
|                                                       | $3^2\text{A}'$               | $24\text{a}'^2 25\text{a}'^1 26\text{a}'^2 27\text{a}'^2 11\text{a}''^2 12\text{a}''^2$                 | $25\text{a}'$  |          |        |                   | 3,03     | 3,00              |
|                                                       | $2^2\text{A}''$              | $24\text{a}'^1 25\text{a}'^2 26\text{a}'^2 27\text{a}'^2 11\text{a}''^1 12\text{a}''^2$                 | $11\text{a}''$ |          |        |                   | 3,44     | 3,00              |
|                                                       | $4^2\text{A}'$               | $24\text{a}'^1 25\text{a}'^2 26\text{a}'^2 27\text{a}'^2 11\text{a}''^2 12\text{a}''^2$                 | $24\text{a}'$  |          |        |                   | 3,85     | 3,74              |
| Lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ | $^3\text{B}_1$               | $16\text{a}_1^2 17\text{a}_1^2 18\text{a}_1^1 9\text{b}_1^1 9\text{b}_2^2 10\text{b}_2^2 3\text{a}_2^2$ |                |          |        |                   |          |                   |
| Lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}$   | $^2\text{B}_1$               | $16\text{a}_1^2 17\text{a}_1^2 18\text{a}_1^0 9\text{b}_1^1 9\text{b}_2^2 10\text{b}_2^2 3\text{a}_2^2$ | $18\text{a}_1$ | 1,69     | 1,74   | 1,50 - 2,00       |          |                   |
| Lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ | $^1\text{A}_1$               | $16\text{a}_1^2 17\text{a}_1^2 18\text{a}_1^0 9\text{b}_1^2 9\text{b}_2^2 10\text{b}_2^2 3\text{a}_2^2$ |                |          |        |                   |          |                   |
| Lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}$   | $^2\text{B}_1$               | $16\text{a}_1^2 17\text{a}_1^2 18\text{a}_1^0 9\text{b}_1^1 9\text{b}_2^2 10\text{b}_2^2 3\text{a}_2^2$ | $9\text{b}_1$  | 1,67     | 1,83   | 1,50 - 2,00       |          |                   |
|                                                       | $^2\text{B}_2$               | $16\text{a}_1^2 17\text{a}_1^2 18\text{a}_1^0 9\text{b}_1^2 9\text{b}_2^2 10\text{b}_2^1 3\text{a}_2^2$ | $10\text{b}_2$ | 1,92     | 2,19   | 1,50 - 2,00       |          |                   |
| Mặt phẳng $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$           | $^1\text{A}'$                | $28\text{a}'^2 29\text{a}'^2 30\text{a}'^2 31\text{a}'^2 7\text{a}''^2 8\text{a}''^2$                   |                |          |        |                   |          |                   |
| Mặt phẳng $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}$             | $^2\text{A}'$                | $28\text{a}'^2 29\text{a}'^2 30\text{a}'^2 31\text{a}'^1 7\text{a}''^2 8\text{a}''^2$                   | $31\text{a}'$  | 1,88     | 2,05   | 1,50 - 2,00       |          |                   |

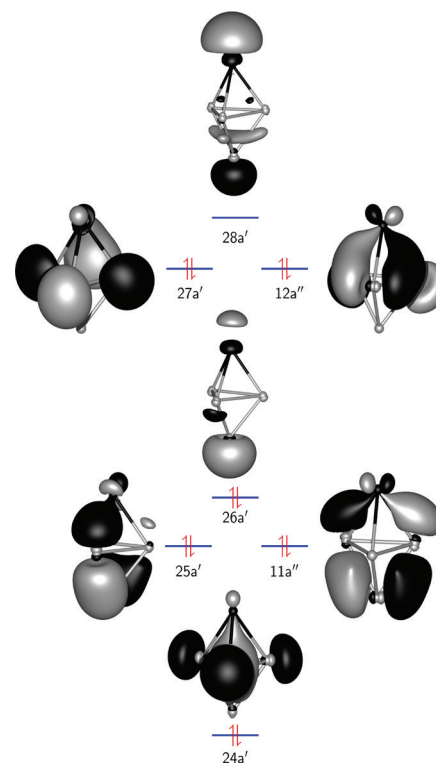
TN<sup>(a)</sup> = Thực nghiệm.

quả tách một electron từ các MO  $27\text{a}'$  và  $12\text{a}''$  của trạng thái  $^1\text{A}'$  thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$  lần lượt tạo thành các trạng thái  $1^2\text{A}'$  và  $1^2\text{A}''$ .  $1^2\text{A}'$  và  $1^2\text{A}''$  là hai trạng thái thành phần của trạng thái  $^2\text{E}$  suy biến bậc hai thuộc đối xứng  $\text{C}_{3v}$ . Do hiệu ứng Jahn-Teller, sự suy biến bậc hai của trạng thái  $^2\text{E}$  trong đối xứng  $\text{C}_{3v}$  kém ổn định, sự biến dạng cấu trúc hình thành nên trạng thái  $1^2\text{A}'$  và  $1^2\text{A}''$  trong đối xứng  $\text{C}_s$ . Trong cluster chứa kim loại chuyển tiếp, năng lượng phân tách do ảnh hưởng của hiệu ứng Jahn-Teller nhỏ [26, 27]. Năng lượng phân tách giữa 2 trạng thái  $1^2\text{A}'$  và  $1^2\text{A}''$  của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$  nhỏ hơn 0,10 eV tính bằng phiếm hàm B3LYP và phương pháp CASPT2.

Các kết quả tính cho thấy trạng thái  $^1\text{A}_1$  của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$  có thể được tạo thành từ trạng thái  $^3\text{B}_1$  bằng cách chuyển

một electron từ MO  $18\text{a}_1$  đến MO  $9\text{b}_1$ . Ngoài ra, trạng thái  $^2\text{B}_1$  của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}$  được tạo thành từ trạng thái  $^3\text{B}_1$  bằng cách tách một electron ra khỏi MO  $18\text{a}_1$ . Trạng thái  $^2\text{B}_2$  là kết quả của việc loại bỏ một electron ra khỏi MO  $10\text{b}_2$  của trạng thái  $^1\text{A}_1$ . Đối với các đồng phân dạng phẳng của cluster  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$ , việc tách một electron từ các MO  $31\text{a}'$  sẽ tạo thành các trạng thái  $^2\text{A}'$ .

Các MO của trạng thái  $^1\text{A}'$  thuộc đồng phân lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$  thu được từ các phép tính CASSCF được trình bày trong hình 2. Giản đồ cho thấy, có sự tổ hợp rất mạnh giữa AO 3d của Sc và AO 3p của phối tử  $\text{Si}_4$  trong các MO  $24\text{a}'$ ,  $25\text{a}'$ ,  $26\text{a}'$ ,  $27\text{a}'$ ,  $11\text{a}''$  và  $12\text{a}''$ . Trong khi đó, MO  $28\text{a}'$  có phần đóng góp chủ yếu của AO 4s của Sc. MO  $28\text{a}'$  này không có electron chiếm, trong khi các MO còn lại đều có hai electron chiếm.



**Hình 2. Giản đồ năng lượng các MO của trạng thái  $^1\text{A}'$  thuộc đồng phân lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$  thu được từ các phép tính CASSCF.**



### Giải thích phổ quang electron của cluster anion

Phổ quang electron của cluster  $\text{ScSi}_4^-$  đo với tia laser có năng lượng 266 nm được trình bày trong hình 3 [9]. Phổ quang electron của cluster có ba dãy phổ rộng với cường độ cao tại các vị trí 2,57, 3,00 và 3,74 eV. Ngoài ra, có một dãy phổ trong vùng từ 1,50 đến 2,00 eV với cường độ rất thấp.

Kết quả tính bằng phiếm hàm B3LYP và phương pháp CASPT2 cho thấy trạng thái  $^1A'$  của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$  là trạng thái cơ bản của cluster  $\text{ScSi}_4^-$ . Khi đó, tất cả các đặc điểm chính của phổ quang electron của cluster  $\text{ScSi}_4^-$  được giải thích bằng các quá trình tách electron từ trạng thái cơ bản này.

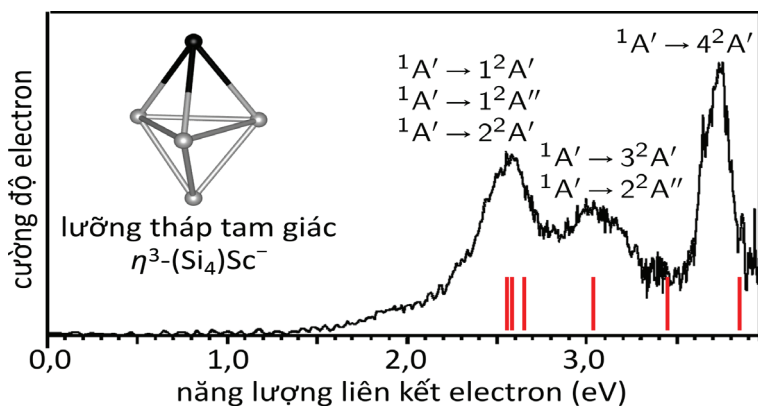
Năng lượng tách electron ADE và VDE của các quá trình tách electron ra khỏi đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$  được mô tả trong bảng 3. Bảng này cho thấy, ba bước chuyển có năng lượng tách electron VDE nằm trong khoảng 2,57 eV. Hai bước chuyển  $^1A' \rightarrow ^1^2A'$  và  $^1A' \rightarrow ^1^2A''$  ứng với quá trình tách một electron ra khỏi các MO 27a' và 12a''.

Giá trị VDE của hai bước chuyển này tính bằng phương pháp CASPT2 là 2,59 và 2,58 eV. Bước chuyển thứ ba với VDE khoảng 2,57 eV là  $^1A' \rightarrow ^2^2A'$ . Trong bước chuyển này, một electron bị tách ra khỏi MO 26a'. Năng lượng tách electron VDE tính được cho các bước chuyển đến các trạng thái  $1^2A'$ ,  $1^2A''$ , và  $2^2A'$  đều phù hợp với giá trị thực nghiệm 2,57 eV. Ngoài ra, kết quả tính bằng phiếm hàm B3LYP và phương pháp CASPT2 cho thấy năng lượng tách electron ADE của các bước chuyển  $^1A' \rightarrow ^1^2A'$  và  $^1A' \rightarrow ^1^2A''$  là phù hợp với điểm bắt đầu ở vị trí 2,19 eV của dãy phổ đầu tiên. Cụ thể, với phiếm hàm B3LYP và phương pháp CASPT2, ADE của bước chuyển  $^1A' \rightarrow ^1^2A'$  có giá trị là 2,14 và 2,38 eV. Trong khi đó, ADE của bước chuyển  $^1A' \rightarrow ^1^2A''$  có giá trị là 2,19 và 2,43 eV. Tóm lại, kết quả tính toán cho thấy dãy phổ đầu tiên bắt đầu tại vị trí 2,19 eV trong phổ quang electron là kết quả của các bước chuyển  $^1A' \rightarrow ^1^2A'$ ,  $^1A' \rightarrow ^1^2A''$ , và  $^1A' \rightarrow ^2^2A'$  thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-0}$ .

Các dãy phổ thứ hai và thứ ba tại các vị trí 3,00 và 3,74 eV được cho là kết quả của các quá trình tách electron

từ trạng thái  $^1A'$  của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ . Trong các bước chuyển  $^1A' \rightarrow ^3^2A'$  và  $^1A' \rightarrow ^2^2A''$ , một electron được tách ra khỏi các MO 25a' và 11a'. Năng lượng tách electron VDE của hai bước chuyển này là 3,03 và 3,44 eV khi tính bằng phương pháp CASPT2. Các giá trị VDE tính được cho bước chuyển này là phù hợp với vị trí của dãy phổ thứ hai ở 3,00 eV. Mặt khác, dãy phổ thứ ba tại vị trí 3,74 eV được gán cho bước chuyển  $^1A' \rightarrow ^4^2A'$  trong đó một electron được tách ra khỏi MO 24a'. VDE của bước chuyển này được tính bằng phương pháp CASPT2 là 3,85 eV. Tóm lại, dãy phổ thứ hai trong phổ quang electron của cluster  $\text{ScSi}_4^-$  là kết quả của các bước chuyển  $^1A' \rightarrow ^3^2A'$  và  $^1A' \rightarrow ^2^2A''$ , trong khi dãy phổ thứ ba được gán cho bước chuyển  $^1A' \rightarrow ^4^2A'$  thuộc các đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-0}$ .

Dãy phổ có cường độ thấp trong vùng từ 1,50 đến 2,00 eV của phổ quang electron được giải thích bằng sự tách electron ra khỏi đồng phân không bền dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$  và dạng phẳng  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ . Kết quả năng lượng tương đối tính bằng phiếm hàm B3LYP và phương pháp CASPT2 được trình bày trong bảng 1 cho thấy các đồng phân này kém bền so với đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ . Cụ thể, các trạng thái  $^3B_1$ ,  $^1A_1$ ,  $^3B_2$  của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$  kém bền hơn trạng thái cơ bản  $^1A'$  của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$  0,34, 0,36, 0,57 eV khi tính bằng phiếm hàm B3LYP và 0,39, 0,30, 0,70 eV khi tính bằng phương pháp CASPT2. Cũng theo phiếm hàm B3LYP và phương



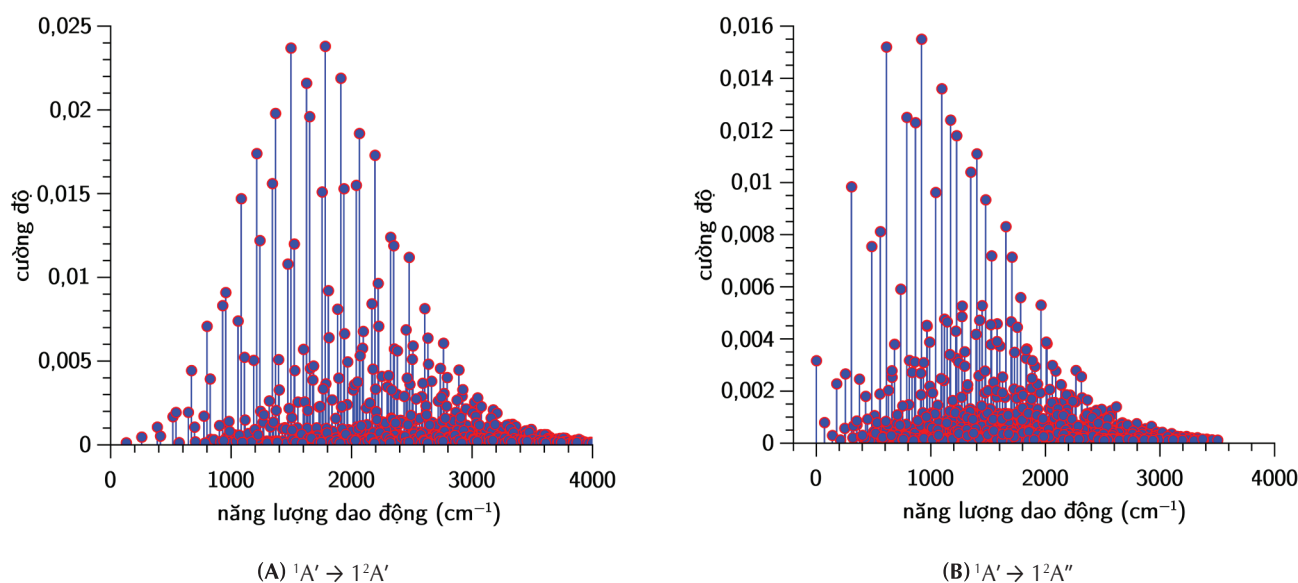
Hình 3. Phổ quang electron được đo với tia laser có năng lượng 266 nm và các quá trình tách electron ra khỏi các đồng phân của cluster  $\text{ScSi}_4^-$ .

pháp CASPT2, trạng thái  $^1A'$  của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(Si_4)Sc^-$  kém bền hơn trạng thái cơ bản  $^1A'$  của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(Si_4)Sc^-$  là 0,49 và 0,75 eV.

Đối với đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^4-(Si_4)Sc^-$ , trạng thái  $^3B_1$  và  $^1A_1$  gần như suy biến. Hai trạng thái này có thể là trạng thái ban đầu cho quá trình tách electron. Theo kết quả trình bày trong bảng 3, nếu tách một electron ra khỏi MO  $18a_1$  của trạng thái  $^3B_1$  sẽ tạo ra trạng thái  $^2B_1$ . Năng lượng tách electron ADE của quá trình này là 1,74 eV khi tính bằng phương pháp CASPT2. Mặt khác, quá trình tách một electron từ các MO  $9b_1$  và  $10b_2$  của trạng thái  $^1A_1$  sẽ tạo ra các trạng thái  $^2B_1$  và  $^2B_2$ . Năng lượng tách electron ADE của hai quá trình này lần lượt có giá trị là 1,83 và 2,19 eV khi tính bằng phương pháp CASPT2. Kết quả tính bằng phiếm hàm B3LYP cho thấy, ADE của các bước chuyển  $^3B_1 \rightarrow ^2B_1$ ,  $^1A_1 \rightarrow ^2B_1$ , và  $^1A_1 \rightarrow ^2B_2$  thuộc

đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^4-(Si_4)Sc^{-/0}$  có giá trị là 1,69, 1,67 và 1,92 eV. Ngoài ra, ADE của bước chuyển  $^1A' \rightarrow ^2A'$  thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(Si_4)Sc^{-/0}$  có giá trị là 2,05 và 1,88 eV khi tính bằng phương pháp CASPT2 và phiếm hàm B3LYP. Nhìn chung, các giá trị ADE tính được cho các quá trình tách electron của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^4-(Si_4)Sc^-$  và đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(Si_4)Sc^-$  phù hợp với vị trí của dãy phổ thứ nhất trong vùng từ 1,50 đến 2,00 eV của phổ quang electron. Tuy nhiên, đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^4-(Si_4)Sc^-$  kém bền hơn so với đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(Si_4)Sc^-$  nhưng bền hơn so với các đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(Si_4)Sc^-$ . Do đó, dãy phổ có cường độ thấp trong vùng từ 1,50 đến 2,00 eV của phổ quang electron chủ yếu là kết quả của các bước chuyển  $^3B_1 \rightarrow ^2B_1$ ,  $^1A_1 \rightarrow ^2B_1$  và  $^1A_1 \rightarrow ^2B_2$  thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^4-(Si_4)Sc^{-/0}$ .

Trong phổ quang electron của cluster  $ScSi_4^-$ , dãy phổ đầu tiên tại vị trí 2,57 eV là dãy phổ rộng và đã được giải thích do sự chồng chéo của các bước chuyển  $^1A' \rightarrow ^1^2A'$ ,  $^1A' \rightarrow ^1^2A''$  và  $^1A' \rightarrow ^2^2A'$  của đồng phân hình lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(Si_4)Sc^{-/0}$  dựa trên năng lượng tách electron ADE và VDE. Mặt khác, độ rộng của dãy phổ này còn là kết quả của các chuỗi dao động. Kết quả mô phỏng các hệ số Franck-Condon cho các bước chuyển  $^1A' \rightarrow ^1^2A'$  và  $^1A' \rightarrow ^1^2A''$  như trình bày trong hình 4A và 4B cho thấy các bước chuyển này đều có các chuỗi dao động. Các chuỗi dao động này là kết quả của việc thay đổi cấu trúc hình học trong hai bước chuyển này. Như trình bày trong bảng 2, các thông số cấu trúc hình học của trạng thái  $^1A'$  khác biệt rất nhiều so với các trạng thái  $^1^2A'$  và  $^1^2A''$ . Trong bước chuyển  $^1A' \rightarrow ^1^2A'$ , độ dài các liên kết Sc-Si ( $R_1$ ,  $R_2$ ) thay đổi từ 2,538 Å đến 2,488 và 2,591 Å. Độ dài liên kết Si-Si ( $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ) thay đổi từ 2,599 và 2,375 Å đến



Hình 4. Mô phỏng hệ số Franck-Condon cho các bước chuyển  $^1A' \rightarrow ^1^2A'$  (A) và  $^1A' \rightarrow ^1^2A''$  (B) của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(Si_4)Sc^{-/0}$ .

2,447, 2,735, 2,607 và 2,347 Å. Độ dài các liên kết S-Si và Si-Si ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  và  $R_7$ ) của trạng thái  $1^2A''$  có giá trị tương ứng là 2,635, 2,518, 2,611, 2,402, 2,325 và 2,460 Å. Những giá trị độ dài liên kết ở đây cho thấy có sự khác biệt rất lớn về cấu trúc hình học giữa trạng thái  $1A'$  và các trạng thái  $1^2A'$  và  $1^2A''$ . Đây chính là nguyên nhân làm cho các chuỗi dao động xuất hiện dày đặc trong quá trình mô phỏng các hệ số Franck-Condon cho các bước chuyển từ trạng thái  $1A'$  đến các trạng thái  $1^2A'$  và  $1^2A''$ .

## Kết luận

Cấu trúc hình học và cấu trúc electron của cluster  $ScSi_4^{-0}$  đã được nghiên cứu bằng phương pháp B3LYP và phương pháp CASSCF/CASPT2. Kết quả tính cho thấy trạng thái electron cơ bản của cluster anion được xác định là  $1A'$  ( $1A_1$ ) thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(Si_4)Sc^-$ . Trạng thái cơ bản của cluster trung hòa điện là  $2B_1$  thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^4-(Si_4)Sc$ .

Phổ quang electron của cluster  $ScSi_4^-$  được giải thích bằng các quá trình tách electron ra khỏi trạng thái  $1A'$  của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(Si_4)Sc^-$ . Cụ thể, dãy phổ tại vị trí 2,57 eV ứng với các bước chuyển  $1A' \rightarrow 1^2A'$ ,  $1A' \rightarrow 1^2A''$  và  $1A' \rightarrow 2^2A'$ . Dãy phổ tại vị trí 3,00 eV là kết quả của các bước chuyển  $1A' \rightarrow 3^2A'$  và  $1A' \rightarrow 2^2A''$ . Dãy phổ tại vị trí 3,74 eV là kết quả của bước chuyển  $1A' \rightarrow 4^2A'$ . Dãy phổ có cường độ thấp trong vùng từ 1,50 đến 2,00 eV của phổ quang electron chủ yếu là kết quả của các bước chuyển  $3B_1 \rightarrow 2B_1$ ,  $1A_1 \rightarrow 2B_1$  và  $1A_1 \rightarrow 2B_2$  thuộc đồng phân

dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^4-(Si_4)Sc^{-0}$ . Ngoài ra, quá trình mô phỏng hệ số Franck-Condon cho thấy các chuỗi dao động của các bước chuyển  $1A' \rightarrow 1^2A'$  và  $1A' \rightarrow 1^2A''$  thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác  $\eta^3-(Si_4)Sc^{-0}$  là phù hợp với hình dạng của dãy đầu tiên trong phổ quang electron của cluster  $ScSi_4^-$ .

## LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển KH&CN Quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 104.06-2016.16. Nhóm nghiên cứu xin trân trọng cảm ơn.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K.M. Ho, A.A. Shvartsburg, B. Pan, Z.Y. Lu, C.Z. Wang, J.G. Wacker, J.L. Fye, M.F. Jarrold (1998), "Structures of medium-sized silicon clusters", *Nature*, **392**(6676), pp.582-585.
- [2] N. Megouda, Y. Cofinier, S. Szunerits, T. Hadjersi, O. ElKechai, R. Boukherroub (2011), "Photocatalytic activity of silicon nanowires under UV and visible light irradiation", *Chemical Communications*, **47**(3), pp.991-993.
- [3] M.T. Nguyen, B. Kiran (2017), *Clusters: Structure, Bonding and Reactivity*, Vol.23, Springer.
- [4] Q.T. Tran, V.T. 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**(21), p.214305.
- [5] V. Kumar, Y. Kawazoe (2001), "Metal-encapsulated fullerene-like and cubic caged clusters of silicon", *Physical Review Letters*, **87**(4), p.045503.
- [6] N. Uchida, T. Miyazaki, T. Kanayama (2006), "Stabilization mechanism of  $Si_{12}$  cage clusters by encapsulation of a transition-metal atom: A density-functional theory study", *Physical Review B*, **74**(20), p.205427.
- [7] V.T. Ngan, E. Janssens, P. Claes, J.T. Lyon, A. Fielicke, M.T. Nguyen, P. Lievens (2012), "High magnetic moments in manganese-doped silicon clusters",

*Chemistry A European Journal*, **18**(49), pp.15788-15793.

[8] B.F. McVey, J. Butkus, J.E. Halpert, J.M. Hodgkiss, R.D. Tilley (2015), "Solution synthesis and optical properties of transition-metal-doped silicon nanocrystals", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **6**(9), pp.1573-1576.

[9] H.G. Xu, M.M. Wu, Z.G. Zhang, Q. Sun, W.J. Zheng (2011), "Structural and bonding properties of  $ScSi_n^-$  ( $n = 2 \sim 6$ ) clusters: photoelectron spectroscopy and density functional calculations", *Chinese Physics B*, **20**(4), p.043102.

[10] N.J. DeYonker, T.G. Williams, A.E. Imel, T.R. Cundari, A.K. Wilson (2009), "Accurate thermochemistry for transition metal complexes from first-principles calculations", *The Journal of Chemical Physics*, **131**(2), p.024106.

[11] N.J. Mayhall, K. Raghavachari, P.C. Redfern, L.A. Curtiss (2009), "Investigation of Gaussian4 theory for transition metal thermochemistry", *The Journal of Physical Chemistry A*, **113**(17), pp.5170-5175.

[12] C. Xiao, A. Abraham, R. Quinn, F. Hagelberg, W.A. Lester (2002), "Comparative study on the interaction of scandium and copper atoms with small silicon clusters", *The Journal of Physical Chemistry A*, **106**(46), pp.11380-11393.

[13] J. Lu, J. Yang, Y. Kang, H. Ning (2014), "Probing the electronic structures and properties of neutral and anionic  $ScSi_n^{(0,-1)}$  ( $n=1-6$ ) clusters using ccCA-TM and G4 theory", *Journal of Molecular Modeling*, **20**(2), p.2114.

[14] 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", *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**(47), pp.13956-13964.

[15] 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", *Journal of Chemical Theory and Computation*, **7**(2), pp.310-319.

[16] F. Weigend, R. Ahlrichs (2005), "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **7**(18), pp.3297-3305.

[17] H.G. Xu, Z.G. Zhang, Y. Feng, W. Zheng (2010), "Photoelectron spectroscopy

and density-functional study of  $\text{Sc}_2\text{Si}_n^-$  ( $n = 2-6$ ) clusters", *Chemical Physics Letters*, **498**(1), pp.22-26.

[18] M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J.J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus, W.A. de Jong (2010), "NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations", *Computer Physics Communications*, **181**(9), pp.1477-1489.

[19] R. Borrelli, A. Peluso (2003), "Dynamics of radiationless transitions in large molecular systems: A Franck-Condon-based method accounting for displacements and rotations of all the normal coordinates", *The Journal of Chemical Physics*, **119**(16), pp.8437-8448.

[20] 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.A. 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", *Journal of Computational Chemistry*, **37**(5), pp.506-541.

[21] 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", *The Journal of Chemical Physics*, **123**(6), p.064107.

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

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

[24] M. Reiher, A. Wolf (2004), "Exact decoupling of the Dirac Hamiltonian. I. General theory", *The Journal of Chemical Physics*, **121**(5), pp.2037-2047.

[25] M. Reiher, A. 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**(22), pp.10945-10956.

[26] V.T. Tran, Q.T. Tran (2016), "Geometrical and electronic structures of  $\text{MnS}_3^{-0}$  clusters from computational chemistry and photoelectron spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry A*, **120**(20), pp.3670-3676.

[27] V.T. Tran, Q.T. Tran (2016), "Quantum chemical study of the low-lying electronic states of  $\text{VSi}_3^{-0}$  clusters and interpretation of the anion photoelectron spectrum", *The Journal of Physical Chemistry A*, **120**(29), pp.5950-5957.