

NGHIÊN CỨU SO SÁNH CẤU TRÚC, ĐỘ BỀN CỦA CLUSTER SILIC PHA TẠP Si_nM (M là Sc, Y; $n = 1-10$) BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC LƯỢNG TỬ

Nguyễn Quốc Cường, Nguyễn Duy Phi, Vũ Thị Ngân, Nguyễn Phi Hùng, Nguyễn Tiến Trung*

Khoa Hóa học, Phòng Thí nghiệm Hóa học tính toán và Mô phỏng - Trường Đại học Quy Nhơn

Đến Toà soạn 28-4-2015; Chấp nhận đăng 17-02-2016

Abstract

Geometrical structures and stabilities of the doped Si_nM ($M = Sc, Y; n = 1-10$) clusters were thoroughly investigated using density functional theory. The geometrical optimizations and harmonic frequency calculations were performed at the B3P86/DGDZVP level of theory. We found that the doped clusters Si_nSc, Si_nY are less symmetrical than the pure Si_{n+1} clusters. The ground states of Si_nM with $n = 2-10$ favor the low-spin state (doublet). Analysis of the growth mechanism found that the substitution rule is strictly obeyed as $n \leq 6$ while it is not true for the rest. As $n > 6$, the two dopants modified the structures of silicon clusters in various ways leading to many low-lying isomers. The metal atoms can be substituted to either a pentagonal bipyramidal structure or a trigonal prism or even formed a new structure. Analysis of energetic parameters including average binding energy, fragmentation energy, second-order difference of energy, HOMO-LUMO gap indicates that the stability of doped clusters are in general lower than the corresponding pure Si clusters.

Keywords. Sc-doped Si cluster, Y-doped Si cluster, B3P86, stability of cluster.

1. GIỚI THIỆU

Cluster nguyên tử được hiểu là tập hợp một đến vài ngàn nguyên tử kết hợp với nhau một cách có trật tự tạo thành những cấu trúc hình học xác định. Một cluster điển hình và có nhiều ứng dụng là fullerene C_{60} tạo thành bởi sự kết hợp của 60 nguyên tử cacbon dưới hình dạng quả bóng đá. Việc nghiên cứu cấu trúc và độ bền của cluster giúp phát hiện ra các tính chất mới, độc đáo của vật liệu và có thể đưa chúng vào ứng dụng rộng rãi trong đời sống. Do vậy hướng nghiên cứu này đang thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trên thế giới.

Silic được biết đến là vật liệu hàng đầu trong ngành công nghiệp bán dẫn. Trong những thập kỉ qua, cluster silic tinh khiết Si_n đã được nghiên cứu khá chi tiết đối với $n \leq 10$ và gần đây đã mở rộng với kích thước lớn hơn $n = 11-20$. Một số nhà khoa học cũng phát hiện ra rằng việc pha tạp nguyên tố khác vào cluster silic làm cho cấu trúc và độ bền của nó có thể thay đổi [1]. Để tìm ra những cluster mới với những tính chất đặc biệt, chúng ta phải hiểu về sự hình thành và phát triển cấu trúc của các cluster pha tạp đó. Hướng nghiên cứu về cluster silic pha tạp đã thu hút được sự quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết trên thế giới, ví dụ như Si_nCr [2],

Si_nFe [3], Si_nCu^+ and Si_nV^+ [4], Si_nMn^+ [5], Si_nCr [6] ... Theo hiểu biết của chúng tôi, ngoài một số ít nghiên cứu có liên quan đến cluster silic pha tạp Sc và Y có kích thước nhỏ ($n \leq 6$) [7, 8], chưa có nghiên cứu nào về những cluster này với kích thước lớn hơn được công bố. Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu so sánh cấu trúc và độ bền của các cluster pha tạp Si_nM ($M = Sc, Y; n = 1-10$) bằng phương pháp tính hóa học lượng tử.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Để nghiên cứu các cluster pha tạp Si_nSc, Si_nY ($n = 1-10$), chúng tôi sử dụng phần mềm tính hóa học lượng tử Gaussian 03 (phiên bản E.01) [9] với phương pháp phiếm hàm mật độ hỗn hợp B3P86 và bộ hàm cơ sở hóa trị tách đôi kiểu Gauss có bổ sung thêm hàm phân cực DGDZVP để thực hiện các phép tối ưu hóa và tính tần số dao động điều hòa. Kết quả thu được gồm các cấu trúc đồng phân của cluster, tần số dao động điều hòa của chúng.

Để đánh giá sự phù hợp của mức lý thuyết cho hệ nghiên cứu, các số liệu thu được khi tối ưu các dime $Si_2, SiY, SiSc$ tại mức lý thuyết B3P86/DGDZVP được so sánh với thực nghiệm cũng như với phương pháp khác đã được sử dụng. Đối với dime Si_2 , độ dài

liên kết $r = 2,27 \text{ \AA}$; tần số dao động $\omega_e = 495,53 \text{ cm}^{-1}$; năng lượng liên kết $E_b = 3,17 \text{ eV}$ xấp xỉ với các giá trị thu được từ thực nghiệm ($r = 2,25 \text{ \AA}$; $\omega_e = 509 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ và $E_b = 3,21 \text{ eV}$ [8]). Đime SiY có $E_b = 2,24 \text{ eV}$ cũng khá phù hợp với thực nghiệm $E_b = 2,63 \pm 0,18 \text{ eV}$. Cluster SiSc có $r = 2,50 \text{ \AA}$; $E_b = 2,22 \text{ eV}$ khá gần với phương pháp B3LYP/6-311+G(d) đã được công bố trước đó $r = 2,520 \text{ \AA}$ và $E_b = 1,925 \text{ eV}$ [8]. Như vậy, phương pháp B3P86 với bộ hàm cơ sở DGDZVP có thể được xem là mức lý thuyết tin cậy và phù hợp với hệ nghiên cứu.

Cấu trúc đồng phân ban đầu của cluster pha tạp Si_nM được xây dựng bằng cách thay thế một nguyên tử Si trong cluster Si_{n+1} hoặc cộng thêm một nguyên tử từ pha tạp vào cấu trúc của cluster Si_n tinh khiết đã được chỉ ra từ những nghiên cứu trước đây [10, 11].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

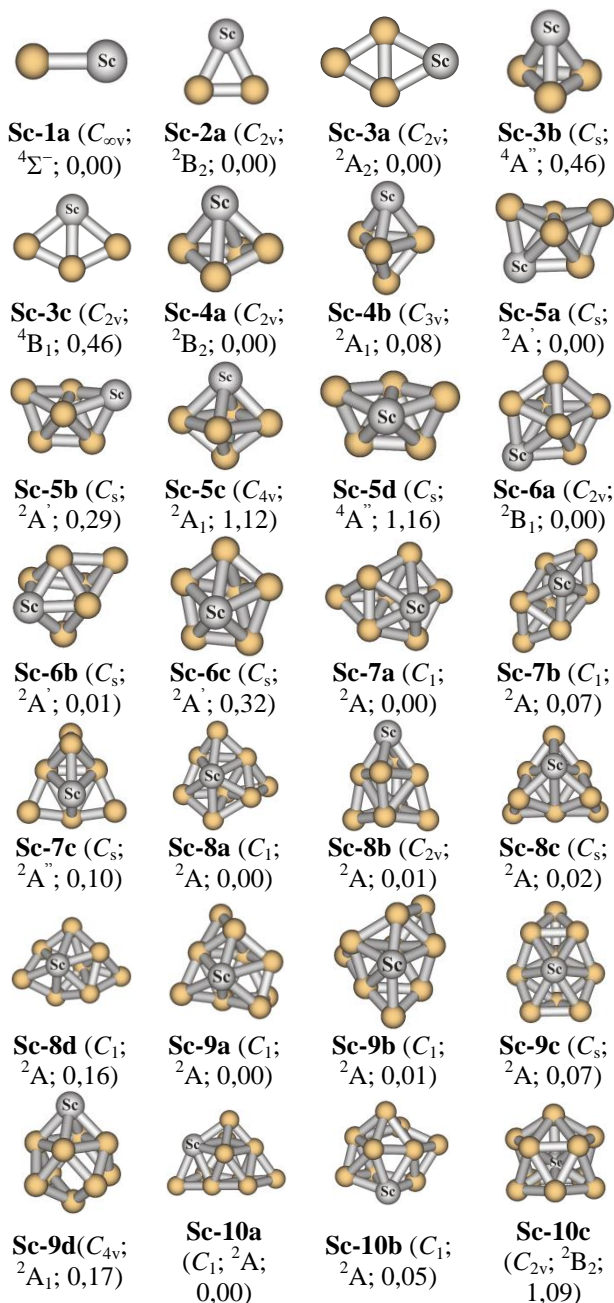
3.1. So sánh đồng phân bền của cluster Si_nSc và Si_nY ($n = 1-10$)

Sau khi tối ưu hóa hình học của các cấu trúc đồng phân khác nhau và tính tần số dao động điều hòa để khẳng định chúng là các cực tiểu cục bộ trên bề mặt thế năng, chúng tôi tính năng lượng tương đối của các đồng phân so với đồng phân có năng lượng thấp nhất và sắp xếp các đồng phân theo thứ tự năng lượng tương đối tăng dần (ứng với độ bền giảm dần). Hình 1 và hình 2 liệt kê một số đồng phân có năng lượng thấp nhất của các cluster Si_nSc , Si_nY ($n = 1-10$) tương ứng. Với mỗi cluster Si_nM , các đồng phân được kí hiệu là **M-na**, **M-nb**, **M-nc**,... theo độ bền giảm dần, trong đó đồng phân **M-na** là đồng phân bền nhất (là cực tiểu toàn phần trên bề mặt thế năng). Nhóm điểm đối xứng, trạng thái electron và năng lượng tương đối (theo eV) của mỗi đồng phân cũng được chỉ ra bên cạnh kí hiệu đồng phân. Cấu trúc của cluster Si nguyên chất lấy từ các tài liệu tham khảo [10, 11] được chỉ ra trong hình 3 để thuận lợi cho việc so sánh với cluster pha tạp.

Trường hợp $n = 1-6$:

SiM là những đime có đối xứng $C_{\infty v}$ và bền nhất ở trạng thái quartet $^4\Sigma^-$. Si_2M đều có trạng thái cơ bản là 2B_2 với cấu trúc tam giác cân. Cấu trúc này hình thành bằng cách thay thế nguyên tử Si trung tâm của tam giác cân Si_3 bằng nguyên tử Sc. Đối với Si_3M chúng tôi thu được 3 cấu trúc bền cho cả hai cluster pha tạp, trong đó các cấu trúc dạng thoi phẳng **M-3a** và **M-3c** có được bằng cách thay thế nguyên tử Sc vào các vị trí của hình thoi Si_4 .

Cấu trúc **M-3b** tạo thành bằng cách cộng nguyên tử Sc lên mặt tam giác Si_3 kém bền hơn. Đặc biệt với Si_4M , chúng tôi tìm được 2 đồng phân có năng

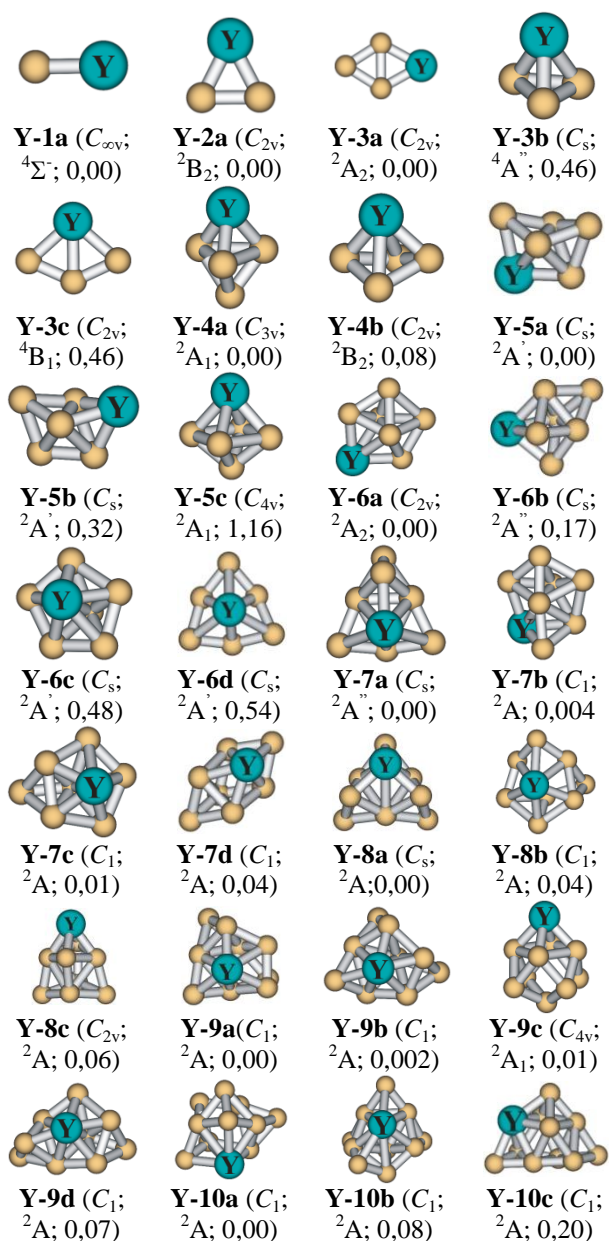


Hình 1: Một số đồng phân bền nhất của Si_nSc ($n = 1-10$)

lượng rất gần nhau được tạo thành bằng cách thay thế vị trí mặt ngang (horizontal) và mặt thẳng đứng (vertical) của lưỡng tháp tam giác Si_5 bởi Sc tạo thành các cấu trúc C_{2v} và C_{3v} tương ứng. Sự khác nhau về năng lượng của 2 đồng phân đó đối với Si_4Sc và Si_4Y chỉ có 0,08 eV nên chúng đều được xem là các cấu trúc bền nhất. Chúng tôi tìm được 4 đồng phân có năng lượng thấp cho Si_5Sc và 3 đồng phân cho Si_5Y . Tất cả các đồng phân đều được hình thành nhờ sự thay thế nguyên tử pha tạp vào cấu trúc bát diện của Si_6 . Sự tồn tại nhiều cấu trúc đồng phân tương tự nhau chứng tỏ tính linh động (fluxionality) của cấu trúc Si_6 vẫn được giữ lại trong các cluster

pha tạp này. Đồng phân bền nhất của Si_6M (**M-6a**) được xây dựng bằng cách thay thế 1 nguyên tử Si trong cấu trúc lưỡng tháp ngũ giác của cluster Si_7 (D_{5h}) bằng nguyên tử Sc. Ngoài ra, cấu trúc **M-6b** với dạng bát diện cũng có năng lượng khá thấp, **Sc-6b** chỉ cao hơn **Sc-6a** với 0,01 eV, còn **Y-6b** cao hơn **Y-6a** với 0,17 eV.

Như vậy, đối với $n \leq 6$, tính toán của chúng tôi khẳng định cấu trúc bền nhất của Si_nSc và Si_nY tương tự nhau như đã được công bố trong các nghiên cứu trước đây [7, 8]. Đặc biệt, chúng tôi đã phân tích quy luật hình thành cấu trúc của chúng và thấy rằng Sc và Y ưu tiên thay thế vào một vị trí trong cluster Si nguyên chất. Nhiều đồng phân mới được tìm ra để chứng minh quy luật đó.



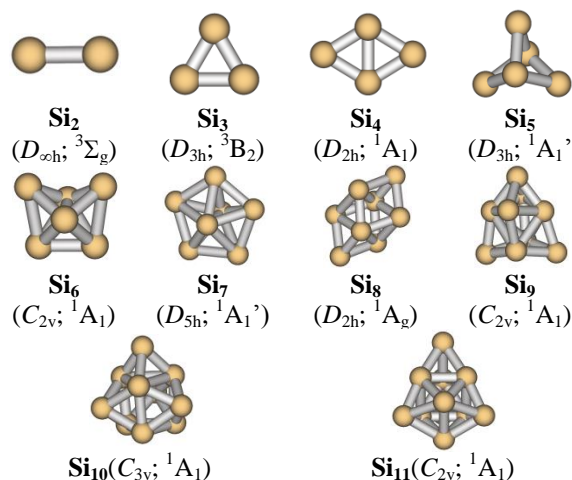
Hình 2: Một số đồng phân bền nhất của Si_nY ($n = 1-10$)

Trường hợp $n = 7-10$:

Đối với những cluster có nhiều nguyên tử, rất nhiều đồng phân được tìm thấy trên bề mặt thế năng, vì thế chúng tôi chỉ chọn ra một số đồng phân có năng lượng thấp để thảo luận.

Chúng tôi tìm được 3 đồng phân năng lượng thấp cho Si_7Sc và 4 đồng phân cho Si_7Y . Các đồng phân này được hình thành bằng cách thay thế Sc vào một vị trí của Si_8 tạo thành cấu trúc có dạng bát diện (như **Sc-7b**, **Y-7d**), hoặc giữ dạng lưỡng tháp ngũ giác của Si_7 và nguyên tử pha tạp thay thế vào một vị trí của lưỡng tháp đó (như **Sc-7a**, **Y-7b**, **Y-7c**) hoặc xây dựng cấu trúc mới như **Sc-7c**, **Y-7a**. Đáng chú ý là các đồng phân của Si_7M có năng lượng rất gần nhau, sự khác nhau về năng lượng của chúng nhỏ hơn 0,04 eV, vì thế chúng rất có thể được tìm thấy đồng thời trong thí nghiệm tạo cluster từ chùm tia nguyên tử.

Đối với Si_8M , số đồng phân có năng lượng thấp được tìm thấy cho Si_8Sc và Si_8Y tương ứng là 4 và 3. Đồng phân có năng lượng thấp nhất của Si_8Sc (**Sc-8a**) có dạng lưỡng tháp ngũ giác với Sc ở một đỉnh của lưỡng tháp, của Si_8Y (**Y-8a**) có dạng bát diện với Y ở đỉnh. Đồng phân được tạo thành từ sự thay thế nguyên tử Sc vào cấu trúc C_{2v} của Si_9 đều bền đối với cả hai cluster: **Sc-8b** có năng lượng tương đối 0,01 eV, còn **Y-8c** kém bền hơn đồng phân bền nhất 0,06 eV.



Hình 3: Cấu trúc bền nhất của Si_{n+1} ($n = 1-10$) [10, 11]

Cluster Si_9M của hai chất pha tạp này cũng có các đồng phân tương tự nhau và độ bền của các đồng phân tương đối gần nhau. Dạng trụ tam giác đã trở nên bền nhất trong các cấu trúc **Sc-9a**, **Y-9a**. Ở kích thước này, dạng lưỡng tháp ngũ giác vẫn chiếm ưu thế trong các cấu trúc bền của cluster pha tạp (như **Sc-9b**, **Sc-9c**, **Y-9b**, **Y-9d**). Cấu trúc mới trụ tứ giác lệch có đối xứng cao C_{4v} cũng tương đối bền (**Sc-9d**, **Y-9c**). Độ bền của 3 đồng phân thấp nhất của Si_9Sc

chỉ khác nhau 0,07 eV nên chúng đều được coi là đồng phân bền nhất hay cùng tồn tại. Tương tự với 4 đồng phân của Si_9Y .

Cluster $Si_{10}Sc$ và $Si_{10}Y$ đều có 2 đồng phân có năng lượng khá gần nhau (khác nhau $< 0,1$ eV). Mặc dù đều có dạng trụ tam giác nhưng cấu trúc của chúng không giống nhau. Chẳng hạn, cấu trúc bền nhất **Sc-10a** của $Si_{10}Sc$ giống với **Y-10c** (năng lượng tương đối 0,20 eV) của $Si_{10}Y$. Đáng chú ý, khi $n = 10$ thì bắt đầu xuất hiện cấu trúc lồng **Sc-10c** của $Si_{10}Sc$ với năng lượng tương đối là 1,09 eV. Phát hiện này cho thấy cần phải chú ý đến cấu trúc lồng khi nghiên cứu các cluster Si_nSc có kích thước lớn hơn. Tuy nhiên các cấu trúc lồng không bền đối với Si_nY , điều này là do bán kính của Y lớn hơn Sc nên nguyên tử Y chưa thể bền trong lồng Si_{10} .

Như vậy, khi $n > 6$, các cluster Si_nM ($M = Sc$ và Y) có thể tồn tại ở một số đồng phân bền mà năng lượng của chúng chỉ khác nhau chưa đến 0,1 eV. Nguyên tử pha tạp Sc vẫn ưu tiên thay thế vào một vị trí trong các dạng cấu trúc cơ bản của cluster silic như lưỡng tháp ngũ giác của Si_7 hay trụ tam giác của Si_{10} . Ngoài ra, các cấu trúc mới không theo dạng của cluster silic nguyên chất cũng được tìm thấy với năng lượng thấp. Nói cách khác khả năng hình thành cấu trúc cluster khi pha tạp Sc và Y vào silic là rất đa dạng.

3.2. Khảo sát và so sánh độ bền của cluster Si_nSc , Si_nY với Si_{n+1} ($n=1-10$)

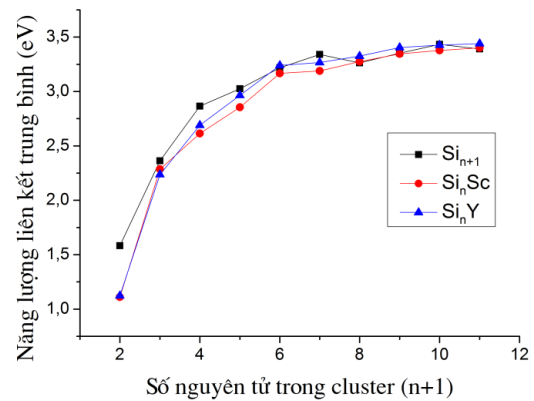
Để khảo sát độ bền của các cluster pha tạp, chúng tôi tính toán một số thông số năng lượng cho đồng phân bền nhất như: năng lượng liên kết trung bình E_b , năng lượng phân li liên kết E_f , biến thiên năng lượng bậc hai Δ^2E và năng lượng vùng cấm ΔE_{H-L} . Đồng phân bền nhất của cluster Si_nM ($M = Sc, Y; n = 1-10$) được ký hiệu **M-na** như trong hình 1 và 2. Các giá trị năng lượng được tính dựa trên năng lượng tổng đã được hiệu chỉnh bởi năng lượng điểm không (zero-point energy, ZPE).

3.2.1. Năng lượng liên kết trung bình

Năng lượng liên kết trung bình (E_b) của cluster Si_{n+1} , Si_nSc và Si_nY được tính theo công thức sau: $E_b = [nE(Si) + E(M) - E(Si_nM)]/(n+1)$. Trong đó $M = Si, Sc, Y$ tương ứng; $E(X)$ là năng lượng tổng. Sự phụ thuộc năng lượng liên kết trung bình của các cluster Si_{n+1} , Si_nSc và Si_nY vào kích thước (số nguyên tử) được thể hiện trong đồ thị ở hình 4.

Đồ thị hình 4 cho thấy năng lượng liên kết trung bình của các cluster Si_{n+1} , Si_nSc và Si_nY có cùng số nguyên tử khá gần nhau, chứng tỏ việc pha tạp nguyên tử Sc, Y vào cluster Si_n không làm thay đổi

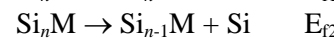
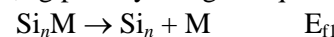
đáng kể độ bền trung bình của chúng. Nói chung năng lượng liên kết trung bình E_b của các cluster đều tăng khi kích thước cluster tăng. Đối với các cluster có số nguyên tử ≤ 7 , việc pha tạp các nguyên tử Sc, Y có phần làm giảm độ bền của cluster pha tạp so với cluster Si_{n+1} nguyên chất, ngoại trừ việc pha tạp nguyên tử Y vào cluster Si_5 làm cho độ bền của cluster Si_5Y gần như không thay đổi so với Si_6 . Khi số nguyên tử trong cluster > 7 , việc pha tạp nguyên tử Sc, Y hầu như không làm thay đổi độ bền trung bình so với cluster nguyên chất Si_{n+1} có cùng số lượng nguyên tử. Điều này có thể có hai lý do, thứ nhất là cấu trúc của Si_nM tương tự cấu trúc của Si_{n+1} , thứ hai là độ âm điện của Sc (1,3) và Y (1,2) không khác nhiều so với Si (1,8) nên không tạo ra sự khác nhau đáng kể trong độ bền liên kết hóa học.



Hình 4: Sự phụ thuộc của năng lượng liên kết trung bình của Si_{n+1} , Si_nSc và Si_nY vào kích thước

3.2.2. Năng lượng phân ly

Để đánh giá khả năng tách nguyên tử Sc, Y hoặc Si ra khỏi cluster Si_nSc , Si_nY và Si_{n+1} , chúng tôi tính năng lượng phân ly trong các quá trình sau:



Năng lượng phân ly cho các quá trình trên được tính theo công thức:

$$E_{f1}(Si_nM) = E(M) + E(Si_n) - E(Si_nM)$$

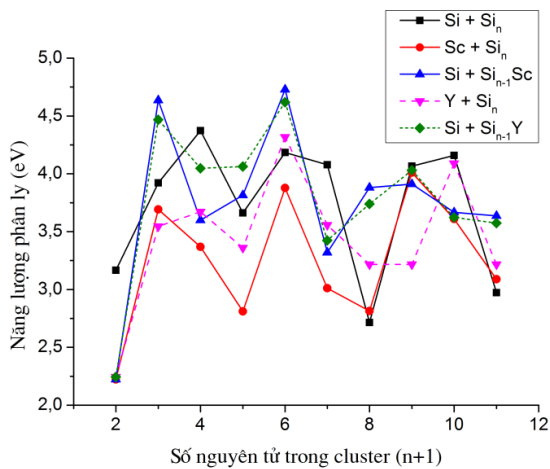
$$E_{f2}(Si_nM) = E(Si) + E(Si_{n-1}M) - E(Si_nM)$$

Trong đó $M = Si, Sc, Y$; $E(X)$ là năng lượng tổng.

Hình 5 cho thấy năng lượng cần thiết để tách nguyên tử pha tạp M ($M = Sc$ hoặc Y) từ cluster Si_nM nói chung nhỏ hơn năng lượng tách một nguyên tử Si từ cluster đó. Điều này cho thấy liên kết Sc-Si nói chung là kém bền hơn so với liên kết giữa các nguyên tử Si. Điều này giải thích nguồn gốc của sự giảm liên kết trung bình khi pha tạp Sc hoặc Y như khảo sát ở trên.

Mặt khác, với cùng giá trị n , $E_{f1}(Si_nSc)$ nhỏ hơn $E_{f1}(Si_nY)$ nên có thể nói việc tách Sc dễ hơn tách Y ra khỏi cluster. Điều đó cho thấy liên kết Si-Y nói

chung kém bền hơn Si-Sc. Kết quả này có thể được lý giải dựa vào tương quan bán kính nguyên tử: sự khác nhau về bán kính nguyên tử giữa Si (1,1 Å) và Sc (1,6 Å) nhỏ hơn giữa Si và Y (1,8 Å).

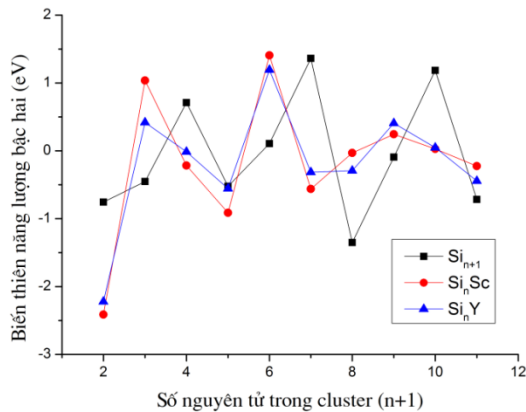


Hình 5: Sự phụ thuộc năng lượng phân ly của Si_{n+1} , Si_nSc và Si_nY vào kích thước

3.2.3. Biến thiên năng lượng bậc hai

Để đánh giá độ bền tương đối của các cluster trong cùng dãy, chúng tôi tính biến thiên năng lượng bậc hai Δ^2E theo công thức:

$$\Delta^2E(n) = E(Si_{n+1}M) + E(Si_{n-1}M) - 2E(Si_nM)$$



Hình 6: Sự phụ thuộc của biến thiên năng lượng bậc hai của Si_{n+1} , Si_nSc và Si_nY vào kích thước

Kết quả của sự phụ thuộc biến thiên năng lượng bậc hai vào kích thước cluster như ở hình 6. Biến thiên năng lượng bậc hai của cluster có giá trị dương cho biết cluster này bền hơn hai cluster bên cạnh và ngược lại.

Biến thiên năng lượng bậc hai của cluster nguyên chất trong hình 6 phù hợp với những nghiên cứu trước đây về độ bền đặc biệt của cluster Si_7 và Si_{10} , cụ thể những cluster tạo ra những đỉnh nhọn trên đồ thị (những điểm hình vuông trong hình).

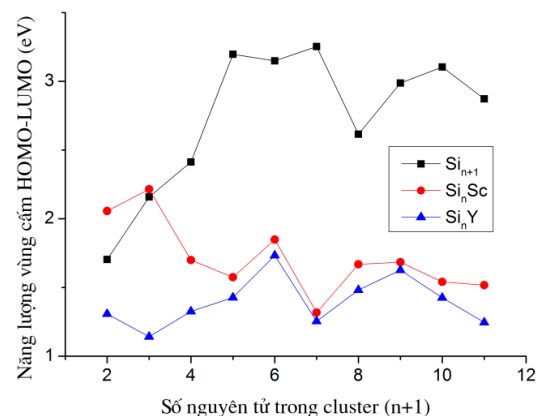
Dựa và đồ thị ta thấy các cluster Si_5Sc , Si_5Y bền hơn so với các cluster cùng loại có kích thước khác. Điều này phù hợp với thông tin thu được ở các mục 3.2.1 và mục 3.2.2. Cụ thể, đối với cluster Si_5Sc , năng lượng tách 1 nguyên tử Si bằng 4,73 eV, lớn nhất trong các cluster Si_nSc , và năng lượng tách nguyên tử Sc cũng khá lớn và bằng 3,88 eV.

3.2.4. Năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO

Các orbital biên của phân tử gồm orbital bị chiếm cao nhất (HOMO) và orbital không bị chiếm thấp nhất (LUMO) là những orbital quyết định khi các phân tử tham gia phản ứng hóa học. Do vậy sự khác nhau về năng lượng giữa chúng, gọi là năng lượng vùng cấm ΔE_{H-L} là một chỉ số để đánh giá khả năng phản ứng. Sự phụ thuộc của giá trị ΔE_{H-L} của các cluster Si_nSc , Si_nY và Si_{n+1} vào kích thước được chỉ ra trong hình 7.

Nhìn chung, năng lượng vùng cấm của cluster pha tạp nhỏ hơn rất nhiều so với cluster Si_{n+1} tương ứng. Điều này cho thấy khi pha tạp nguyên tử Sc, Y vào cluster Si_n đã làm tăng khả năng phản ứng của cluster và mức độ ảnh hưởng của Y lớn hơn so với Sc. Năng lượng vùng cấm giảm đồng nghĩa với tính kim loại tăng. Khi pha tạp một nguyên tử kim loại vào cluster silic làm cho tính kim loại của cluster tăng lên là điều dễ hiểu. Do tính kim loại của Y lớn hơn Sc nên sự pha tạp Y làm giảm năng lượng vùng cấm mạnh hơn sự pha tạp Sc.

Hình 7 cũng cho thấy năng lượng vùng cấm của các cluster Si_5Y (1,73 eV) và Si_5Sc (1,85 eV) lớn hơn so với các cluster khác cùng dãy. Số liệu đó một lần nữa khẳng định độ bền tương đối của các cluster này so với các cluster có kích thước khác.



Hình 7: Sự phụ thuộc của năng lượng vùng cấm ΔE_{H-L} của Si_{n+1} , Si_nSc và Si_nY vào kích thước

4. KẾT LUẬN

- Cluster Si_nSc , Si_nY ($n = 2-10$) ưu tiên tồn tại ở

trạng thái có spin thấp (doublet).

- Khi $n \leq 6$, đồng phân bền nhất của cluster Si_nSc , Si_nY được tạo thành bởi sự thay thế một nguyên tử pha tạp vào cấu trúc của Si_{n+1} .

- Khi $n > 6$, khả năng hình thành cấu trúc cluster khi pha tạp Sc và Y vào silic là rất đa dạng, nguyên tử pha tạp có thể thay thế vào mo-tif lưỡng tháp ngũ giác của Si_7 hay trụ tam giác của Si_{10} hoặc có thể hình thành cấu trúc hoàn toàn mới. Và chúng có thể tồn tại ở một số đồng phân bền mà năng lượng các đồng phân chỉ khác nhau chưa đến 0,1 eV.

- Khi pha tạp Sc và Y vào cluster silic gây nên độ bền cluster giảm, khả năng phản ứng tăng, năng lượng vùng cấm giảm. Những tính chất này mở ra triển vọng cho các nghiên cứu tìm kiếm vật liệu mới tiếp theo.

Lời cảm ơn. Công trình được hoàn thành dưới sự tài trợ của Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), mã số 104.06-2013.06.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Beck S. M. *Study of Silicon Cluster-Metal Atom Compound Formation in a Supersonic Molecular Beam*, J. Chem. Phys., **87**, 4233 (1987).
2. Khanna S. N., Rao B. K., Jena P. *Magic Number in Metallo-Inorganic Clusters: Chromium Encapsulated in Silicon Cages*, Phys. Rev. Lett., **89**, 016803-0168 (2002).
3. Ma L. et al. *Growth Behavior and Magnetic Properties of Si_nFe Clusters*, Phys. Rev. B, **73**, 125439 (2006).
4. Ngan V. T. et al. *Disparate Effects of Cu and V on Structures of Exohedral Transition Metal-Doped Silicon Clusters: A Combined Far-Infrared Spectroscopic and Computational Study*, J. Am. Chem. Soc., **132**, 15589-15602 (2010).
5. Ngan, V. T. et al. *High Magnetic Moments in Manganese-Doped Silicon Clusters*, Chem. Eur. J., **18**, 15788-15793 (2012).
6. Abreu M. B., Reber A. C., Khanna S. N. *Does the 18-Electron Rule Apply to CrSi_{12} ?* J. Phys. Chem. Lett., **5**(20), 3492-3496 (2014).
7. Xiao C. et al. *Comparative Study on the Interaction of Scandium and Copper Atoms with Small Silicon Clusters*, J. Phys. Chem. A, **106**(46), 11380-11393 (2002).
8. Xiao C. et al. *Silicon Clusters Doped with an Yttrium Metal Atom Impurity*, Int. J. Quantum Chem., **96**(4), 416-425 (2004).
9. Frisch, M. J. et al. *Gaussian 03* (Revision E.01), Gaussian, Inc., Wall (2008).
10. Li S. et al. *$\text{Si}_3\text{-Si}_7$ Experimental and Theoretical Infrared Spectra*, Chem. Phys. Lett., **243**, 275-280 (1995).
11. Haertelt, M. et al. *Gas-phase Structures of Neutral Silicon Clusters*, J. Chem. Phys., **136**(6), 064301 (2012).

Liên hệ: **Nguyễn Tiến Trung**

Khoa Hóa học, Phòng Thí nghiệm Hóa học tính toán và Mô phỏng
 Trường Đại học Quy Nhơn
 Số 170, An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định
 E-mail: nguyentientrung@qnu.edu.vn.