

## NGHIÊN CỨU SO SÁNH CẤU TRÚC, ĐỘ BỀN CỦA CLUSTER SILIC PHA TẠP SẮT DẠNG TRUNG HÒA VÀ CATION, $\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+}$ ( $n = 8-12$ ), BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ

Nguyễn Duy Phi, Nguyễn Tiến Trung, Nguyễn Ngọc Trí, Phạm Ngọc Thạch,  
Nguyễn Thị Lan, Vũ Thị Ngân\*

*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 20-12-2015

### Abstract

The geometries and stabilities of neutral and cationic Fe-doped silicon clusters  $\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+}$  ( $n = 8-12$ ) have been investigated by using density functional theory at the B3P86/6-311+G(d) level of theory. The most stable isomers of the neutral  $\text{Si}_n\text{Fe}$  clusters adopt high-symmetrical structure where the Fe atom binds with all of the Si atoms of the cluster. The lowest-lying isomers of the cationic clusters have different structures from the neutral, and adopt lower coordination numbers. For exohedral structures, the neutrals favor low spin states, while the cation clusters favor higher spin states. However, the endohedral structures of both neutral and cation become more stable in the lowest spin state. The endohedral cage structure appeared at  $n = 10$  for neutral and at  $n = 11$  for cationic clusters. The analysis of average binding energy, second order difference of energy and HOMO-LUMO gap for both series of clusters found that the cationic clusters are more stable than the corresponding neutral. The  $\text{Si}_{12}\text{Fe}^{0/+}$  cluster is found to be the most stable cluster in both series.

**Keywords.** Density functional theory, B3P86, Fe-doped silicon cluster, structure, stability.

### 1. GIỚI THIỆU

Từ thời trung cổ, cluster kim loại đã được sử dụng một cách vô thức trong cuộc sống hàng ngày. Tuy nhiên đến những năm 1960, lần đầu tiên cluster của kim loại kiềm được tạo ra trong phòng thí nghiệm và chúng bắt đầu được nghiên cứu rộng rãi từ đó. Đó là những phân tử bao gồm một vài nguyên tử kim loại kiềm ở pha khí [1]. Ngày nay, nhu cầu về sự mini hóa của các thiết bị điện tử đã góp phần thúc đẩy các nghiên cứu về cluster nhỏ. Trong suốt vài thập kỉ qua, các nhà nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm đều công nhận cluster có những tính chất rất đặc biệt so với nguyên tử và vật liệu ở trạng thái tập hợp, và những tính chất đó có thể được lưu giữ khi đưa vào vật liệu. Việc nghiên cứu cấu trúc và tính chất của cluster giúp phát hiện các tính chất độc đáo, khác biệt và khả năng ứng dụng rộng rãi của chúng. Do vậy hướng nghiên cứu này đã và đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu hóa học và vật lý trên thế giới.

Trong khoảng 2 thập kỉ qua, đã có những công bố cả về lý thuyết và thực nghiệm của các cluster chứa 2 nguyên tử nhằm nghiên cứu sự ảnh hưởng của nguyên tử pha tạp (nguyên tử có hàm lượng ít hơn trong cluster) đến độ bền, tính chất so với

cluster chủ (nguyên tử có hàm lượng cao hơn trong cluster). Hiện nay, cluster silic được nghiên cứu rất rộng rãi do những ứng dụng quan trọng của chúng trong vật liệu bán dẫn và quang điện tử. Không những được nghiên cứu ở dạng trung hòa, cluster silic và silic pha tạp còn được nghiên cứu ở các trạng thái điện tích khác [2, 3]. Việc nghiên cứu có hệ thống cấu trúc, cơ chế hình thành và tính chất của cluster ở các trạng thái điện tích khác nhau giúp chúng ta hiểu được ảnh hưởng của điện tích đến cấu trúc và tính chất của chúng. Từ đó góp phần phát hiện, tìm kiếm, đưa ra cơ chế phù hợp cho việc thiết kế những vật liệu mới trong tương lai với mục đích ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác, thiết bị điện tử kích cỡ nano, ....

Trong một nghiên cứu gần đây, Liu và cộng sự đã cho rằng cấu trúc của cluster silic pha tạp sắt có kích thước nhỏ  $\text{Si}_n\text{Fe}$ , với  $n = 1-8$ , ở trạng thái trung hòa và cation rất khác nhau [4]. Một nghiên cứu lý thuyết khác [5] về cấu trúc của cluster  $\text{Si}_n\text{Fe}$  trung hòa ( $n = 2-14$ ) đã khẳng định cấu trúc lồng xuất hiện khi  $n = 10$ . Rất gần đây, nhóm của Khanna đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới độ bền của cluster  $\text{Si}_n\text{Fe}$  ( $n = 6-16$ ) [6]. Tuy nhiên, chúng tôi chưa tìm thấy công trình nào nghiên cứu và so sánh về cấu trúc và độ bền của cluster  $\text{Si}_n\text{Fe}$  ở dạng trung hòa và cation

có kích thước lớn ( $n > 8$ ). Vì vậy trong bài báo này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu so sánh cấu trúc và độ bền của các cluster silic pha tạp bởi sắt có kích thước lớn ở dạng trung hòa và cation  $\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+}$  ( $n = 8-12$ ) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT).

## 2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Trong những năm gần đây, phương pháp DFT thường được sử dụng để dự đoán cấu trúc cũng như độ bền và tính chất electron của cluster, và cho kết quả gần đúng tốt với thực nghiệm [7]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chọn phiếm hàm hỗn hợp B3P86, phương pháp này là sự kết hợp của phiếm hàm trao đổi của Becke (kí hiệu là B) và phiếm hàm tương quan của Perdew đề xuất năm 1986 (kí hiệu là P86) dựa trên sự gần đúng gradient tổng quát, cộng thêm 20% năng lượng trao đổi theo phương pháp Hartree-Fock. Bộ hàm cơ sở 6-311+G(d) - một bộ cơ sở hóa trị tách ba có kết hợp thêm một hàm phân cực d và một hàm khuếch tán - được áp dụng cho cả Si và Fe.

Tất cả các phép tính tối ưu hình học và tần số dao động của phân tử đều được thực hiện ở mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) và dùng phần mềm Gaussian 03 (phiên bản E.01) [8].

Cấu trúc đồng phân ban đầu của cluster pha tạp  $\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+}$  được xây dựng bằng cách thay thế một nguyên tử Si trong cluster  $\text{Si}_{n+1}$  hoặc cộng thêm một nguyên tử pha tạp vào cấu trúc của cluster  $\text{Si}_n$  tinh khiết đã được chỉ ra từ những nghiên cứu trước đây [9]. Những dạng cấu trúc dự đoán cho các cluster pha tạp đã công bố cũng được chúng tôi sử dụng như là những cấu trúc ban đầu trong quá trình tìm kiếm các đồng phân bền của  $\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+}$  với mục đích là tìm kiếm hết các đồng phân có thể có của mỗi cluster.

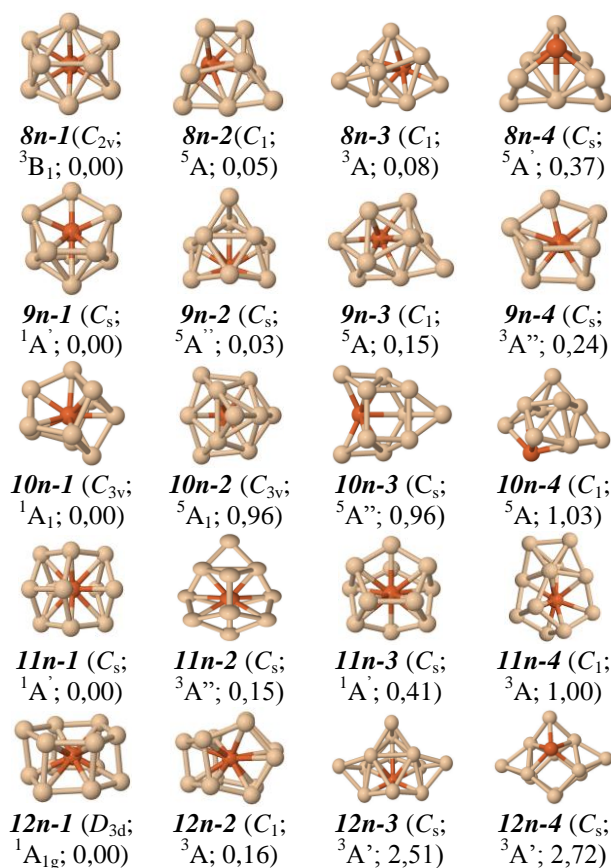
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Thực hiện quá trình tìm kiếm có hệ thống và chi tiết, chúng tôi đã dự đoán rất nhiều đồng phân cho các cluster  $\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+}$  ( $n = 8-12$ ). Chẳng hạn chúng tôi tìm được 31 đồng phân bền cho  $\text{Si}_8\text{Fe}$  và 20 cho  $\text{Si}_8\text{Fe}^+$  với năng lượng khác nhau chỉ 1 eV. Tuy nhiên trong hình 1 và 2 chúng tôi chỉ đưa ra 4 đồng phân có năng lượng thấp nhất đối với mỗi cluster. Các đồng phân của cluster  $\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+}$  được kí hiệu là  $\mathbf{nx-k}$ , trong đó n là số nguyên tử Si,  $n = 8 - 12$ ;  $\mathbf{x} = \mathbf{n}$  (nếu cluster là trung hòa),  $\mathbf{x} = \mathbf{c}$  (nếu cluster là cation); k là số tự nhiên bắt đầu từ 1 đến 4 được sắp xếp theo chiều tăng dần của năng lượng tương đối. Các thông tin khác của đồng phân được chỉ ra trong ngoặc vuông [] gồm nhóm điểm đối xứng, trạng thái electron và năng lượng tương đối tính theo eV. Năng lượng tương đối của các đồng phân được tính từ sự khác nhau của năng lượng tổng (đã được hiệu

chỉnh năng lượng điểm không ZPE) so với đồng phân có năng lượng thấp nhất.

### 3.1. Đồng phân bền của cluster trung hòa $\text{Si}_n\text{Fe}$

Đồng phân có năng lượng thấp nhất  $8n-1$  của  $\text{Si}_8\text{Fe}$  là một cấu trúc lưỡng tháp ngũ giác kép, trong đó nguyên tử Fe là đỉnh chung của cả hai lưỡng tháp. Cấu trúc này có đối xứng  $C_{2v}$  và bền ở trạng thái triplet  $^3B_1$ . Ở trạng thái quintet, cấu trúc đó có năng lượng cao hơn khoảng 0,16 eV. Đồng phân  $8n-2$  và  $8n-3$  cũng có dạng lưỡng tháp ngũ giác với nguyên tử Fe ở đỉnh, 2 nguyên tử Si còn lại ở các vị trí khác nhau xung quanh lưỡng tháp. Hai đồng phân chỉ kém bền hơn  $8n-1$  một trị năng lượng 0,05 hay 0,08 eV tương ứng, nghĩa là cả 3 đồng phân này đều có thể cùng tồn tại. Điều đó cho thấy dạng lưỡng tháp ngũ giác với Fe ở đỉnh là rất bền. Đồng phân  $8n-4$  được hình thành dựa trên cấu trúc bát diện có năng lượng cao hơn hẳn các đồng phân trên. Các đồng phân của  $\text{Si}_8\text{Fe}$  bền ở trạng thái spin triplet hoặc quintet.



Hình 1: Đồng phân bền của cluster trung hòa  $\text{Si}_n\text{Fe}$

Đồng phân bền nhất  $9n-1$  của  $\text{Si}_9\text{Fe}$  cũng dựa trên dạng lưỡng tháp ngũ giác với nguyên tử Fe ở đỉnh, các nguyên tử Si khác phân bố xung quanh

phần không gian còn lại quanh Fe để có đối xứng cao nhất  $C_s$ . Mặc dù cấu trúc này chưa phải là một cấu trúc lồng thực sự, nhưng nó không còn là một cấu trúc hở điển hình với nguyên tử kim loại lộ hoàn toàn ra ngoài. Kết quả này cho phép chúng tôi dự đoán cấu trúc lồng sẽ sớm xuất hiện ở những giá trị  $n$  kế tiếp. Đồng phân **9n-2** ở trạng thái quintet chỉ kém bền hơn đồng phân **9n-1** một trị năng lượng 0,03 eV, chứng tỏ đồng phân spin cao vẫn có năng lượng thấp ở kích thước này.

Như đã dự đoán ở trên, thật vậy cấu trúc bền nhất của cluster  $Si_{10}Fe$  là cấu trúc lồng, có đối xứng cao  $C_{3v}$  và bền ở trạng thái singlet  $^1A'$ . Nguyên tử Fe được bao quanh bởi các nguyên tử Si tạo thành 6 mặt gần phẳng gồm 3 mặt ngũ giác, 3 mặt thoi và 1 mặt tam giác. Các đồng phân còn lại đều có cấu trúc hở với nguyên tử Fe lộ ra trên bề mặt cluster và có năng lượng khá cao (~1 eV) so với đồng phân bền nhất. Như vậy có thể kết luận rằng khi pha tạp Fe vào cluster Si, cấu trúc lồng xuất hiện ở  $n = 10$ .

Cluster  $Si_{11}Fe$  bền nhất có dạng hình lưỡng lăng trụ tứ giác, trong đó mặt tứ giác chung ở giữa gồm 3 nguyên tử Si và nguyên tử Fe. Nguyên tử Fe bị ép vào trong để tạo được cấu trúc lồng. Ba đồng phân còn lại cũng có cấu trúc lồng và có năng lượng tương đối lần lượt là 0,15; 0,41; 1,00 eV.

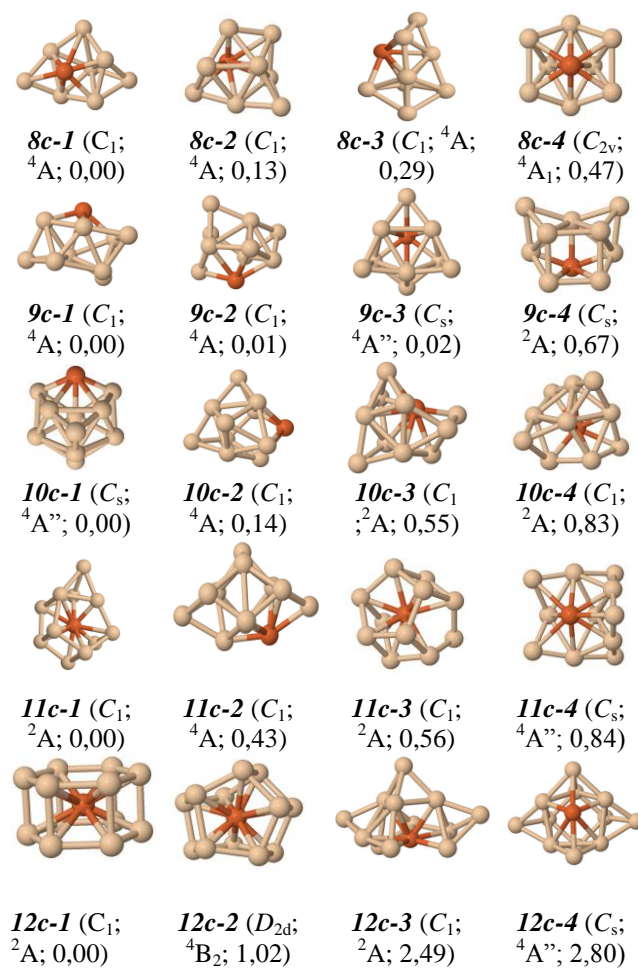
Cấu trúc bền nhất của cluster  $Si_{12}Fe$  có dạng lưỡng trụ lục giác, trong đó nguyên tử Fe nằm ở tâm hình lưỡng trụ, tương tự như cấu trúc đã được công bố trong các nghiên cứu trước đây [5, 10, 11]. Cấu trúc này có đối xứng cao  $D_{3d}$ , trạng thái cơ bản có các electron đều ghép đôi và được dự đoán là cấu trúc có độ bền cao. Một dạng cấu trúc lồng khác của cluster  $Si_{12}Fe$  là **12n-2** ở trạng thái triplet và có năng lượng cao hơn **12n-1** khoảng 0,16 eV. Hai đồng phân **12n-3**, **12n-4** là những cấu trúc hở được hình thành bằng cách thay thế nguyên tử Si bởi Fe ở những vị trí khác nhau trong cấu trúc bền  $Si_{13}$  và có năng lượng cao hơn **12n-1** rất nhiều (> 2,5 eV). Do đó, đối với những cluster có kích thước lớn, cấu trúc lồng với trạng thái spin thấp là xu hướng ưu tiên để hình thành cấu trúc bền nhất.

### 3.2. Đồng phân bền của cluster ion dương $Si_nFe^+$

Giống như dạng trung hòa, các đồng phân bền của cluster  $Si_8Fe^+$  đều có cấu trúc hở. Tuy nhiên đồng phân bền nhất của cluster cation khác với cluster trung hòa. Đồng phân bền nhất **8c-1** của cation  $Si_8Fe^+$  ở trạng thái quartet có dạng tương tự đồng phân **8n-3** của dạng trung hòa. Khi mất 1 electron, đồng phân bền nhất **8n-1** của  $Si_8Fe$  trở thành đồng phân có năng lượng cao của cation (**8c-4**, có năng lượng tương đối 0,47 eV so với **8c-1**). Giống như các đồng phân của dạng trung hòa, các đồng

phần của cation  $Si_8Fe^+$  cũng dựa trên cấu trúc lưỡng tháp ngũ giác và ở trạng thái spin cao (quartet). Số phối trí của Fe trong cation thấp hơn trong cluster trung hòa.

Đối với  $Si_9Fe$ , ba đồng phân **9c-1**, **9c-2** và **9c-3** có cấu trúc hở và ở trạng thái quartet có năng lượng xấp xỉ nhau, chỉ hơn kém nhau 0,01 eV, nên chúng có khả năng cùng tồn tại như là các đồng phân bền nhất. Đồng phân còn lại **9c-4** ở trạng thái spin thấp (doublet), đối xứng thấp  $C_s$  và có năng lượng tương đối khoảng 0,67 eV.



Hình 2: Các cấu trúc bền của cluster  $Si_nFe^+$

Khác với dạng trung hòa  $Si_{10}Fe$ , đồng phân bền nhất của cation  $Si_{10}Fe^+$  có dạng cấu trúc hở ở trạng thái quartet  $^4A''$ . Cấu trúc này cũng được tạo thành dựa trên cấu trúc lưỡng tháp ngũ giác nhưng nguyên tử Fe ở vị trí mặt ngũ giác. Các đồng phân khác cũng có cấu trúc hở và năng lượng tương đối khá cao.

Khác với dạng trung hòa, đến giá trị  $n = 11$ , cấu trúc lồng mới là cấu trúc bền nhất ở dạng cation của cluster silic pha tạp Fe. Hiện tượng cấu trúc lồng của dạng cation xuất hiện sau dạng trung hòa cũng được tìm thấy trong các cluster silic pha tạp Mn, V, Cu, ... [12]. Cấu trúc lồng **11c-1** được hình thành bằng cách

thêm 1 nguyên tử Si phía trên hình lăng trụ ngũ giác với nguyên tử Fe nằm ở tâm hình lăng trụ. Các đồng phân còn lại gồm 1 cấu trúc lồng (**11c-3**), 2 cấu trúc hở (**11c-2**, **11c-4**) có năng lượng tương đối lần lượt là 0,56; 0,43; 0,84 eV.

Đồng phân có năng lượng thấp nhất của cation  $\text{Si}_{12}\text{Fe}^+$  cũng giống cluster trung hòa  $\text{Si}_{12}\text{Fe}$ , nhưng không còn đối xứng cao nữa. Đồng phân lồng **12c-2** kém bền hơn **12c-1** khoảng 1 eV, còn đồng phân dạng hở **12c-3**, **12c-4** kém bền hơn rất nhiều so với đồng phân bền nhất dạng lăng trụ lục giác.

### 3.3. So sánh độ bền của cluster $\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+}$

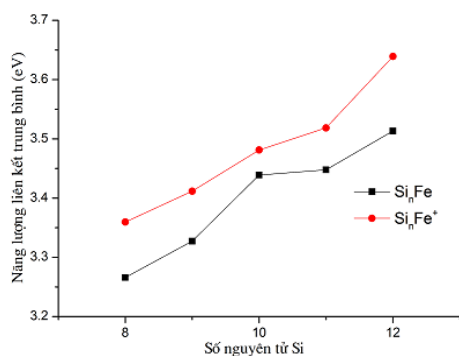
Để khảo sát độ bền của các cluster pha tạp, chúng tôi tính một số thông số năng lượng sau cho đồng phân bền nhất: năng lượng liên kết trung bình  $E_b$ , biến thiên năng lượng bậc hai  $\Delta^2E$  và năng lượng vùng cấm  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ . Đồng phân bền nhất của cluster trung hòa  $\text{Si}_n\text{Fe}$  và cation  $\text{Si}_n\text{Fe}^+$  được biểu diễn ở cột đầu tiên trong các 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).

#### 3.3.1. Năng lượng liên kết trung bình

Năng lượng liên kết trung bình ( $E_b$ ) của cluster  $\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+}$  ( $n = 8 - 12$ ) được tính theo công thức:

$$E_b = [nE(\text{Si}) + E(\text{Fe}^{0/+}) - E(\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+})] / (n+1)$$

Trong đó: E là năng lượng tổng ở trạng thái cơ bản của nguyên tử Si, Fe và cluster  $\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+}$ . Sự phụ thuộc của năng lượng liên kết trung bình vào kích thước cluster được thể hiện trong hình 3.



Hình 3: Sự phụ thuộc năng lượng liên kết trung bình của  $\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+}$  vào kích thước

Kết quả cho thấy, ở cùng kích thước, giá trị năng lượng liên kết trung bình của dạng cation cao hơn dạng trung hòa, chứng tỏ cation  $\text{Si}_n\text{Fe}^+$  có độ bền tương đối cao hơn cluster  $\text{Si}_n\text{Fe}$ . Kết luận này giống với kết luận của Liu và cộng sự [4] khi nghiên cứu cluster pha tạp Fe ở kích thước nhỏ. Vì vậy có

thể kết luận rằng việc mất đi 1 electron làm tăng độ bền của cluster  $\text{Si}_n\text{Fe}$ .

#### 3.3.2. Biến thiên năng lượng bậc hai

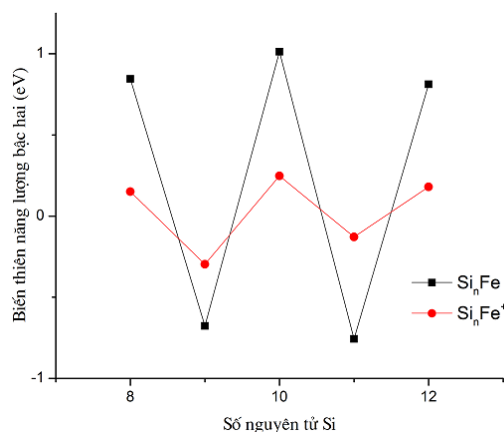
Để đánh giá độ bền tương đối của các cluster trong cùng dãy, chúng tôi tính biến thiên năng lượng bậc hai  $\Delta^2E$  theo công thức:

$$\Delta^2E = E(\text{Si}_{n+1}\text{Fe}^{0/+}) + E(\text{Si}_{n-1}\text{Fe}^{0/+}) - 2E(\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+})$$

Trong đó E là năng lượng tổng của cluster  $\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+}$  bền nhất. Kết quả của sự phụ thuộc biến thiên năng lượng bậc hai vào kích thước cluster như ở hình 4.

Hình 5 cho thấy, ở cả hai dạng cation và trung hòa, giá trị  $\Delta^2E$  dương và đạt cực đại tại những cluster có giá trị n chẵn. Điều này chứng tỏ các cluster  $\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+}$  có giá trị n chẵn bền hơn các cluster có giá trị n lẻ bên cạnh. Kết luận tương tự cũng đã được rút ra đối với những cluster silic pha tạp Fe có kích thước nhỏ [4].

Vì vậy, chúng tôi cho rằng những cluster  $\text{Si}_n\text{Fe}$  ( $n = 8-12$ ) ở cả hai dạng cation và trung hòa bền hơn với những giá trị n chẵn và kém bền hơn khi n có giá trị lẻ.



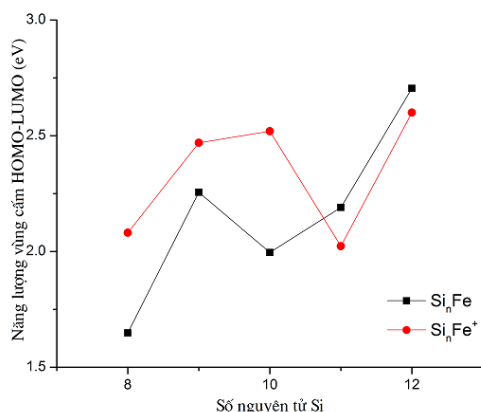
Hình 4: Sự phụ thuộc biến thiên năng lượng bậc hai của  $\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+}$  vào kích thước

#### 3.2.3. Năng lượng vùng cấm

Khoảng cách giữa năng lượng của obitan bị chiếm cao nhất (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) và năng lượng của obitan không bị chiếm thấp nhất (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) được gọi là năng lượng vùng cấm  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  của phân tử. Các obitan biên gồm HOMO và LUMO là những obitan quyết định khi các phân tử tham gia phản ứng hóa học. Do vậy sự khác nhau về năng lượng giữa chúng là một chỉ số để đánh giá khả năng phản ứng.

Sự phụ thuộc của năng lượng vùng cấm  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  của các cluster  $\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+}$  vào kích thước của cluster được chỉ ra trong hình 5.

Đồ thị cho thấy, từ giá trị  $n = 8-10$ , các cluster  $\text{Si}_n\text{Fe}^+$  có năng lượng vùng cấm cao hơn các cluster  $\text{Si}_n\text{Fe}$  tiếp tục chứng tỏ cluster dạng cation bền hơn dạng trung hòa tương ứng. Đáng chú ý, khi  $n = 12$ , cluster  $\text{Si}_{12}\text{Fe}$  có  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  cao khoảng 2,71 eV, chứng tỏ khả năng phản ứng hóa học kém. Kết hợp với những phân tích về năng lượng liên kết trung bình, và biến thiên năng lượng bậc hai, chúng tôi khẳng định rằng cluster  $\text{Si}_{12}\text{Fe}$  là bền nhất đối với cả dạng trung hòa và dạng cation trong các cluster được nghiên cứu.



Hình 5: Sự phụ thuộc năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO của  $\text{Si}_n\text{Fe}^{0/+}$  vào kích thước

#### 4. KẾT LUẬN

1. Đồng phân bền nhất của  $\text{Si}_n\text{Fe}$  có tính đối xứng cao, nguyên tử Fe tạo liên kết với tất cả các nguyên tử Si trong cluster. Còn đồng phân bền nhất của cation  $\text{Si}_n\text{Fe}^+$  có cấu trúc khác với cluster trung hòa và có tính đối xứng thấp, chỉ phối trí với một số nguyên tử Si trong cluster (trừ  $\text{Si}_{12}\text{Fe}^+$ ).

2. Cấu trúc lồng bắt đầu xuất hiện khi  $n = 10$  đối với cluster trung hòa, và  $n = 11$  với cluster cation. Cluster dạng trung hòa ưu tiên spin thấp, còn cluster cation ưu tiên spin cao và với đồng phân bền nhất có cấu trúc hở.

3. Khi cấu trúc lồng được hình thành thì cả dạng trung hòa và cation đều ưu tiên trạng thái spin thấp nhất có thể (singlet đối với dạng trung hòa và doublet đối với cation).

4. Phân tích các thông số năng lượng như năng lượng liên kết trung bình, năng lượng biến thiên bậc hai và năng lượng vùng cấm cho thấy, cluster dạng

cation  $\text{Si}_n\text{Fe}^+$  bền hơn dạng trung hòa  $\text{Si}_n\text{Fe}$  tương ứng. Ngoài ra, ở cả hai dạng trung hòa và cation, cluster có giá trị  $n$  chẵn bền hơn giá trị  $n$  lẻ bên cạnh. Đối với cả dạng trung hòa và dạng cation thì cluster có  $n = 12$  là bền nhất.

**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. P. J. Foster, R. E. Leckenby, E. J. Robbins. *The Ionization Potentials of Clustered Alkali Metal Atoms*, J. Phys. B., **2**, 478 (1969).
2. C. Xu, T. R. Taylor, G. R. Burton, D. M. Neumark. *Vibrationally Resolved Photoelectron Spectroscopy of Silicon Cluster Anions  $\text{Si}_n^-$  ( $n = 3-7$ )*, J. Chem. Phys., **108**(4), 2134 (1998).
3. J. T. Lyon, P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijer, E. Janssens, P. Claes, P. Lievens. *Structures of Silicon Cluster Cations in the Gas Phase*, J. Am. Chem. Soc., **131**(3), 1115 (2009).
4. Y. Liu, G. L. Li, A. M. Gao, H. Y. Chen. *The Structures and Properties of  $\text{FeSi}_n^+/\text{FeSi}_n^-/\text{FeSi}_n$  ( $n = 1-8$ ) Clusters*, Eur. Phys. J. D., **64**, 27 (2011).
5. L. Ma and et al. *Growth Behavior and Magnetic Properties of  $\text{Si}_n\text{Fe}$  Clusters*, Phys. Rev. B., **73**, 125439 (2006).
6. S. N. Khanna and et al. *Geometry Controls the Stability of  $\text{FeSi}_{14}$* , Phys. Chem. Chem. Phys., **17** (24), 15718 (2015).
7. T. Ziegler, J. Li. *Bond Energies for Cationic Bare Metal Hydrides of the First Transition Series: a Challenge to Density Functional Theory*, Can. J. Chem., **72**, 783 (1994).
8. M. J. Frisch et al. *Gaussian 03* (Revision E.01), Gaussian, Inc., Wall (2008).
9. M. Haertelt et al. *Gas-phase structures of neutral silicon clusters*, The Journal of Chemical Physics, **136**(6), 064301 (2012).
10. J. He et al. *(Hyper) Polarizabilities and Optical Absorption Spectra of  $\text{Msi}_{12}$  Clusters ( $M = \text{Sc} - \text{Zn}$ ): A Theoretical Study*, Chem. Phys. Lett., **490**, 132 (2010).
11. P. Sen, L. Mitas. *Electronic Structure and Ground States of Transition Metals Encapsulated in a  $\text{Si}_{12}$  Hexagonal Prism Cage*, Phys. Rev. B., **68**, 155404 (2003).
12. V. T. Ngan. *Transition Metal Doped Silicon Clusters: Structural, Electronic and Spectroscopic Properties*, Ph.D Katholieke Universiteit Leuven (2011).

Liên hệ: **Vũ Thị Ngân**

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: vuthingan@qnu.edu.vn.

