

BẢN CHẤT LIÊN KẾT HÓA HỌC CỦA CLUSTER Si_2 PHA TẠP MỘT SỐ KIM LOẠI Ở TRẠNG THÁI HÓA TRỊ I (Li, Na, K, Cu và Cr)

Nguyễn Thị Thúy Kiều, Phạm Thị Thùy Duyên, Võ Thị Thanh Hiền, Phạm Thị Hồng Nhung,
Vũ Thị Ngân, Trần Dương, Phạm Ngọc Thạch*

Phòng Thí nghiệm hóa học tính toán và mô phỏng (LCCM), Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn,
170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Phạm Ngọc Thạch <phamngocthach@qnu.edu.vn>
(Ngày nhận bài: 25-9-2019; Ngày chấp nhận đăng: 30-04-2020)

Tóm tắt. Bài báo này công bố kết quả nghiên cứu cấu trúc, độ bền và bản chất liên kết hóa học của các cluster silic pha tạp Si_2M (M là Li, Na, K, Cu, Cr) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ tại mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d). Đồng phân bền của các cluster pha tạp Si_2M có cấu trúc tam giác cân, đối xứng C_{2v} và tồn tại hai trạng thái giả suy biến có cùng độ bội spin (A_1 và B_1). Kết quả cho thấy liên kết Si–M hình thành chủ yếu từ sự chuyển electron từ AO-s của các nguyên tử Li, Na và K sang khung Si_2 và sự xen phủ của các AO-s và AO-d của nguyên tử Cu và Cr với MOs của khung Si_2 . Cluster Si_2Cr có độ bền cao nhất trong dãy cluster pha tạp được khảo sát.

Từ khóa: B3P86, cluster silic pha tạp, Si_2M , liên kết hóa học của cluster

Nature of bonding in Si_2M clusters doped with monovalent metals (M = Li, Na, K, Cu, and Cr)

Nguyen Thi Thuy Kieu, Pham Thi Thuy Duyen, Vo Thi Thanh Hien, Pham Thi Hong Nhung,
Vu Thi Ngan, Tran Duong, Pham Ngoc Thach*

Laboratory of Computational Chemistry and Modelling, Department of Chemistry, Quy Nhon University,
170 An Duong Vuong St., Quy Nhon, Binh Dinh, Vietnam

* Correspondence to Pham Ngoc Thach <phamngocthach@qnu.edu.vn>
(Received: 25 September 2019; Accepted: 30 April 2020)

Abstract. The density functional theory at the B3P86/6-311+G(d) level was used to study the geometric structures, stability, and chemical bonding of doped silicon clusters Si_2M (M = Li, Na, K, Cu, and Cr). The results reveal that the most stable isomers of Si_2M have isosceles triangle structure with the C_{2v} symmetry, existing in two quasi-degenerate electronic states of A_1 and B_1 at the same spin multiplicity (doublet or quintet). The Si–M bonds are mainly formed via the electron transfer from the AO-s of M atoms to the Si_2 moiety in the case of M being Li, Na, and K, while via the overlap between AO-s and AO-3d of Cu, Cr atoms and the MO-s of the Si_2 moiety. The Si_2Cr cluster is the most stable in the considered clusters.

Keywords: B3P86, doped silicon cluster, monovalent metal, chemical bonding

1 Mở đầu

Nano cluster hay cluster là những hạt nano có từ một vài đến vài trăm nguyên tử. Việc nghiên cứu tính chất và khả năng ứng dụng của các cluster nguyên tử đang là mối quan tâm của nhiều nhà khoa học trên thế giới. Xuất phát từ nghiên cứu về cluster kim loại kiềm ở pha khí [1], từ năm 1960 cho đến ngày nay, nhiều công trình đã cho thấy cluster có tính chất rất khác biệt so với trạng thái nguyên tử và trạng thái tập hợp tương ứng [2-3]. Trong lĩnh vực vật liệu, cluster pha tạp được nghiên cứu ngày càng nhiều hơn nhằm đáp ứng nhu cầu tìm ra vật liệu mới với những tính chất electron đặc biệt.

Cluster silic đã và đang được nghiên cứu nhiều do tính phổ biến của nguyên tố và do silic tinh thể là vật liệu được sử dụng nhiều nhất trong các ngành công nghiệp bán dẫn để chế tạo các linh kiện điện tử, thiết bị truyền dẫn không dây, pin mặt trời... Bằng phương pháp lý thuyết và thực nghiệm, nhiều công trình về cluster silic pha tạp các nguyên tố khác như kim loại nhóm chính Al [4], kim loại chuyển tiếp như Sc và Ti [5], Cr [3], Fe [6], Co [7], Ni [8]... đã được công bố. Một số kết quả về cấu trúc, độ bền, tính chất điện tử, năng lượng ion hóa của cluster silic pha tạp một hoặc hai nguyên tử kim loại kiềm Li cũng đã được đề cập [9].

Bản chất hóa học là vấn đề cốt lõi và quyết định cấu trúc và tính chất của phân tử. Tuy nhiên, chưa có công trình nào nghiên cứu một cách chi tiết và có hệ thống về vấn đề này trong cluster silic pha tạp các kim loại hóa trị I, hay ảnh hưởng của các nguyên tố này đến bản chất của liên kết hóa học trong cluster silic nhỏ. Đa phần các nghiên cứu tập trung tìm ra cấu trúc hình học, độ bền và tính chất hóa lý mà chưa quan tâm đúng mức đến bản chất liên kết của chúng [10-11]. Vì thế, trong bài báo này, chúng tôi tập trung khảo sát bản chất liên kết hóa học của cluster Si_2M với M là một số các kim loại có cấu hình electron lớp ngoài cùng ns^1 gồm Li, Na, K, Cu và Cr. Những kim loại đó được gọi

chung là kim loại có hóa trị I (monovalent). Bên cạnh các nguyên tố nhóm IA (Li, Na và K) thì 2 nguyên tố chuyển tiếp Cu và Cr có cấu hình electron phân lớp 3d bão hòa và bán bão hòa tương ứng cũng được khảo sát để tìm hiểu vai trò của electron d trong việc hình thành liên kết trong các cluster này.

2 Phương pháp

Phương pháp Lý thuyết phiếm hàm mật độ (Density Functional Theory–DFT) được sử dụng nhiều trong tính toán hóa học lượng tử cho các hệ nhiều nguyên tử nhằm dự đoán cấu trúc, độ bền và tính chất electron của chúng bởi vì phương pháp này thường cho kết quả gần đúng tốt với thực nghiệm với chi phí hợp lý [12]. Nhiều công bố gần đây cho thấy phương pháp DFT kết hợp với B3P86 và bộ hàm cơ sở 6-311+G(d) cho kết quả tốt về hình học và độ bền tương đối của cluster silic pha tạp kim loại. Phương pháp B3P86 là sự kết hợp của phiếm hàm trao đổi của Becke (ký hiệu là B) và phiếm hàm tương quan của Perdew đề xuất năm 1986 (ký 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) là một bộ cơ sở hóa trị tách ba kết hợp thêm một bộ hàm phân cực d và một bộ hàm khuếch tán. Tất cả các phép tính tối ưu hình học và tần số dao động điều hòa của phân tử đều được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 09 ở mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d).

Cấu trúc hình học và trạng thái electron của Si_2M được xác định bằng cách tối ưu hóa nhiều dạng hình học với các trạng thái spin khác nhau để tìm ra đồng phân bền và có năng lượng thấp nhất. Phép tính tần số dao động điều hòa cho phép khẳng định các cấu trúc tối ưu là các điểm cực tiểu trên bề mặt thế năng và cho phép tính năng lượng dao động điểm không ZPE (Zero Point Energy).

Năng lượng liên kết trung bình BE được tính theo công thức (1), trong đó $E(\text{Si}_2\text{M})$ là năng lượng của cluster Si_2M đã được hiệu chỉnh bằng ZPE;

$E(M)$ và $E(\text{Si})$ lần lượt là năng lượng của nguyên tử M và nguyên tử Si ở trạng thái cơ bản.

$$BE(\text{Si}_2M) = [E(M) + 2E(\text{Si}) - E(\text{Si}_2M)]/3 \quad (1)$$

Năng lượng phân ly D cần thiết để tách nguyên tử M ra khỏi Si_2M được tính theo công thức (2), trong đó $E(\text{Si}_2M)$ là năng lượng của cluster Si_2M không hiệu chỉnh ZPE; $E(M)$ là năng lượng của nguyên tử kim loại ở trạng thái cơ bản; $E(\text{Si}_2)$ là năng lượng điểm đơn không hiệu chỉnh ZPE của hợp phần Si_2 được tách ra từ cluster Si_2M tương ứng.

$$D(\text{Si}_2M) = E(M) + E(\text{Si}_2) - E(\text{Si}_2M) \quad (2)$$

Điện tích và bậc liên kết được tính theo phương pháp obitan liên kết tự nhiên (Natural Bonding Orbital–NBO). Phần trăm liên kết ion và liên kết cộng hóa trị của liên kết được tính theo thuyết cộng hưởng tự nhiên (Natural Resonance Theory–NRT). Các thông số này được tính tại mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) với phần mềm NBO 5.G.

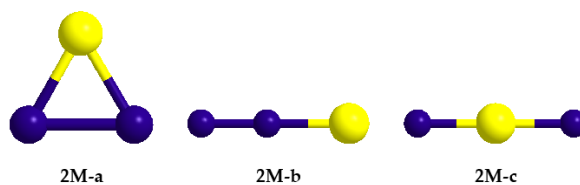
3 Kết quả và thảo luận

3.1 Cấu trúc hình học và trạng thái electron của Si_2M

Kết quả tính toán cho thấy mỗi cluster Si_2M có ba dạng đồng phân hình học bền (Hình 1). Các đồng phân được ký hiệu là $2M-x$ (M là kim loại pha tạp; $x = a, b, c$ là thứ tự đồng phân). Dạng tam giác

cân có đỉnh là nguyên tử pha tạp ($2M-a$) có đối xứng C_{2v} , dạng thẳng với nguyên tử pha tạp nằm ngoài liên kết với một nguyên tử silic ($2M-b$) có đối xứng $C_{\infty v}$ và dạng thẳng với nguyên tử pha tạp nằm giữa ($2M-c$) và có đối xứng $D_{\infty h}$.

Tiến hành tối ưu hóa các cấu trúc với các trạng thái spin có thể có (từ doublet đến quartet của các Si_2M , hoặc từ singlet đến septet với Si_2Cr) và thu được kết quả về năng lượng tương đối của các đồng phân (Bảng 1). Năng lượng tương đối của một đồng phân là sự chênh lệch năng lượng đã hiệu chỉnh ZPE của đồng phân đang xét so với đồng phân có năng lượng thấp nhất. Đối với tất cả năm cluster Si_2M khảo sát, dạng tam giác cân $2M-a$ là đồng phân bền nhất, tương đồng với kết quả trong các công bố trước đây đối với Si_2Li , Si_2Na và Si_2Cu [13]. Đồng thời, ở spin doublet của các đồng phân bền này (quintet đối với Si_2Cr) tồn tại hai trạng thái A_1 và B_1 với năng lượng xấp xỉ nhau, trong đó trạng thái A_1 bền hơn trạng thái B_1



Hình 1. Ba dạng đồng phân hình học bền của cluster Si_2M

Bảng 1. Năng lượng tương đối (eV) của các trạng thái electron ứng với các đồng phân bền của cluster Si_2M ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}, \text{Cr}$)

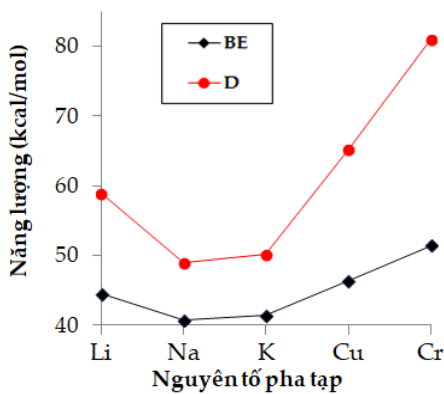
M	2M-a	2M-b	2M-c
Li	0,00; 2A_1	0,14; 2B_1	0,44; $^2\Sigma$
Na	0,00; 2A_1	0,08; 2B_1	0,39; $^2\Sigma$
K	0,00; 2A_1	0,09; 2B_1	0,30; $^2\Sigma$
Cu	0,00; 2A_1	0,07; 2B_1	0,75; $^2\Sigma$
Cr	0,00; 5A_1	0,09; 5B_1	0,73; $^5\Sigma$

Trong những phần tiếp theo, chúng tôi sẽ khảo sát độ bền và bản chất liên kết hóa học của đồng phân bền nhất đối với mỗi cluster, đó là đồng phân dạng tam giác cân của mỗi cluster ở trạng thái nA_1 ($n = 2$ hoặc 5).

3.2 Năng lượng liên kết trung bình, năng lượng phân ly

Năng lượng liên kết trung bình BE cho phép đánh giá độ bền trung bình của cluster; đại lượng này cũng được xem là năng lượng nguyên tử hóa của cluster. Bên cạnh đó, năng lượng phân ly D là năng lượng cần thiết để tách nguyên tử M ra khỏi Si_2M . Đại lượng này cho biết độ bền trung bình của các liên kết Si– M trong cluster. Hình 2 biểu diễn sự phụ thuộc của hai thông số năng lượng BE và D vào nguyên tố pha tạp.

Có thể thấy Cu và Cr tăng cường độ bền cho cluster silic nhiều hơn các nguyên tố kim loại kiềm. Đặc biệt, năng lượng liên kết trung bình và năng lượng phân ly của cluster Si_2Cr có giá trị cao nhất nên có thể dự đoán ban đầu rằng cluster Si_2Cr là bền nhất trong năm cluster khảo sát. Trong khi đó, các cluster pha tạp với các nguyên tố Li, Na và K có năng lượng liên kết trung bình và năng lượng phân ly cũng xấp xỉ nhau. Điều này có thể là do các nguyên tố nhóm IA có cấu hình electron lớp ngoài cùng tương tự nhau, còn các nguyên tố chuyển tiếp chắc chắn có sự tham gia của các AO 3d.



Hình 2. Sự phụ thuộc của năng lượng liên kết trung bình BE và năng lượng phân ly D của cluster Si_2M ($M = Li, Na, K, Cu, Cr$) theo nguyên tố pha tạp M

3.3 Bậc liên kết và độ dài liên kết

Để hiểu kỹ hơn về nguyên nhân biến đổi độ bền của các cluster Si_2M , chúng tôi đã tính độ dài liên kết và bậc liên kết của liên kết Si– M (N_{Si-M}) và Si–Si (N_{Si-Si}) bằng phần mềm phân tích NBO. Độ dài liên kết được so sánh với giá trị bán kính cộng hóa trị thực nghiệm R_M để thấy được khả năng rút ngắn độ dài liên kết.

Bậc liên kết Si– M của cluster silic pha tạp Li, Na và K xấp xỉ nhau và tăng mạnh khi pha tạp Cu và Cr. Sự biến đổi của bậc liên kết Si– M theo nguyên tố pha tạp tương tự sự biến đổi độ bền cluster ở Hình 2. Điều này cho thấy rằng liên kết Si– M là nhân tố quyết định độ bền của cluster Si_2M . Mặt khác, độ dài của liên kết Si– M tăng dần từ Li đến Na và K, tương tự với sự tăng bán kính nguyên tử của nguyên tố pha tạp từ Li đến K. Như vậy, độ dài của liên kết Si– M tăng từ Li đến K là do bán kính nguyên tử của nguyên tố pha tạp tăng trong khi độ bền liên kết gần như bằng nhau. So sánh với các cluster pha tạp nguyên tố chuyển tiếp, độ dài của liên kết Si– M (với M là Cu, Cr) nhỏ hơn độ dài của liên kết Si–Li một cách đáng kể, trong khi bán kính của nguyên tử Cu và Cr xấp xỉ bán kính của Li. Điều này một lần nữa chứng tỏ độ bền của liên kết Si–Cu và Si–Cr lớn hơn hẳn độ bền của Si–Li trong các cluster Si_2M .

Bảng 2. Bậc liên kết và độ dài liên kết (Å) trong cluster Si_2M

M	N_{Si-M}	N_{Si-Si}	d_{Si-M}	d_{Si-Si}	R_M
Li	0,24	3,38	2,56	2,10	1,45
Na	0,24	3,35	2,88	2,11	1,80
K	0,23	3,37	3,26	2,10	2,20
Cu	0,55	2,47	2,31	2,16	1,35
Cr	1,15	1,88	2,46	2,15	1,40

Tối ưu hóa hình học Si₂ tại mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) thu được độ dài liên kết Si–Si là 2,268 Å. Giá trị này khá tương đồng với độ dài thực nghiệm của Si₂ là 2,246 Å [14]. Trong khi đó, độ dài của liên kết Si–Si trong các cluster Si₂M khảo sát nằm trong khoảng 2,10–2,16 Å; chúng ngắn hơn so với độ dài của liên kết Si–Si trong Si₂. Như vậy, có thể khẳng định việc pha tạp các nguyên tử đã làm cho liên kết Si–Si trở nên bền hơn.

3.4 Bản chất liên kết

Để xác định bản chất của liên kết hóa học trong các cluster pha tạp Si₂M, chúng tôi tính toán phần trăm liên kết ion và liên kết cộng hóa trị của liên kết Si–M trong cluster Si₂M theo NRT (Bảng 3).

Số liệu cho thấy cluster Si₂M với M là Li, Na và K có bản chất liên kết ion rõ rệt (>95%). Điều này có thể là do các nguyên tử nhóm IA có một electron ở lớp ngoài cùng rất linh động nên dễ dàng nhường electron này để tạo thành cation. Mặc dù Cu cũng có một electron ở lớp ngoài cùng ([Ar]3d¹⁰4s¹), nhưng hợp phần cộng hóa trị của liên kết Si–Cu lớn hơn khá nhiều (30–45%). Đáng ngạc nhiên là Cr có một electron ở lớp ngoài cùng và AO 3d bán bão hòa thì hợp phần cộng hóa trị lại nhỏ hơn (~10%). Như vậy, có thể thấy AO 3d và 4s của Cr và Cu tham gia vào liên kết trong cluster Si₂M theo cách thức khác với AO của nguyên tử nhóm IA.

Bảng 3. Thành phần liên kết (%) của liên kết Si–M trong cluster Si₂M

Cluster Si ₂ M	% Ion	% Cộng hóa trị	
Si ₂ Li	² A ₁	97,0	3,0
	² B ₁	98,8	1,2
Si ₂ Na	² A ₁	95,5	4,5

Bảng 4. Điện tích trên nguyên tử pha tạp, cấu hình electron hóa trị của nguyên tử pha tạp M trong cluster Si₂M và sự thay đổi mật độ electron trên các obitan hóa trị của chúng

M	Điện tích của M trong cluster	Cấu hình electron hóa trị của M cô lập	Cấu hình electron hóa trị của M trong cluster	Δs	Δd
Li	0,81	2s ^{1,00}	2s ^{0,14} 2p ^{0,05}	0,86	0,00
Na	0,80	3s ^{1,00}	3s ^{0,19} 3p ^{0,02}	0,81	0,00
K	0,88	4s ^{1,00}	3d ^{0,02} 4s ^{0,10} 4p ^{0,01}	0,90	0,02

Cluster Si ₂ M	% Ion	% Cộng hóa trị	
Si ₂ K	² B ₁	98,9	1,1
	² A ₁	97,6	2,4
Si ₂ Cu	² B ₁	99,3	0,7
	² A ₁	55,0	45,0
Si ₂ Cr	² B ₁	68,9	31,1
	⁵ A ₁	89,4	10,6
	⁵ B ₁	89,4	10,6

3.5 Sự chuyển điện tích và sự phân bố electron trong Si₂M

Theo phân tích NBO, chúng tôi xác định được điện tích và cấu hình electron hóa trị trên nguyên tử M của các cluster Si₂M. Mức độ tham gia của các AO quyết định độ bền liên kết trong cluster và được đánh giá dựa vào sự biến thiên số electron (Δn) trên các obitan d và s ngoài cùng của nguyên tử M, ký hiệu là Δd và Δs, được tính theo công thức

$$\Delta n = |e_0 - e_n|$$

trong đó e₀ và e_n lần lượt là số electron trên các AO d hoặc AO s của nguyên tử M cô lập ở trạng thái cơ bản và của M trong các cluster Si₂M.

Sự giảm mật độ electron trên obitan ns của các nguyên tử pha tạp thuộc nhóm IA gần bằng điện tích nguyên tử của chúng trong cluster. Điều đó chứng tỏ electron từ obitan ns của nguyên tử M đã chuyển sang các nguyên tử Si và giải thích cho sự hình thành liên kết ion Si–M như đã thấy ở trên, cũng như độ bền tăng của liên kết Si–Si trong các cluster pha tạp kim loại kiềm (Bảng 4).

M	Diện tích của M trong cluster	Cấu hình electron hóa trị của M cô lập	Cấu hình electron hóa trị của M trong cluster	Δs	Δd
Cu	0,42	$3d^{10}4s^{1,00}$	$3d^{9,89}4s^{0,63}4p^{0,06}$	0,37	0,11
Cr	0,45	$3d^5 4s^{1,00}$	$3d^{4,93}4s^{0,59}4p^{0,03}4d^{0,01}$	0,41	0,07

Đối với Cu và Cr, diện tích trên nguyên tử pha tạp trong cluster gần bằng tổng biến thiên mật độ electron s và d, chứng tỏ có sự chuyển electron từ các AO 4s và 3d của Cu và Cr sang Si₂. Sự chuyển electron đó có thể được tạo ra do sự xen phủ của AO 4s và AO 3d của Cu và Cr với các obitan của khung Si₂, tương tự như đã giải thích giữa Cu với Ge₂ trong cluster Ge₂Cu [15]. Số liệu ở Bảng 4 còn cho thấy biến thiên mật độ electron trong AO 4s của nguyên tử Cr cao hơn so với của nguyên tử Cu. Điều này có thể là do độ âm điện của Cr (1,66) nhỏ hơn của Cu (1,90) và đây cũng chính là nguyên nhân dẫn tới thành phần liên kết ion trong liên kết Si–Cr lớn hơn nhiều so với trong liên kết Si–Cu, và độ bền của liên kết Si–Cr lớn hơn so với của liên kết Si–Cu. Tuy nhiên, sự thay đổi mật độ electron trong AO 3d của Cr nhỏ hơn trong AO 4s của Cu. Điều này khẳng định cấu hình electron bán bão hòa 3d⁵ của Cr khá bền vững trong cluster Si₂Cr. Như vậy, nguyên tử Cr có thể đóng vai trò như một kim loại hóa trị I trong cluster pha tạp này.

4 Kết luận

Tính toán hóa học lượng tử ở mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) đã cho phép xác định được các trạng thái electron có năng lượng rất gần nhau (giả suy biến) của các cluster Si₂M với M là Li, Na, K, Cu và Cr. Kết quả tính toán đã khẳng định rằng các cluster này đều có dạng tam giác cân đối xứng C_{2v} ở spin doublet, ngoại trừ Si₂Cr bền ở trạng thái spin quintet. Đặc biệt, tại mỗi cluster tồn tại hai trạng thái electron ⁿA₁ và ⁿB₁ (n = 2 hoặc 5) có năng lượng xấp xỉ nhau với cùng độ bội, trong đó trạng thái ⁿA₁ bền hơn trạng thái ⁿB₁. Bản chất liên kết giữa nguyên tử kim loại nhóm IA (Li, Na và K) và các nguyên tử Si là liên kết ion do sự chuyển electron

từ AO hóa trị ns của nguyên tử pha tạp sang khung Si₂. Hai kim loại chuyển tiếp dãy 3d (Cu, Cr) với phân lớp 3d bão hòa hoặc bán bão hòa có xu hướng tạo liên kết cộng hóa trị phân cực mạnh với các nguyên tử Si do sự xen phủ của AO 4s và một phần AO 3d với các obitan của khung Si₂. Khi pha tạp kim loại M tạo thành cluster Si₂M thì độ dài của liên kết Si–Si trở nên ngắn hơn rõ rệt so với liên kết Si–Si trong cluster tinh khiết Si₂ và cluster Si₂Cr có độ bền cao nhất.

Thông tin tài trợ

Công trình được thực hiện với sự tài trợ kinh phí của Trường Đại học Quy Nhơn (Đề tài nghiên cứu khoa học sinh viên mã số S2017.406.11).

Tài liệu tham khảo

1. Foster PJ, Leckenby RE, Robbins EJ. The ionization potentials of clustered alkali metal atoms. *J Phys B*. 1969;2(4):478-483.
2. King RB, Silaghi-Dumitrescu I, Lupan A. Density functional theory study of eight-atom germanium clusters: effect of electron count on cluster geometry. *Dalton Trans*. 2005;10(5): 1858-1864.
3. Kawamura H, Kumar V, Kawazoe Y. Growth, magic behavior, and electronic and vibrational properties of Cr-doped Si cluster. *Phys Rev B*. 2004;70(24):245433-245443.
4. Tâm NM, Tài TB, Ngân VT, Tho NM. Structure, thermochemical properties and growth sequence of aluminum doped silicon clusters Si_nAl_m (n = 1-11, m = 1-2) and their anions. *J Phys Chem A*. 2013;117(31):6867-6882.
5. Lan LNN, Tú PDC, Trung NT, Ngân VT. A comparative study on structure, stability and electronic properties of doped Silicon clusters Si_nX (X = Sc, Ti; n = 1,10) using quantum chemical

- method. Tạp chí khoa học và công nghệ. 2015;53(1A):180-191.
6. Ma L, Zhao J, Wang J, Wang B, Lu Q, Wang G. Growth behavior and magnetic properties of Si_nFe ($n = 2-14$) clusters. *Physical Review B*. 2006;73(12):125439.
 7. Li Y, Tâm NM, Claes P, Woodham AP, Lyon JT, Ngân VT, et al. Structure assignment, electronic properties, and magnetism quenching of endohedrally doped neutral silicon cluster, Si_nCo ($n = 10-12$). *J Phys Chem A*. 2014;118(37):8198-8203.
 8. Li J, Yao C, Mu Y, Han J. Structure and magnetic properties of Si_nNi ($n = 1-17$) clusters. *J Mol Struct*. 2009;916(1-3):139-146.
 9. Tâm NM, Ngân VT, Haeck J, Bhattacharyya S, Thuy HL, Janssens E, et al. Singly and doubly Lithium doped Silicon clusters: Geometrical and electronic structure and ionization energies. *J Chem Phys*. 2012;136(2):024301-024311.
 10. Tâm NM, Tho NM. Heats of forming and thermochemical parameters of small silicon cluster and their ions $\text{Si}_n^{+/0/-}$ with $n = 2-13$. *J Chem Phys*. 2013;584(3):147-154.
 11. Li X, Su K. Structure, stability and electronic property of the gold-doped germanium cluster: AuGe_n ($n = 2-13$). *Theory Chem Acc*. 2009;124(5-6):345-354.
 12. Ziegler T, Li J. Bond energies for cationic bare metal hydrides of the first transition series: A challenge to density functional theory. *Can J Chem*. 1994;72(3):783-789.
 13. Hang TD, Hung HM, Tho NM. Comparative study of methanol activation by different small mixed silicon clusters Si_2M with $\text{M} = \text{H, Li, Na, Cu}$ and Ag . *ACS Omega*. 2017;2(8):4563-4574.
 14. Verma RD and Warsop PA. The absorption spectrum of the Si_2M molecule. *Can J Phys*. 1963;41(1):152-160.
 15. Minh ND, Cuong CH, Trung NT, Ngân VT. Insight into chemical bonding of the transition metal-doped cluster Ge_2M ($\text{M} = \text{Sc-Zn}$) series using NBO and NRT theory. *Theor Chem Acc*. 2018;137(10):131-142.