

Study on the Structures and Properties of CeSi_n ($n = 1 - 8$) with Density Functional Theory

Xiaojie Zhang, Jucai Yang

Department of Environmental Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot
Email: yangjc@imut.edu.cn

Received: Oct. 2nd, 2014; revised: Oct. 23rd, 2014; accepted: Nov. 1st, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The geometries of CeSi_n ($n = 1 - 8$) were studied by means of the B3LYP method in combination with small core ECP28MWB basis sets of the rare earth metals. The ground state structures of CeSi_n ($n = 1 - 8$) clusters were reported. The properties of relative stabilities, magnetic moments, charge distributions and dipole moments were analyzed. The results revealed that the ground state structures of CeSi_n ($n = 1 - 8$) can be regarded as being derived from the lowest-energy structure of Si_{n+1} by replacing a Si atom with a Ce atom. The ground state of all of these is triplet with the exception of CeSi , which is quintet. The Ce atom is electron donor and the Si_n cluster is electron acceptor. The $4f$ electrons of Ce atom have little changes. The main change is that the $6s$ electrons of Ce atom transfer to $5d$ orbitals and Si_n clusters. Dissociation energies showed that CeSi_2 , CeSi_5 and CeSi_8 are more stable, and CeSi_4 and CeSi_7 are less stable. The dipole moments of CeSi are maximal and the dipole moments of CeSi_8 are minimal. The majority of total magnetic moments of CeSi_n are contributed by Ce atom.

Keywords

CeSi_n , Ground State Structures, Magnetic Moments, Stabilities

密度泛函理论研究 CeSi_n ($n = 1 \sim 8$)的结构与性质

张晓杰, 杨桔材

内蒙古工业大学环境科学与工程系, 呼和浩特

Email: yangjc@imut.edu.cn

收稿日期: 2014年10月2日; 修回日期: 2014年10月23日; 录用日期: 2014年11月1日

摘要

采用B3LYP结合稀土元素小核ECP28MWB基组,研究了 $\text{CeSi}_n (n = 1\sim 8)$ 体系的几何构型,报导了其基态结构,分析了其基态的相对稳定性、磁性、电荷分布、偶极矩等性质。研究表明, CeSi_n 基态可以看作是Ce取代 Si_{n+1} 上的一个Si原子所获得,除了 CeSi 基态是5重态之外,其它物质是3重态;在 CeSi_n 中,Ce原子是电子供体, Si_n 团簇是电子受体,Ce原子的4f电子变化不大,主要失去6s电子,部分进入5d轨道,部分进入 Si_n 团簇;分裂能表明 CeSi_2 、 CeSi_5 和 CeSi_8 相对比较稳定,而 CeSi_4 和 CeSi_7 相对稳定性较差; CeSi 的偶极矩最小, CeSi_8 的偶极矩最大; CeSi_n 团簇的磁矩主要由掺杂的Ce原子所提供。

关键词

CeSi_n , 基态结构, 磁性, 稳定性

1. 引言

由于稀土金属-硅团簇作为一种新的功能材料的基元在新材料设计领域中有着极为重要的价值,所以稀土元素掺杂硅团簇受到人们的广泛关注[1]-[4],研究稀土金属原子掺杂硅团簇的结构和性质,不仅可以为稀土金属原子掺杂引起的硅团簇表面重构提供模型,而且可以为解释含有稀土金属原子硅团簇这类功能材料本身所具有的特殊性质如电磁性和光电性提供理论基础。

最近,Wang等人[5]用密度泛函方法研究了 CeSi_6 的结构和性质。虽然关于铈掺杂硅团簇在理论化学方面的研究目前还少见报道,但由于铈是最丰富的低毒的稀土元素,随着铈从早期的打火石、电弧碳棒、玻璃的脱色剂、澄清剂和研磨抛光剂应用到现代工业的光学玻璃、计算机芯片、合金材料、激光器、永磁材料、和汽车尾气净化催化剂等各个方面的广泛应用,铈掺杂团簇的研究必将受到人们的广泛关注,因为团簇作为物质体系从原子、分子向凝聚相的过渡状态本身就具有丰富、奇异的物理、化学性质,尤其在电、磁和光等方面的性质是其它类化合物难以比拟的,具有优越的应用前景[6]。

2. 计算方法

采用B3LYP优化了 $\text{CeSi}_n (n = 1\sim 8)$ 的几何构型;分析了它们的频率,若出现虚频,进行Jahn-Teller修正,直到获得局域最小点;用NPA计算了基态结构的中原子的电荷和磁矩等性质。对硅原子采用cc-pVTZ基组,对铈原子采用Stuttgart RSC Segmented结合小核ECP28MWB赝势基组[7][8]。所有计算在Gaussian-09软件包[9]中完成。优化的初始构型主要考虑三种构型,一种是“吸附结构”,即 CeSi_n 的构型可以看作是Ce原子吸附在 Si_n 基态结构上而获得;一种是“取代结构”,即 CeSi_n 的构型可以看作是Ce原子取代 Si_{n+1} 基态结构上的一个硅原子而获得;第三种是参照其它过渡金属或稀土金属掺杂硅团簇的基态结构自行设计的初始结构。铈的外层电子构型是 $4f^4 5d^1 6s^2$,Si和 Si_2 的基态结构是3重态[10],所以 CeSi 和 CeSi_2 在1或3或5重基态都是可能的,尽管如此, $\text{CeSi}_n (n = 3\sim 8)$ 我们也考虑了单重态、3重态和5重态三种情况。

3. 结果与讨论

在图1至图8中给出了 $\text{CeSi}_n (n = 1\sim 8)$ 团簇的平衡构型和几何参数,其中:标数字的小球代表Si原子,未标数字的小球代表Ce原子;键长的单位为Å;ΔE为相对能差,单位为eV。

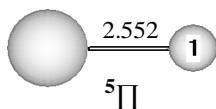


Figure 1. Ground state structure of CeSi

图 1. CeSi 的基态结构

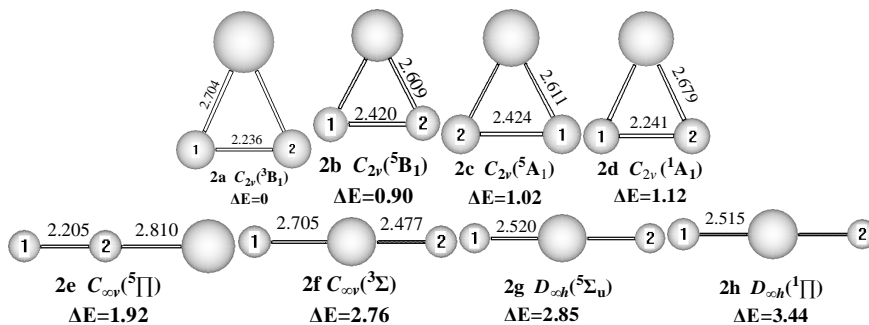


Figure 2. Eight structures of CeSi₂

图 2. CeSi₂ 的 8 种结构

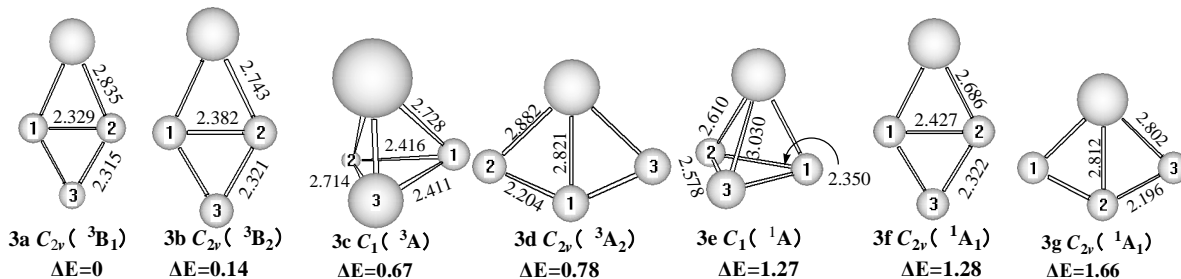


Figure 3. Seven structures of CeSi₃

图 3. CeSi₃ 的 7 种结构

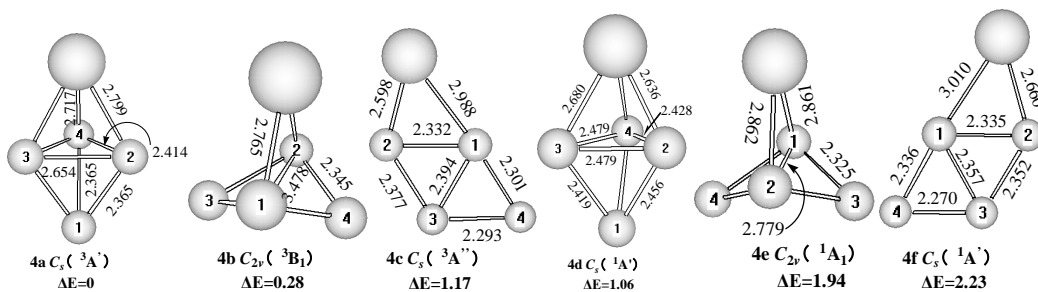


Figure 4. Six structures of CeSi₄

图 4. CeSi₄ 的 6 种结构

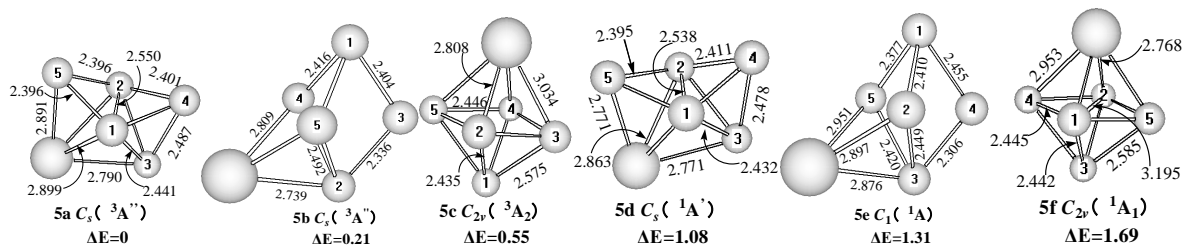


Figure 5. Six structures of CeSi₅

图 5. CeSi₅ 的 6 种结构

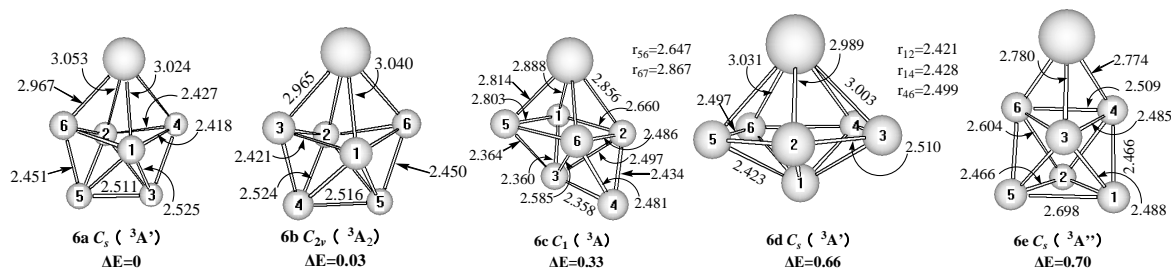

 Figure 6. Five structures of CeSi_6

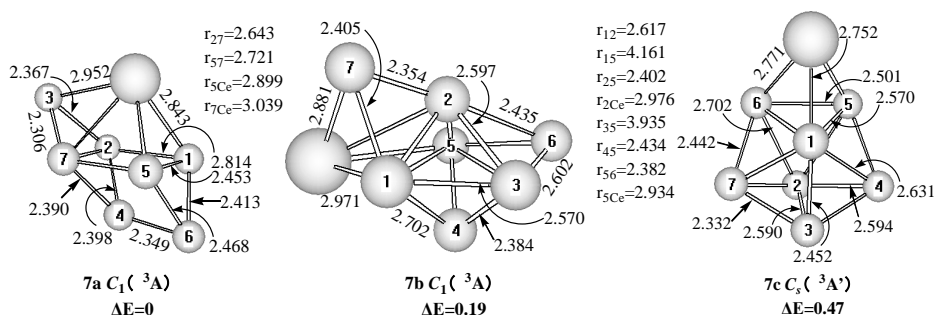
 图 6. CeSi_6 的 5 种结构

 Figure 7. Three structures of CeSi_7

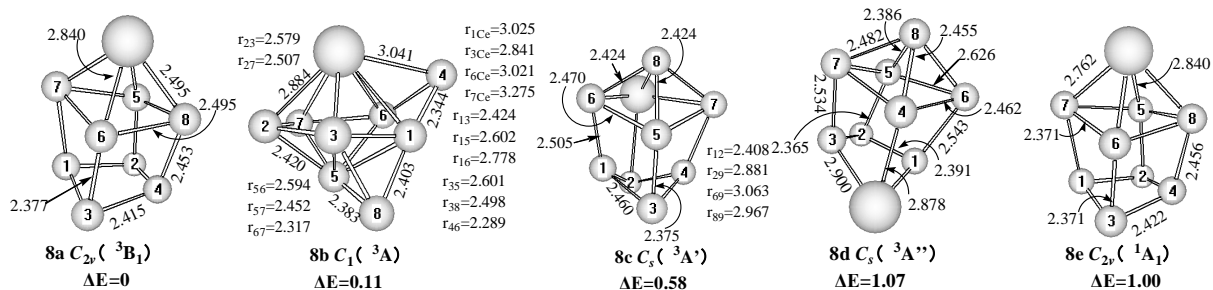
 图 7. CeSi_7 的 3 种结构

 Figure 8. Five structures of CeSi_8

 图 8. CeSi_8 的 5 种结构

3.1. CeSi

在 B3LYP 水平上, CeSi 的基态结构是五重态($^5\Pi$), 这一结果和 Shaheen 报导的 CeSi 基态结构的磁矩为 4 实验结果一致[11]。当电子态为 $^3\Pi$ 、 $^1\Sigma$ 和 $^7\Sigma$ 时, 它们的能量比基态分别高 0.04、1.27 和 0.54 eV。

3.2. CeSi_2

对 CeSi_2 来说, 可能的结构有直线形、弯曲形和三角形。但弯曲形的结构经优化最后成为三角形或直线形, 所以在报导的 CeSi_2 八种结构中没有弯曲结构。 CeSi_2 的基态结构(2a)是具有 C_{2v} 对称性的等腰三角形, 电子态为 3B_1 。异构体 2b、2c 和 2d 也是具有 C_{2v} 对称性的等腰三角形, 电子态分别为 5B_1 、 5A_1 和 1A_1 , 能量上它们分别比基态结构高 0.90、1.02 和 1.12 eV。异构体 2e 和 2f 是具有 $C_{\infty v}$ 对称性的线性结构, 2g 和 2h 是具有 $D_{\infty h}$ 对称性的线性结构, 它们的电子态分别为 $^5\Pi$ 、 $^3\Sigma$ 、 $^5\Sigma_u$ 和 $^1\Pi$, 能量上它们分别比基态结构高 1.92、2.76、2.85 和 3.44 eV。基态结构的 Ce-Si 键长为 2.704 Å, 比 CeSi 基态结构中的 Ce-Si 键长长了 0.152 Å。

3.3 CeSi_3

在图 3 中给出七个 CeSi_3 的结构, 其中四个(3a-3d)是三重态结构, 三个(3e-3g)是单重态结构。具有 C_{2v} 对称性的平面菱形(3a)被预测为基态结构, 电子态为 3B_1 , 当电子态为 3B_2 时(3b), 它仅比基态的 3B_1 在能量上高 0.14 eV。异构体 3e 是具有 C_1 对称性的四面体, 能量上比基态的 3a 高 0.67 eV。异构体 3d 也是具有 C_{2v} 对称性的平面菱形结构, 电子态为 3A_2 , 能量上它比基态的 3a 高 0.78 eV。异构体 3c 可以看成是吸附结构, 异构体 3d 可以看成是一个 Ce 原子取代 Si_4 平面菱形基态结构[10] [12]上的短对角线上的一个 Si 而获得, 即取代结构, 而异构体 3a 和 3b 即可以看成是吸附结构又可以看成是取代结构。对单重态的异构体 3e-3g 来说, 能量上明显高于三重态的结构, 它们分别比基态 3a 高 1.27、1.28 和 1.66 eV。 CeSi_3 基态结构中的 Ce-Si 键长比 CeSi_2 基态结构中的键长约长 0.062 Å。相对应的三个五重态结构没有画出, 在 5A_1 、 5A 和 5B_2 电子态时其能量分别比基态大约高 0.77、0.89 和 1.30 eV。

3.4. CeSi_4

在图 4 中给出六个 CeSi_4 的结构, 三个(4a-4c)三重态的结构, 三个(4d-4f)单重态的结构。具有 C_s 对称性和 $^3A'$ 电子态的 4a 结构被预测为是基态结构, 它可以看成是一个 Ce 原子取代 Si_5 三角双锥基态结构 [10] [12]上的一个 Si 原子而获得, 即属于取代结构。异构体 4b 和 4c 属于吸附结构, 即一个 Ce 原子分别吸附 Si_4 平面菱形基态结构[10] [12]的面上和棱上而获得。异构体 4b 和 4c 的对称性分别为 C_{2v} 和 C_s , 电子态分别为 3B_1 和 $^3A''$, 能量上它们分别比基态 4a 结构高 0.28 和 1.17 eV。相对应的三个单重态结构 3d-3f 在能量上分别比基态 4a 结构高 1.06、1.94 和 2.23 eV。基态结构的三个 Ce-Si 键长中, 两个相等的为 2.799 Å, 另一个为 2.717 Å。相对应的两个五重态结构没有画出, 在 $^5A'$ 、 5B_2 和 $^5A'$ 电子态时其能量分别比基态大约高 0.46、1.25 和 1.62 eV。

3.5. CeSi_5

在图 5 中给出六个 CeSi_5 的结构。如果用一个 Ce 原子取代 Si_6 四角双锥基态结构[12]上的一个 Si 原子, 我们可以获得具有 C_{2v} 对称性电子态分别为 3B_2 和 3A_2 的两个异构体, 频率分析表明 3A_2 电子态的异构体(5c)是一个局域最小点, 3B_2 电子态的异构体是一个鞍点, 因为它有一个 b_1 模式的 $112i \text{ cm}^{-1}$ 虚频, 经 Jahn-Teller 修正, 获得具有 C_s 对称性他 $^3A''$ 基态的 5a 结构, 能量上它比 3A_2 电子态的 5b 异构体约低 0.55 eV。异构体 5b 可以看作是一个 Ce 原子吸附在 Si_5 三角双锥基态结构[10] [12]的面上而获得, 具有 C_s 对称性和 $^3A''$ 电子态, 能量上它比基态的 5a 约高 0.21 eV。异构体 5d 和 5f 是对应于 5a 和 5c 的单重态结构, 单重态的 5e 异构体对应于三重态的 5b 结构, 5b 构型在单重态时有虚频, 经 Jahn-Teller 修正, 获得 C_1 对称性的 5e 结构。能量上单重态的 5d、5e 和 5f 分别比基态的 5a 高 1.08、1.31 和 1.69 eV, 相对应的三个五重态结构没有给出, 在 $^5A''$ 、 5A_1 和 5B_2 电子态时其能量分别比基态大约高 0.82、0.84 和 1.08 eV。基态 5a 结构中的四个 Ce-Si 键长为 2.790~2.899 Å。

3.6. CeSi_6

在图 6 中给出五个三重态的 CeSi_6 的结构。Wang 等人[5]用 PBE/PBE 等密度泛函方法研究了 CeSi_6 , 报导了其基态结构为具有 C_s 对称性的扭曲的五角双锥。我们的结果和他们的结果是一致的(如图 6a), 具有 3A 基态, 当在 C_{2v} 对称性和 3A_2 电子态的结构(图 6b)时, 其能量仅比 $^3A'$ 基态高 0.03 eV。具有 C_1 对称性的异构体 6c 属第三种类型的结构, 能量上比基态的 6a 高 0.33 eV。具有 C_s 对称性和 $^3A'$ 电子态的异构体 6d, 和 6a 一样是取代结构, 即 Ce 原子取代 Si_7 五角双锥基态结构[10] [12]不同位置上的 Si 原子而获得, 能量上 6d 结构 6a 基态结构高 0.66 eV。具有 C_s 对称性 $^3A''$ 电子态的 6e 异构体可以看作是一个 Ce 原

子吸附在 Si_6 四角双锥基态结构[12]的面上而获得, 能量上它比 6a 基态结构高 0.70 eV。我们也计算了单重态和五重态的异构体, 只是能量上比基态结构高很多, 所以在图中未给出。

3.7. CeSi_7

在图 7 中给出三个三重态的 CeSi_7 的结构。具有 C_1 对称性的 7a 结构可以看作是一个 Ce 原子取代 Si_8 双顶四角双锥基态结构[10]的一个 Si 原子而获得, 具有 C_1 对称性的 7b 异构体可以看作是一个 Si 原子吸附在 CeSi_6 基态结构的一个面上而获得, 具有 C_s 对称性和 $^3A'$ 电子态的 7c 异构体可以看作是一个 Ce 原子吸附在 Si_7 五角双锥基态结构[10] [12]的一个面上而获得, 能量上, 基态的 7a 结构比 7b 和 7c 异构体分别稳定 0.19 和 0.47 eV。我们也计算了单重态与五重态的异构体, 只是能量上比基态结构高很多, 所以在此没有给出。

3.8. CeSi_8

在图 8 中给出五个 CeSi_8 的结构。具有 C_{2v} 对称性和 3B_1 基态的 8a 结构即可以看作是一个 Ce 原子取代 Si_9 扭曲的双顶五角双锥基态结构[10]的一个 Si 原子而获得, 也可以看作是一个 Ce 原子吸附在 Si_8 双顶四角双锥基态结构[10]的一个面上而获得。异构体 8c 和 8d 属于取代结构, 它们具有 C_s 对称性, 电子态分别为 $^3A'$ 和 $^3A''$, 能量上它们比 8a 分别高 0.58 和 1.07 eV。具有 C_1 对称性和三重态的 8b 异构体属于第三种类型, 能量上它比基态的 8a 结构稍稍高 0.11 eV。我们只给出了一个单重态的异构体 8e, 它具有 C_{2v} 对称性, 电子态为 $^1A^1$, 能量上比基态 8a 约高 1.00 eV。另外, 单重态和五重态的异构体能量比较高, 稳定性较差。由于 Si 原子较少所以不能形成囊形结构, 当用“囊形结构”作为初始结构优化时, Ce 原子最后析出到团簇表面。

3.9. 断裂能

从 $\text{CeSi}_n (n = 1\sim 8)$ 团簇上断裂一个 Ce 原子 ($\text{DE1} = E(\text{Si}_n) + E(\text{Ce}) - E(\text{CeSi}_n)$) 和一个 Si 原子 ($\text{DE2} = E(\text{Si}_{n-1}) + E(\text{Si}) - E(\text{CeSi}_n)$) 的断裂能分别在图 9 中给出。从断裂能中可知它们的相对稳定性。从图 9 中可知 DE1 和 DE2 的变化趋势一致; CeSi_2 、 CeSi_5 和 CeSi_8 的断裂能是局域最大, 说明它们比较稳定, 而 CeSi_4 和 CeSi_7 断裂能是局域最小, 所以稳定性差, 这也说明在裸硅团簇中 Si_4 和 Si_7 是比较稳定的, 该结果和以前的研究结果一致[10] [12]。

3.10. 电子性质和磁矩

为了进一步的了解 $\text{CeSi}_n (n = 1\sim 8)$ 基态团簇中 Si 原子与 Ce 原子之间的相互作用, 我们用 NPA 计算了基态结构中原子的电荷、磁矩和偶极矩等性质, 分别在表 1 和表 2 中给出。从表 1 中可知 Ce 原子在 $\text{CeSi}_n (n = 1\sim 8)$ 基态团簇中的电子排布是 $6s^{0.16\sim 0.89} 4f^{1.14\sim 1.24} 5d^{1.36\sim 2.15} 6p^{0.05\sim 0.18}$, 和 Ce 原子 $6s^2 4f^1 5d^1 6p^0$ 比较可知, 当 Ce 原子掺杂硅团簇时, 6s 轨道上的电子数在减小, 4f 和 5d 轨道上的电子数在增加, 随着 Si 原子数目的增多, 6s 轨道上的电子的数目单调减小, 4f 轨道变化不明显, 5d 轨道显著增加, 即 6s 轨道上的电子一部分主要转移到了 5d 轨道上。Ce 原子在 $\text{CeSi}_n (n = 1\sim 8)$ 基态团簇中的电荷始终为正值(从 0.37 a.u. 到 0.68 a.u.), 说明 Ce 原子在 $\text{CeSi}_n (n = 1\sim 8)$ 结构中是电子供体, 电荷从 Ce 迁移到 Si_n 团簇。偶极矩可以探测电荷分布, 对于 $\text{CeSi}_n (n = 1\sim 8)$ 基态团簇来说, 由于电子从 Ce 原子迁移到 Si_n 团簇, 产生了偶极矩。其中, CeSi_8 的偶极矩最大, 为 9.86D, CeSi 的偶极矩最小, 为 4.67D。CeSi 偶极矩最小的原因是 Ce 与 Si 之间电荷迁移的少以及正负电荷中心间的距离也短, 虽然在 CeSi_8 中 Ce 与 Si_8 团簇之间电荷迁移的也不是很多, 但在 CeSi_8 中正负电荷中心间的距离很大, 从而产生了最大的偶极矩。从表 2 中可知, 除了 CeSi 的总磁矩为 4 之外, 其它团簇的总磁矩为 2。从 Ce 原子的局域磁矩可知, CeSi_n 团簇的总磁矩主要是由掺杂的 Ce 原子所提供, 尤其是 CeSi_3 , 总磁矩全部来源于 Ce 原子。

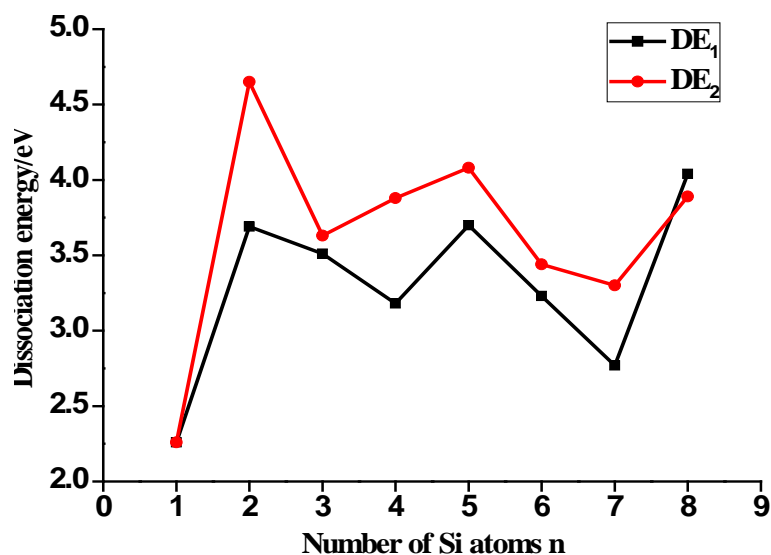


Figure 9. Dissociation energy versus the number of atoms n for the ground state structure CeSin

图 9. CeSi_n 基态的断裂能随 Si 原子数目变化

Table 1. The electron configuration and charge (in a.u.) of Ce atom and dipole moment (in Debye) for CeSi_n ($n = 1 - 8$) clusters
表 1. CeSi_n ($n = 1-8$) 团簇中的 Ce 原子的电子排布、电荷和偶极矩

Cluster	Electron Configuration	Charge/a.u.	Dipole Moment/Debye
CeSi	[core]6s ^{0.89} 4f ^{1.16} 5d ^{1.57} 6p ^{0.05}	0.37	4.68
CeSi ₂	[core]6s ^{0.56} 4f ^{1.14} 5d ^{1.63} 6p ^{0.05}	0.66	7.76
CeSi ₃	[core]6s ^{0.72} 4f ^{1.16} 5d ^{1.36} 6p ^{0.06}	0.73	7.60
CeSi ₄	[core]6s ^{0.32} 4f ^{1.14} 5d ^{1.85} 6p ^{0.06}	0.68	9.25
CeSi ₅	[core]6s ^{0.34} 4f ^{1.17} 5d ^{1.84} 6p ^{0.11}	0.58	9.06
CeSi ₆	[core]6s ^{0.54} 4f ^{1.24} 5d ^{1.50} 6p ^{0.14}	0.61	7.08
CeSi ₇	[core]6s ^{0.31} 4f ^{1.15} 5d ^{1.89} 6p ^{0.18}	0.52	7.56
CeSi ₈	[core]6s ^{0.16} 4f ^{1.15} 5d ^{2.15} 6p ^{0.14}	0.46	9.86

Table 2. Magnetic moment (μ_B) of 6s, 4f, 5d, and 6p orbitals for Ce atom, total magnetic moment (μ_B) of the Ce atom, and total magnetic moment of the lowest-energy of CeSi_n clusters

表 2. 基态 CeSi_n 团簇中 Ce 原子的 6s, 4f, 5d, 6p 轨道磁矩, Ce 的总磁矩以及 CeSi_n 团簇的总磁矩

Cluster	Ce Moment (μ_B)					Molecule (μ_B)
	6s	4f	5d	6p	Total	
CeSi	0.81	1.10	0.80	0.03	2.74	4
CeSi ₂	0.00	1.06	0.53	0.00	1.59	2
CeSi ₃	0.46	1.08	0.43	0.03	2.00	2
CeSi ₄	0.02	1.02	0.37	0.00	1.41	2
CeSi ₅	0.02	1.03	0.36	0.01	1.42	2
CeSi ₆	0.37	1.06	0.38	0.05	1.86	2
CeSi ₇	0.01	1.02	0.32	0.00	1.35	2
CeSi ₈	0.02	1.09	0.40	0.01	1.52	2

4. 结论

采用 B3LYP 结合稀土元素小核 ECP28MWB 基组, 系统地研究了 $\text{CeSi}_n (n = 1\sim 8)$ 体系的几何构型、电子结构、断裂能、磁性和偶极矩等性质。 CeSi_n 基态可以看作是 Ce 取代 Si_{n+1} 上的一个 Si 原子所获得, 除了 CeSi 基态是 5 重态之外, 其它物质是 3 重态。预测的从 $\text{CeSi}_n (n = 1\sim 8)$ 团簇上断裂一个 Ce 原子的断裂能分别为 2.26eV, 3.69 eV, 3.51 eV, 3.18 eV, 3.70 eV, 3.23 eV, 2.77 eV, 4.04 eV; 断裂能表明 CeSi_2 、 CeSi_5 和 CeSi_8 相对比较稳定, 而 CeSi_4 和 CeSi_7 相对稳定性较差。电荷分布表明, 在 CeSi_n 中, Ce 原子是电子供体, Si_n 团簇是电子受体, Ce 原子的 4f 电子变化不大, 主要失去 6s 电子, 部分进入 5d 轨道, 部分进入 Si_n 团簇。预测的偶极矩分别为 4.68D, 7.76D, 7.60D, 9.25D, 9.06D, 7.08D, 7.56D, 9.86D; CeSi 的偶极矩最小, CeSi_8 的偶极矩最大。 CeSi_n 团簇的磁矩主要由掺杂的 Ce 原子所提供, Ce 原子在 CeSi_n 团簇中的局域磁矩分别为 $2.74\mu_B$, $1.59\mu_B$, $2.01\mu_B$, $1.41\mu_B$, $1.42\mu_B$, $1.86\mu_B$, $1.35\mu_B$, $1.52\mu_B$ 。

基金项目

该课题得到国家自然科学基金资助(No.21263010)。

参考文献 (References)

- [1] Grubisic, A., Ko, Y.J., Wang, H. and Bowen, K.H. (2009) Photoelectron spectroscopy of lanthanid-silicon cluster anions $\text{LnSi}_n^- (3 \leq n \leq 13; \text{Ln} = \text{Ho, Gd, Pr, Sm, Eu, Yb})$: Prospect for magnetic silicon-based clusters. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 10783-10785.
- [2] Zhao, R.-N., Han, J.-G., Bai, J.-T., Liu, F.-Y. and Sheng, L.-S. (2010) A relativistic density functional study of $\text{Si}_n (n = 7 - 13)$ clusters with rare earth ytterbium impurity. *Chemical Physics*, **372**, 89-95.
- [3] Liu, T.G., Zhao, G.F. and Wang, Y.X. (2011) Structural, electronic and magnetic properties of $\text{GdSi}_n (n = 1 - 17)$ clusters: A density functional study. *Physics Letters A*, **375**, 1120-1127.
- [4] Li, H.F., Kuang, X.Y. and Wang, H.Q. (2011) Probing the structural and electronic properties of lanthanide-metal-doped silicon cluster: $\text{M@Si}_6 (\text{M} = \text{Pr, Gd, Ho})$. *Physics Letters A*, **375**, 2836-2844.
- [5] Wang, H.-Q. and Li, H.-F. (2014) A combined stochastic search and density functional theory study on the neutral and charged silicon-based clusters $\text{MSi}_6 (\text{M} = \text{La, Ce, Yb and Lu})$. *RSC Advances*, **4**, 29782-29793.
- [6] Jarrold, M.F. (1991) Nanosurface chemistry on size-selected silicon clusters. *Science*, **252**, 1085-1092.
- [7] Dolg, M., Stoll, H. and Preuss, H. (1989) Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements. *The Journal of Chemical Physics*, **90**, 1730-1734.
- [8] Cao, X. and Dolg, M. (2002) Segmented contraction scheme for small-core lanthanide pseudopotential basis sets. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **581**, 139-147.
- [9] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., et al. (2010) Gaussian 09 revision C.01, Gaussian Inc. Wallingford, CT.
- [10] Yang, J.C., Xu, W.G. and Xiao, W.S. (2005) The small silicon clusters $\text{Si}_n (n = 2 - 10)$ and their anions: Structures, thermochemistry, and electron affinities. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **719**, 89-102.
- [11] Shaheen, S.A. (1987) Observation of the highest ground-state magnetic moment of Ce in CeSi : Possibility of a quartet ground state. *Physical Review B*, **36**, 5472-5475.
- [12] Raghavachari, K. (1986) Theoretical study of small silicon clusters: Equilibrium geometries and electronic structures of $\text{Si}_n (n = 2 - 7, 10)$. *The Journal of Chemical Physics*, **84**, 5672-5686.