

ФРАГМЕНТАРНА ВЗАЄМОДІЯ У КЛАСТЕРНИХ СПОЛУКАХ

У роботі поставлена задача: послідовно й, по можливості строго, проаналізувати утворення хімічних зв'язків між фрагментами, що утворюють атомарну кластерну сполуку (АКС), а також проілюструвати принципову можливість інтерпретації отриманих співвідношень для визначення кутів між "ідеальними" та "деформованими" об'єднаннями кластерних фрагментів. Запропоновані теоретичні результати можуть бути використані для модельних досліджень АКС в межах певних розрахункових схем.

The main problem of this article is follows: consistently and, whenever possible strictly to analyze the formation of chemical bounds between fragments, which form atomic cluster structure (ACS) as well as to illustrate a basic opportunity of interpretation of the obtained formulas for definition of angles between "ideal" and "deformed" associations of cluster fragments. The offered theoretical results can be used for the simulation of ACS within the framework of the certain settlement circuits.

Вступ

Розвиток сучасної мікроелектроніки свідчить про наближення мінімальних розмірів приладів електронної техніки до масштабу нанометрових атомних кластерних сполук (АКС) [1,2]. Завдяки малому геометричному розміру, фізико-хімічні характеристики АКС суттєво відрізняються від властивостей макроскопічної речовини [3]. Останнім часом особлива увага фахівців прикута до визначення характерних властивостей напівпровідникових квантових точок (КТ) [4,5] та квантових ниток (КН) [6], якими, до речі, можна вважати АКС [7].

Сьогодні АКС досліджуються за допомогою різних експериментальних методик [8-11]. Отримані експериментаторами та теоретиками [4,12-14] результати свідчать, що кластеризовані матеріали являють собою новітні структури з певними квантовими обмеженнями у тих випадках, коли їх геометричні розміри достатньо малі. Саме геометрія АКС визначає їх специфіку. Так, автор роботи [14] демонструє залежність оптичних властивостей Si-АКС від їх розміру та геометричної форми, які визначають характер кореляційної взаємодії між електронами у основному та збудженому станах, а також розподіл електронної густини між атомами у АКС.

Ефективність феноменологічних механізмів утворення АКС у твердотільній матриці, пористій структурі та ін. можуть бути обґрунтовані кількісно за допомогою, наприклад, методів кван-

тової хімії [15,16]. Між іншим, можливість визначення не лише стабільних, але й метастабільних структурних конфігурацій конкретної АКС мотивує подальший розвиток сучасних уявлень про теорію хімічного зв'язку (ХЗ). З іншого боку, виділення у структурі АКС окремих фрагментів є нетривіальною задачею. Ускладнення процедури однозначної фрагментації АКС пов'язане, здебільшого, з утворенням молекулярних орбіталей (МО). Часто вибір здійснюється на ґрунті інтуїтивних уявлень про хімічну цілісність внутрішніх складових АКС. Тому саме розробка нових концепцій щодо фрагментарного характеру будови АКС та використання цих концепцій у різних квантово-хімічних твердотільних розрахунках [17,18] міжкластерної (міжфрагментарної) взаємодії – це досить ефективний теоретичний підхід, який довів свою придатність у процесі вивчення мезомолекулярних моделей [19]. У наведеній роботі, пропонуються результати теоретичного аналізу утворення КФ певної АКС.

Взаємодія фрагментів у кластерній сполуці

Розглянемо АКС як систему пов'язаних між собою КФ. Проаналізуємо утворення ХЗ між КФ, визначивши МО АКС через МО КФ. Припустимо, що АКС складається з двох КФ – $F^{(1)}$ і $F^{(2)}$ (або ж менших за геометричним розміром АКС). Щоб отримати орбіталь для $F^{(1)}$ або $F^{(2)}$ – $\psi_j^{(1)}$ або $\psi_j^{(2)}$, де j – номер орбіталі, розв'язується рів-

няння Хартрі-Фока-Рутана (ХФР), наприклад за схемою МО ЛКАО [17]. Індекс j нумерує n_j зайнятих ($j=1,2,\dots,n_i$) та n_i^* вакантних орбіталей ($j=(n_i+1),(n_i+2),\dots,n_i^*$). Розглянемо ситуацію, коли на найвищих n_j зайнятих енергетичних рівнях $\psi_{n_1}^{(1)}, \psi_{n_2}^{(2)}$ знаходиться лише один електрон, тобто орбіталі $\psi_{n_1}^{(1)}, \psi_{n_2}^{(2)}$ не вироджені. Позначимо орбіталі АКС, що утворена з двох КФ $F^{(1)}$ і $F^{(2)}$, через $\psi_1^M, \psi_2^M \dots \psi_m^M$, де $m=n_1+n_2-1$. Будь-яку орбіталь АКС $\psi_j^{(M)}$ можна записати як лінійну комбінацію орбіталей відповідних КФ – $\psi_k^{(1)}, \psi_p^{(2)}$:

$$\psi_j^{(M)} = \sum_{k=1}^{n_1} C_{jk}^{(1)} \psi_k^{(1)} + \sum_{p=1}^{n_2} C_{jp}^{(2)} \psi_p^{(2)}. \quad (1)$$

З іншого боку, повна хвильова функція (ХФ) $\psi^{(M)}$ АКС визначається:

$$\psi^{(M)} = \frac{1}{\sqrt{(2 \cdot m)!}} \det \left\| \psi_1^{(M)}(\alpha) \dots \psi_m^{(M)}(\alpha), \right. \\ \left. \psi_1^{(M)}(\beta) \dots \psi_m^{(M)}(\beta) \right\|, \quad (2)$$

де $\psi_1^M(\alpha), \psi_1^M(\beta)$ – ХФ, що відповідають орієнтаціям спінів α та β відповідно. Запишемо ХФ для КФ $F^{(1)}$ ($\psi^{(1)}$) та $F^{(2)}$ – ($\psi^{(2)}$):

$$\psi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{(2 \cdot n_1 - 1)!}} \det \left\| \psi_1^{(1)}(\alpha) \dots \psi_{n_1}^{(1)}(\alpha), \right. \\ \left. \psi_1^{(1)}(\beta) \dots \psi_{n_1-1}^{(1)}(\beta) \right\|, \quad (3)$$

$$\psi^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{(2 \cdot n_2 - 1)!}} \det \left\| \psi_1^{(2)}(\alpha) \dots \psi_{n_2}^{(2)}(\alpha), \right. \\ \left. \psi_1^{(2)}(\beta) \dots \psi_{n_2-1}^{(2)}(\beta) \right\|. \quad (4)$$

ХФ $\psi^{(1)}$ та $\psi^{(2)}$ відповідають проекції повного спіну $M_S = +1/2$.

Зміну електронної структури фрагментів, зумовлену утворенням АКС, характеризує повна ХФ АКС. У першому наближенні така ХФ відповідає “ідеальному” розташуванню електронної густини (тобто “недеформованим” об’єднанням КФ). Позначимо ХФ такої АКС літерою \tilde{M} , а для АКС з “деформованими” КФ (за рахунок їх об’єднання) виберемо символ M . У останньому випадку кожний з КФ має два різних за спіном стани. Тут з двох КФ можна скомбінувати чотири стани, що мають різні спіни. Сумарний spin

M -ї АКС дорівнює нулю, тому один з чотирьох станів – синглетний, а три інші – відповідають триплету. Беручи це до уваги, вибираємо ХФ \tilde{M} як таку:

$$\psi^{(\tilde{M})} = \frac{A}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{(2 \cdot m)!}} \det \left\| \psi_1^{(1)}(\alpha) \dots \psi_{n_1-1}^{(1)}(\alpha), \right. \right. \\ \left. \left. \psi_1^{(2)}(\alpha) \dots \psi_{n_2-1}^{(2)}(\alpha), \psi_{n_1}^{(1)}(\alpha), \psi_1^{(1)}(\beta) \dots \psi_{n_1-1}^{(1)}(\beta), \right. \right. \\ \left. \left. \psi_1^{(2)}(\beta) \dots \psi_{n_2-1}^{(2)}(\beta), \psi_{n_2}^{(2)}(\beta) \right\| + \right. \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{(2 \cdot m)!}} \det \left\| \psi_1^{(1)}(\alpha) \dots \psi_{n_1-1}^{(1)}(\alpha), \right. \right. \\ \left. \left. \psi_1^{(2)}(\alpha) \dots \psi_{n_2-1}^{(2)}(\alpha), \psi_{n_2}^{(2)}(\alpha), \psi_1^{(1)}(\beta) \dots \psi_{n_1-1}^{(1)}(\beta), \right. \right. \\ \left. \left. \psi_1^{(2)}(\beta) \dots \psi_{n_2-1}^{(2)}(\beta), \psi_{n_1}^{(1)}(\beta) \right\| \right\}, \quad (5)$$

де A – нормувальна стала. Для ортогональних ХФ $A=1$. Перенумеруємо орбіталі у такій послідовності $\psi_1^{(1)}, \dots, \psi_{n_1-1}^{(1)}, \psi_1^{(2)}, \dots, \psi_{n_2-1}^{(2)}, \psi_{n_1}^{(1)}, \psi_{n_2}^{(2)}$ (усього $n_1+n_2=n$ орбіталей). Позначимо ці орбіталі символом $\psi_i^{\tilde{M}}$ ($i=1, 2, \dots, n$). У загальному випадку такі орбіталі не є ортогональними:

$$\left\langle \psi_i^{\tilde{M}} \left| \psi_j^{\tilde{M}} \right. \right\rangle = \tilde{S}_{ij}, \quad (6)$$

де \tilde{S}_{ij} – інтеграли неортогональності (інтеграли перекривання ХФ).

Для спрощення розрахунків, ефективно здійснити перехід до ортонормованого набору ХФ:

$$\tilde{\psi}_i^{\tilde{M}} = \sum_{k=1}^n b_{kj} \cdot \psi_k^{\tilde{M}}, \quad (7)$$

$i=1, 2, \dots, n$, причому $\left\langle \tilde{\psi}_i^{\tilde{M}} \left| \tilde{\psi}_j^{\tilde{M}} \right. \right\rangle = \delta_{ij}$. Коефіцієнти b_{kj} можна підібрати так, щоб повна ХФ АКС типу \tilde{M} не змінювалася. Запишемо $\psi^{(\tilde{M})}$ АКС через орбіталі $\tilde{\psi}_i^{\tilde{M}}$:

$$\psi^{(\tilde{M})} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{(2 \cdot m)!}} \left\{ \det \left\| \tilde{\psi}_1^{(\tilde{M})}(\alpha) \dots \tilde{\psi}_{n-2}^{(\tilde{M})}(\alpha), \right. \right. \\ \left. \left. \tilde{\psi}_{n-1}^{(\tilde{M})}(\alpha), \tilde{\psi}_1^{(\tilde{M})}(\beta), \dots, \psi_{n-2}^{(\tilde{M})}(\beta), \right. \right. \\ \left. \left. \psi_n^{(\tilde{M})}(\beta) \right\| + \det \left\| \tilde{\psi}_1^{(\tilde{M})}(\alpha) \dots \tilde{\psi}_{n-2}^{(\tilde{M})}(\alpha), \right. \right. \\ \left. \left. \tilde{\psi}_{n-1}^{(\tilde{M})}(\alpha), \psi_1^{(\tilde{M})}(\beta), \dots, \psi_{n-2}^{(\tilde{M})}(\beta), \tilde{\psi}_{n-1}^{(\tilde{M})}(\beta), \right\| \right\}. \quad (8)$$

Нехай орбіталі $\psi^{(\tilde{M})}$ та $\psi^{(M)}$ – це вектори у гільбертовому просторі. Введемо кут $\cos\theta_\psi$ між ними, як “міру відмінності” таких векторів між собою:

$$\cos\theta_\psi = \left\langle \psi^{(\tilde{M})} \left| \psi^{(M)} \right. \right\rangle, \quad (9)$$

Інтеграл перекривання $S_{ij}^{(\tilde{M}M)}$ між орбіталами ψ_j^M та $\psi_i^{\tilde{M}}$, з урахуванням (7):

$$S_{ij}^{(\tilde{M}M)} = \left\langle \tilde{\psi}_i^{(\tilde{M})} \left| \psi_j^{(M)} \right. \right\rangle = \sum_{k=1}^n b_{ki} \left\langle \psi_k^{(\tilde{M})} \left| \psi_j^{(M)} \right. \right\rangle. \quad (10)$$

Для інтегралів $\left\langle \psi_k^{(\tilde{M})} \left| \psi_j^{(M)} \right. \right\rangle$ з урахуванням

(1) маємо:

а) для збудженого стану першого КФ у АКС (тобто якщо $\psi_k^{(\tilde{M})} = \psi_k^{(1)}$):

$$\left\langle \psi_k^{(1)} \left| \psi_j^{(M)} \right. \right\rangle = C_{kj}^{(1)} \sum_{l=1}^{n_2^*} C_{lj}^{(2)} \left\langle \psi_k^{(1)} \left| \psi_l^{(2)} \right. \right\rangle, \quad (11)$$

б) якщо $\psi_k^{(\tilde{M})} = \psi_l^{(2)}$

$$\left\langle \psi_l^{(2)} \left| \psi_j^{(M)} \right. \right\rangle = C_{lj}^{(2)} \sum_{k=1}^{n_1^*} C_{kj}^{(1)} \left\langle \psi_k^{(1)} \left| \psi_l^{(2)} \right. \right\rangle, \quad (12)$$

Інтеграл перекривання $S_{ij}^{(\tilde{M}M)}$ утворюють прямокутну матрицю $n \times m$. Запишемо співвідношення через мінори матриці перекривання $S_{ij}^{(\tilde{M}M)}$:

$$\cos\theta_\psi = \sqrt{2} \frac{\begin{vmatrix} S_{11}^{(\tilde{M}M)} & \dots & S_{1m}^{(\tilde{M}M)} \\ \dots & \dots & \dots \\ S_{m-11}^{(\tilde{M}M)} & \dots & S_{m-1m}^{(\tilde{M}M)} \\ \dots & \dots & \dots \\ S_{m1}^{(\tilde{M}M)} & \dots & S_{mm}^{(\tilde{M}M)} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} S_{11}^{(\tilde{M}M)} & \dots & S_{1m}^{(\tilde{M}M)} \\ \dots & \dots & \dots \\ S_{m-11}^{(\tilde{M}M)} & \dots & S_{m-1m}^{(\tilde{M}M)} \\ \dots & \dots & \dots \\ S_{m+11}^{(\tilde{M}M)} & \dots & S_{m+1m}^{(\tilde{M}M)} \end{vmatrix}}. \quad (13)$$

Отримані теоретичні результати можуть бути використані для розрахункових схем, де враховується інтеграл перекривання ХФ. Наприклад, у напівемпіричних методах *IENT- α* [20] та *MIENT- α* [16].

Матриця електронної густини

Для АКС M та \tilde{M} матриці електронної густини $\rho(\vec{r}, \vec{r}')_1^{(M)}$ та $\rho(\vec{r}, \vec{r}')_1^{(\tilde{M})}$ першого порядку мають вигляд відповідно:

$$\rho_1^{(M)}(\vec{r}', \vec{r}) = 2 \cdot \sum_{i=1}^m \psi_i^{(M)}(\vec{r}') \cdot \psi_i^{(M)}(\vec{r}), \quad (14)$$

або в ортогональному базісі:

$$\rho_1^{(\tilde{M})}(\vec{r}', \vec{r}) = 2 \cdot \sum_{i=1}^{n-2} \psi_i^{(\tilde{M})}(\vec{r}') \cdot \psi_i^{(\tilde{M})}(\vec{r}) + \psi_{n-1}^{(\tilde{M})}(\vec{r}') \cdot \psi_{n-1}^{(\tilde{M})}(\vec{r}) + \psi_n^{(\tilde{M})}(\vec{r}') \cdot \psi_n^{(\tilde{M})}(\vec{r}) \quad (15)$$

Визначимо кут повороту між “векторами” $\rho_1^{(M)}(\vec{r}', \vec{r})$ і $\rho_1^{(\tilde{M})}(\vec{r}', \vec{r})$:

$$\cos\theta_\rho = \frac{\int \rho_1^{(M)}(\vec{r}', \vec{r}) \rho_1^{(\tilde{M})}(\vec{r}', \vec{r}) dV dV'}{\sqrt{\int \rho_1^{(M)}(\vec{r}', \vec{r}) \rho_1^{(M)}(\vec{r}', \vec{r}) dV dV' \cdot \int \rho_1^{(\tilde{M})}(\vec{r}', \vec{r}) \rho_1^{(\tilde{M})}(\vec{r}', \vec{r}) dV dV'}}. \quad (16)$$

Знаменник у (16) – це добуток довжин векторів $\rho(\vec{r}, \vec{r}')_1^{(M)}$ і $\rho(\vec{r}, \vec{r}')_1^{(\tilde{M})}$, який дорівнює:

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}')_1^{(M)} \cdot \rho(\vec{r}, \vec{r}')_1^{(\tilde{M})} = \sqrt{4m} \cdot \sqrt{4m-2}.$$

Чисельник запишемо через $S_{ij}^{(\tilde{M}M)}$ з (10). Отже,

(16) можна переписати у вигляді:

$$\cos\theta_\rho = \frac{1}{\sqrt{m(4m-2)}} \times \left\{ 2 \cdot \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^{n-2} \left(S_{ki}^{(\tilde{M}M)} \right)^2 + \sum_{i=1}^m \left[\left(S_{n-1i}^{(\tilde{M}M)} \right)^2 + \left(S_{ni}^{(\tilde{M}M)} \right)^2 \right] \right\}. \quad (17)$$

Співвідношення (17) корисні для параметричних схем, описаних у [16,20]. Для НДП методів розрахунку $\cos\theta_\rho$ визначається через коефіцієнти розкладання МО (C_{ki}):

$$\cos\theta_\rho = \frac{2 \cdot \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^{n-2} (C_{ki})^2 + \sum_{i=1}^m (C_{n-1i}^2 + C_{ni}^2)}{\sqrt{m(4m-2)}}, \quad (18)$$

або

$$\cos\theta_\rho = \frac{2 \cdot \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^n (C_{ki})^2 - \sum_{i=1}^m (C_{n-1i}^2 + C_{ni}^2)}{\sqrt{m(4m-2)}}. \quad (19)$$

З умови нормування ХФ $\psi_k^{(M)}$ випливає тотожність для коефіцієнтів:

$$\sum_{k=1}^n C_{ki}^2 + \sum_{l_1=n_1+1}^{\tilde{n}_1} C_{l_1 i}^{(1)2} + \sum_{l_2=n_2+1}^{\tilde{n}_2} C_{l_2 i}^{(2)2} = 1. \quad (20)$$

Звідси

$$\cos\theta_\rho = \frac{1}{\sqrt{m(4m-2)}} \left[2m-2 \cdot \sum_{i=1}^m \left(\sum_{l_1=n_1+1}^{\tilde{n}_1} C_{l_1 i}^{(1)2} + \sum_{l_2=n_2+1}^{\tilde{n}_2} C_{l_2 i}^{(2)2} \right) - \sum_{i=1}^m (C_{n-1i}^2 + C_{ni}^2) \right]. \quad (21)$$

Сума у чисельнику

$$2 \cdot \sum_{i=1}^m \left(\sum_{l_1=n_1+1}^{\tilde{n}_1} C_{l_1 i}^{(1)2} + \sum_{l_2=n_2+1}^{\tilde{n}_2} C_{l_2 i}^{(2)2} \right) - \sum_{i=1}^m (C_{n-1i}^2 + C_{ni}^2) -$$

сумарна заселеність вакантних орбіталей фрагментів у АКС: чим більше значення цієї складової, тим менше $\cos\theta_\rho$.

“Включимо” вакантні орбіталі фрагментів $\psi_j^{(M)}$ ($j > m$) АКС, тоді матриця коефіцієнтів C – це матриця переходу від одного ортонормованого набору МО $\psi_k^{(1)}, \psi_l^{(2)}$ до другого ортонормованого набору ХФ $\psi_j^{(M)}$.

$$\sum_{k=1}^m C_{ki}^2 + \sum_{j=m+1}^{\tilde{n}_1+\tilde{n}_2} C_{kj}^2 = 1, \quad (22)$$

для будь-якого значення k . Враховуючи це, запишемо:

$$\cos\theta_\rho = \frac{1}{\sqrt{m(4m-2)}} \left[2m-2-2 \cdot \sum_{i=1}^m \left(\sum_{l_1=n_1+1}^{\tilde{n}_1} C_{l_1 i}^{(1)2} + \sum_{l_2=n_2+1}^{\tilde{n}_2} C_{l_2 i}^{(2)2} \right) - \sum_{i=m+1}^{\tilde{n}_1+\tilde{n}_2} (C_{n-1i}^2 + C_{ni}^2) \right], \quad (23)$$

Остання сума в чисельнику – внесок орбіталей КФ $\psi_{n_1}^{(1)}$ і $\psi_{n_2}^{(1)}$ у вакантні орбіталі АКС.

Результати

Розрахунки здійснені для АКС типу $Si_n Y_p X_m$, де Y – позначення водню (пасиватора [20]) у кількості p -атомів, X – замісник (m фрагментів). Рівняння ХФР розв'язувалися за схемами [16,20], що дозволило отримати не лише енергетичний спектр АКС, її ХФ, а також матричні елементи інтегралів перекривання $S_{ij}^{(MM)}$. За співвідношеннями (13) та (17) визначаються $\cos\theta_\psi, \cos\theta_\rho$. Результати розрахунків за методом [16] наведені у табл.1.

Особливі зауваження слід зробити щодо розрахунків $\cos\theta_\rho$ у тому випадку, коли X – атом галогену. У процесі розбудови повної ХФ $\psi^{(\tilde{M})}$, ХФ галогену вибираємо так, щоб один електрон знаходився на p -орбіталі, яка орієнтована вздовж лінії ХЗ Si-X, а три інші p -орбіталі були двічі зайняті. Табл. 1. дозволяє виявити відповідні закономірності для низки галогенів F-Cl-Br-I. Найбільшу зміну електронної структури викликає ХЗ кремнію з атомом фтору. Це свідчить про те, що

має місце суттєвий перерозподіл електронної густини у АКС за рахунок зміни електронної структури складових, тобто фтору та КФ типу $Si_n X_m$. Дія атомів йоду та броду на відповідні КФ досить близькі. Отже, можна виділити дві групи: до першої належить фтор, другу групу утворюють SiH_3, Cl, Br, I .

Таблиця 1. Розраховані значення $\cos\theta_\psi, \cos\theta_\rho$ для АКС типу $Si_n Y_p X_m$.

X	X-SiH ₃		X-Si ₂ H ₅		X-Si ₃ H ₇	
	$\cos\theta_\psi$	$\cos\theta_\rho$	$\cos\theta_\psi$	$\cos\theta_\rho$	$\cos\theta_\psi$	$\cos\theta_\rho$
F	0,5902	0,9445	0,583	0,9582	0,5543	0,977
SiH ₃	0,6499	0,9480	0,6403	0,9601	0,6361	0,9758
Cl	0,658	0,9504	0,6528	0,9629	0,6424	0,9733
I	0,6693	0,9503	0,6631	0,9629	0,6450	0,9738
Br	0,6693	0,9511	0,6646	0,9636	0,6446	0,9738

Слід зробити зауваження щодо геометрії АКС, яка відповідає релаксованій структурі. Розрахунки показують, що довжини ХЗ між атомами змінюються у межах $0,02 \pm 0,003 \text{ \AA}$, а кути $\cos\theta_\psi=0,01$, $\cos\theta_\rho=0,001$.

Аналіз отриманих кількісних результатів свідчить про те, що збільшення кількості атомів кремнію у АКС (за рахунок об'єднання двох однакових або подібних один до одного КФ, наприклад SiH_3-SiH_3 або $Si_2H_5-SiH_3$) спричиняє зменшення $\cos\theta_\psi$, але збільшення $\cos\theta_\rho$. Тобто перерозподіл електронної густини тим більший, чим менший розмір (чим меншу кількість атомів) мають КФ, що утворюють АКС. Ці результати корелюють з отриманими нами даними енергетичних характеристик міжфрагментарної взаємодії. У кластерному наближенні проводилися розрахунки з адсорбції КФ на поверхню Si (111). Фрагменти, що моделювали поверхню (підкладку) включали до 29 атомів кремнію з атомами водню, що насичують “обірвані” ХЗ (детально таке моделювання описано у роботі [21]). Між адсорбентом (SiH_4, Si_2H_6, Si_3H_9) та підкладкою (відповідний КФ [21]) розраховувалася енергія взаємодії за алгоритмом GAMESS [22]. Отже, отримані результати дозволяють стверджувати, що концепція фрагментації АКС є досить ефективним розрахунковим прийомом у процесі проведення квантово-хімічних оцінок складних сполук. Означений підхід доводить, що енергетичні та структурні характеристики АКС не залежать від того, який тип орбіталей використовуються: локалізовані [17], еквіва-

лентні [18], молекулярні [19] тощо. Аналогічний висновок належить проф. В.М.Татєвському [23].

Автори вдячні професору М.В.Ткачу за змістовну дискусію.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Tanaka K.* Nanotechnology towards the 21st Century // *Thin Sol. Films.* - 1999. - **341**. - P.120-125.
2. *Hersam M.C., Guisinger N.P., Lydrng J.W.* Silicon-based molecular nanotechnology // *Nanotechnology.* - 2000. - **11**. - P.70-76.
3. *Бугай А.А., Зарицкий И.М., Кончиц А.А., Лысенко В.С.* ЭПР в кремнии, аморфизированном ионной имплантацией // *ФТП.* - 1985. - **19**, №2. - С.257-262.
4. *Ткач М.В., Головацький В.А., Войцехівська О.М., Міхальова М.Я.* Фононный спектр у сферичній наногетеросистемі з періодичною структурою // *УФЖ.* - 1999. - **44**, № 12. - С.1460-1464.
5. *Zaidi S.H., Chu An-S., Brueck S.R.J.* Optical properties of nanoscale, one-dimensional silicon grating structures // *J.Appl.Phys.* - **80**, No.12. - 1996. - P.6997-7008.
6. *Li B., Yu D., Zhang S.-L.* Raman spectral study of silicon nanowires // *Phys. Rev. B.* - **59**. - 1999. - P.1645-1654.
7. *Elemental and Molecular Clusters / Eds. G. Benedeki, M. Pachioni* - Berlin: Springer-Verlag, 1988. - 315 p.
8. *Begemann W., Meiwes-Broer K.H., Lutz H.O.* Unimolecular decomposition of sputtered Al_n^+ , Cu_n^+ and Si_n^+ clusters // *Phys. Rev. Lett.* - 1986. - **56**, No.21. - P.2248-2251.
9. *Smith N.V.* Inverse photoemission // *Rep. Progr. Phys.* - 1988. - **51**. - P.883-921.
10. *Tsong T.T.* Pulsed-laser-stimulated field ion emission from metal and semiconductor surfaces: A time-of-flight study of the formation of atomic, molecular, and cluster ions // *Phys. Rev. B.* - 1984. - **30**, No.9. - P.4946-4961.
11. *Seabaugh A.C., Mazumder P.* Scanning the issue // *Proc. IEEE.* -1999.- **87**.- P. 535-545.
12. *Покутний С.И.* Размерное квантование носителей заряда в квазинульмерных структурах // *ФТТ.* - 1993. - **35**, №2. - С.257-264.
13. *Кулиш М.В., Кунец В.П., Лисица М.П.* Оптические методы определения параметров нанокристаллов в квазинульмерных полупроводниковых структурах // *УФЖ.* - 1996. - **41**, №11-12. -С.1075-1087.
14. *Gavartin J.L., Matthai C.C.* The electronic structure and luminescence properties of porous silicon and silicon nanoclusters // *Materials Science and Engineering.* - 1995. - **35**. - P.459-462.
15. *Delerie C., Allan G., Lannoo M.* Potical band gap of Si nanoclusters // *Journal of Luminescence.* - 1999. - **80**. - P.65-73.
16. *Ковальчук В.В.* Модельний аналіз деяких кластерних сполук // *Науковий вісник ЧДУ.* Вип. 50: Фізика. - Чернівці: ЧДУ, 1999. - С.8-12.
17. *Маделунг О.* Физика твердого тела. Локализованные состояния: Пер. с нем. и англ. - М.: Наука, 1985.
18. *Абаренков И.В., Братицев В.Ф., Тулуб А.В.* Начала квантовой химии. - М.: Высш. шк.,1989.
19. *Герасимов А.А.* Молекулярные модели мезоморфизма: Автореф. дис. ...докт. физ-мат. наук. - Киев, 1992. - 37 с.
20. *Ковальчук В.В.* IENT-α дослідження поверхні кремнію // *УФЖ.* - 1995. - №7. - С.716-719.
21. *Kovalchuk V.V., Chislov V.V., Yanchuk V.A.* Cluster model of the real Silicon surface // *Phys. Stat. Sol. (b).* -1995. - **187**, No.2. - P.K47-K50.
22. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Su S., Windus T.L., Dupus M., Montgomery J.* General Atomic and Molecular Electronic Structure System // *J. Comp. Chem.* - 1993. - **14**. - P.1347-1363.
23. *Татєвский В.М.* Атомы в молекулах и квантовомеханическая интерпретация понятий классической теории химического строения // *Вестн. Моск. ун-та. Сер.2: Химия.* - 1999.- **40**, №2. - С.75-79.