

## МІЖФРАГМЕНТАРНА ВЗАЄМОДІЯ У НАНОКЛАСТЕРНИХ СПОЛУКАХ

<sup>1</sup>Одеський державний екологічний університет  
<sup>2</sup>Національний авіаційний університет

kvp@nau.edu.ua

### Вступ. Постановка задачі

Аналіз утворення хімічних зв'язків між нанокластерними фрагментами (НКФ) представляє собою не лише актуальну теоретичну задачу, але визначає дорожню карту проведення вимірювань на рівні нанотехнологій. Отже, визначивши молекулярні орбіталі (МО) нанокластерів (НК) через МО НКФ, дозволяє розглядати будь-який нанокластер (НК), як систему пов'язаних між собою НКФ. Очевидно, що при утворенні хімічних зв'язків (ХЗ) між НКФ змінюється електронна структура НК в цілому. При цьому, зокрема, змінюється розподіл електронної густини. Отже, розробці моделі визначення перерозподілу електронної густини в НК присвячена робота.

### Виклад основного матеріалу

Припустимо, що НК складається з двох НКФ (або ж менших за геометричним розміром НК). Позначимо НКФ символом  $F^i$ , де  $i = 1, 2$  нумерує НКФ. Щоб отримати орбіталі для  $i$ -го КФ:  $\psi_j^i$ , де індекс  $j$  - номер орбіталі  $i$ -го НКФ, вирішується рівняння Хартрі-Фока-Рутана (ХФР) у наближенні МО, як лінійної комбінації скінченної кількості атомних орбіталей (ЛКАО) [1]:

$$\sum_{\mu > \nu} C_{i\mu} (F_{\mu\nu} - E_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (1)$$

У методі ХФР МО, записують у вигляді ЛКАО  $\zeta_\mu$  атомів, що утворюють певний НК (або  $i$  - НКФ):

$$\psi_j^i = \sum_{\mu=1}^{occ} C_{i\mu} \zeta_\mu^i \quad (2)$$

$C_{i\mu}$  - коефіцієнти розкладу, що показують внесок окремих АО у МО;

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + V_{\mu\nu},$$

$$H_{\mu\nu} \equiv \langle \zeta_\mu | \hat{K} - \sum_a \hat{V}_a | \zeta_\nu \rangle,$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \zeta_\mu | \zeta_\nu \rangle.$$

$$V_{\mu\nu} = \sum_i^{occ} C_{i\lambda} C_{i\sigma} \left[ \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \cdot \langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle \right],$$

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \langle \zeta_\mu(i) \zeta_\nu(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \zeta_\lambda(j) \zeta_\sigma(j) \rangle \quad (3)$$

$S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}$  - матричні елементи (МЕ) інтегралів перекривання АО та гамільтоніану взаємодії, відповідно;  $H_{\mu\mu}$  - діагональні МЕ - «кулонівські» інтеграли (КІ), характеризують електронегативність атома, до складу якого входить  $\mu$  - АО;  $H_{\mu\nu}$  - недіагональні МЕ - «резонансні» інтеграли (РІ). Індекс  $j$  нумерує  $n_i$  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 структура НКФ (або навіть НК) така, для якої на найвищих ( $n_i$ ) зайнятих енергетичних рівнях ( $\psi_{n_1}^{(1)}, \psi_{n_2}^{(2)}$ ) знаходиться лише один електрон (тобто структури подібні до органічних радикалів [28]). Це означає, що орбіталі  $\psi_{n_i}^i$  не є виродженими. Позначимо орбіталі НК (що утворений, наприклад, з двох НКФ  $F^{(1)}$  та  $F^{(2)}$ ) через  $\psi_1^M, \psi_2^M \dots \psi_m^M$ , де  $m = n_1 + n_2 - 1$ .

Будь-яку орбіталь НК  $\psi_j^{(M)}$  можна записати як лінійну комбінацію МО НКФ  $\psi_k^{(1)}, \psi_p^{(2)}$ :

$$\zeta_j^{(M)} = \sum_{k=1}^{n_1^*} C_{jk}^{(1)} \zeta_k^{(1)} + \sum_{p=1}^{n_2^*} C_{jp}^{(2)} \zeta_p^{(2)} \quad (4) \quad \begin{array}{l} \text{Повна хвильова функція (ХФ)} \\ \psi^{(M)} \text{ M-го НК визначається через АО:} \end{array}$$

$$\psi^{(M)} = \frac{1}{\sqrt{(2 \cdot m)!}} \det \left\| \zeta_1^{(M)}(\alpha) \dots \zeta_m^{(M)}(\alpha), \zeta_1^{(M)}(\beta) \dots \zeta_m^{(M)}(\beta) \right\|, \quad (5)$$

де  $\zeta_1^M(\alpha), \zeta_1^M(\beta)$  – хвильові функції, що відповідають орієнтаціям спінів  $\alpha$  та  $\beta$  відповідно. Аналогічно запишемо хвильові функції для НКФ  $F^{(1)}(\psi^{(1)})$  та  $F^{(2)}(\psi^{(2)})$ :

$$\psi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{(2 \cdot n_1 - 1)!}} \det \left\| \zeta_1^{(1)}(\alpha) \dots \zeta_{n_1}^{(1)}(\alpha), \zeta_1^{(1)}(\beta) \dots \zeta_{n_1 - 1}^{(1)}(\beta) \right\|, \quad (6)$$

$$\psi^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{(2 \cdot n_2 - 1)!}} \det \left\| \zeta_1^{(2)}(\alpha) \dots \zeta_{n_2}^{(2)}(\alpha), \zeta_1^{(2)}(\beta) \dots \zeta_{n_2 - 1}^{(2)}(\beta) \right\|, \quad (7)$$

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

Утворення НК з НКФ, змінюється електронна структура власне НКФ. Щоб охарактеризувати ступінь цих змін, запишемо повну хвильові функції НК у вигляді, що відповідає просторовому розташуванню електронної густини т.зв. ідеальних (у сенсі відповідності геометрії макроструктури) складових НКФ.

Нехай цей НК має позначку  $M$ . Позначимо НК зі зміненою електронною конфігурацією НКФ (за рахунок їх

об'єднання) символом  $\tilde{M}$ . У цьому випадку, кожний з НКФ має два різних за спіном стани. Тобто з двох фрагментів можна скомбінувати чотири стана, різних за спінами. Спін  $M$ -ї НК дорівнює нулю, тому з цих чотирьох станів потрібно вибрати синглетний стан, тоді три інших стани відповідають триплету. Приймаючи це до уваги запишемо хвильові функції НК  $\tilde{M}$  у вигляді:

$$\begin{aligned} \psi^{(\tilde{M})} = \frac{A}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{(2 \cdot m)!}} \det \left\| \zeta_1^{(1)}(\alpha) \dots \zeta_{n_1 - 1}^{(1)}(\alpha), \zeta_1^{(2)}(\alpha) \dots \zeta_{n_2 - 1}^{(2)}(\alpha), \right. \right. \\ \left. \zeta_{n_1}^{(1)}(\alpha), \zeta_1^{(1)}(\beta) \dots \zeta_{n_1 - 1}^{(1)}(\beta), \zeta_1^{(2)}(\beta) \dots \zeta_{n_2 - 1}^{(2)}(\beta), \zeta_{n_2}^{(2)}(\beta) \right\| + \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{(2 \cdot m)!}} \det \left\| \zeta_1^{(1)}(\alpha) \dots \zeta_{n_1 - 1}^{(1)}(\alpha), \zeta_1^{(2)}(\alpha) \dots \zeta_{n_2 - 1}^{(2)}(\alpha) \right. \right. \\ \left. \left. \zeta_{n_2}^{(2)}(\alpha), \zeta_1^{(1)}(\beta) \dots \zeta_{n_1 - 1}^{(1)}(\beta), \zeta_1^{(2)}(\beta) \dots \zeta_{n_2 - 1}^{(2)}(\beta), \zeta_{n_1}^{(1)}(\beta) \right\| \right\}, \quad (8) \end{aligned}$$

де  $A$  – нормувальна стала. Для ортогональних АО  $A=1$ . Перенумеруємо АО у такій послідовності:

$$\zeta_1^{(1)}, \dots, \zeta_{n_1 - 1}^{(1)}, \zeta_1^{(2)}, \dots, \zeta_{n_2 - 1}^{(2)}, \zeta_{n_1}^{(1)}, \zeta_{n_2}^{(2)},$$

тобто усього  $n_1 + n_2 = n$  АО. Позначимо ці орбіталі символом  $\zeta_i^{\tilde{M}}$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ).

АО не є ортогональними:

$$\langle \zeta_i^{\tilde{M}} | \zeta_j^{\tilde{M}} \rangle = \tilde{S}_{ij}, \quad (9)$$

Для спрощення розрахунків перейдемо до ортонормованого набору хвильових функцій  $\tilde{\zeta}_i^{\tilde{M}}$ :

$$\tilde{\zeta}_j^{\tilde{M}} = \sum_{k=1}^n b_{kj} \cdot \zeta_k^{\tilde{M}}, \quad (10)$$

$$i = 1, 2, \dots, n, \langle \tilde{\zeta}_i^{\tilde{M}} | \tilde{\zeta}_j^{\tilde{M}} \rangle = \delta_{ij}.$$

Коефіцієнти  $b_{kj}$  можна підібрати таким чином, щоб МО (8) не змінювалася. Запишемо хвильові функції  $\psi^{(\tilde{M})}$  НК через  $\tilde{\zeta}_i^{\tilde{M}}$ :

$$\begin{aligned} \psi^{(\tilde{M})} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{(2 \cdot m)!}} \left\{ \det \left\| \tilde{\zeta}_1^{(\tilde{M})}(\alpha) \dots \tilde{\zeta}_{n-2}^{(\tilde{M})}(\alpha), \tilde{\zeta}_{n-1}^{(\tilde{M})}(\alpha), \tilde{\zeta}_1^{(\tilde{M})}(\beta), \right. \right. \\ \left. \dots \tilde{\zeta}_{n-2}^{(\tilde{M})}(\beta), \tilde{\zeta}_n^{(\tilde{M})}(\beta) \right\| + \det \left\| \tilde{\zeta}_1^{(\tilde{M})}(\alpha), \dots, \tilde{\zeta}_{n-2}^{(\tilde{M})}(\alpha), \tilde{\zeta}_n^{(\tilde{M})}(\alpha), \right. \\ \left. \tilde{\zeta}_1^{(\tilde{M})}(\beta), \dots, \tilde{\zeta}_{n-2}^{(\tilde{M})}(\beta), \tilde{\zeta}_{n-1}^{(\tilde{M})}(\beta) \right\| \right\}, \quad (11) \end{aligned}$$

Розглядаючи МО  $\psi^{(\tilde{M})}$  та  $\psi^{(M)}$ , як вектори у гільбертовому просторі, введемо кут  $\text{Cos}\theta_\psi$  між цими векторами, як, у певному сенсі, міру відмінності цих векторів між собою:

$$\text{Cos}\theta_\psi = \langle \psi^{(\tilde{M})} | \psi^{(M)} \rangle. \quad (12)$$

Інтеграли перекривання  $S_{ij}^{(\tilde{M}M)}$  між орбіталями  $\zeta_j^M$  та  $\zeta_i^{\tilde{M}}$ :

$$S_{ij}^{(\tilde{M}M)} = \langle \zeta_i^{(\tilde{M})} | \zeta_j^{(M)} \rangle = \sum_{k=1}^n b_{ki} \langle \zeta_k^{(\tilde{M})} | \zeta_j^{(M)} \rangle. \quad (13)$$

Для інтегралів  $\langle \zeta_k^{(\tilde{M})} | \zeta_j^{(M)} \rangle$  з урахуванням (4) маємо:

$$\text{Cos}\theta_\psi = \sqrt{2} \cdot \begin{vmatrix} S_{11}^{(\tilde{M}M)} & \dots & S_{1m}^{(\tilde{M}M)} \\ \dots & \dots & \dots \\ S_{m-11}^{(\tilde{M}M)} & \dots & S_{m-1m}^{(\tilde{M}M)} \\ S_{m1}^{(\tilde{M}M)} & \dots & S_{mm}^{(\tilde{M}M)} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} S_{11}^{(\tilde{M}M)} & \dots & S_{1m}^{(\tilde{M}M)} \\ \dots & \dots & \dots \\ S_{m-11}^{(\tilde{M}M)} & \dots & S_{m-1m}^{(\tilde{M}M)} \\ S_{m+11}^{(\tilde{M}M)} & \dots & S_{m+1m}^{(\tilde{M}M)} \end{vmatrix}, \quad (16)$$

Перший, з наведених детермінантів, утворюється шляхом викреслювання з  $\tilde{S}_{ij}^{(\tilde{M}M)}$  останнього рядка, другий – передостаннього.

Отримані теоретичні результати можуть бути використані для розрахункових схем, де враховується інтеграли перекривання хвильових функцій.

$$\zeta_j^{(M)} = \sum_{k=1}^n C_{ki}^{(\tilde{M})} \zeta_k + \sum_{l_1=n_1+1}^{n_1^*} C_{il_1}^{(1)} \zeta_{l_1}^{(1)} + \sum_{l_2=n_2+1}^{n_2^*} C_{il_2}^{(2)} \zeta_{l_2}^{(2)}, \quad (17)$$

Вираз для  $\text{Cos}\theta_\psi$ :

$$\text{Cos}\theta_\psi = \sqrt{2} \cdot \begin{vmatrix} C_{11} \dots C_{1m-1} C_{1m} \\ \dots \\ C_{m-11} \dots C_{m-1m} \\ C_{m1} \dots C_{mm} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} C_{11} \dots C_{1m-1} C_{1m} \\ \dots \\ C_{m-11} \dots C_{m-1m} \\ C_{m+11} \dots C_{m+1m} \end{vmatrix} \quad (18)$$

Сюди входять мінори матриці коефіцієнтів розкладу АО, аналогічні мінорам, записаним через інтеграли перекривання (16).

Припустимо, що хімічні зв'язки між фрагментами сполуки утворений за рахунок лише орбіта лей  $\zeta_m^{(M)}$ . Запишемо її у вигляді  $\zeta_m^{(M)} = a \cdot \zeta_{n_1}^{(1)} + \sqrt{1-a^2} \cdot \zeta_{n_2}^{(2)}$ . При цьому, всі інші орбітали збігаються з відповідними фрагментарними орбіталями  $\zeta_k^{(1)}$ , або  $\zeta_k^{(2)}$  ( $l < n_2$ ). Тоді  $C_{ii} = 1$  ( $i < n-1$ ),  $C_{ij} = 0$  ( $i \neq j, i \leq n-1, j \leq$

а) для збудженого стану першого НКФ у НК, тобто якщо  $\zeta_k^{(\tilde{M})} = \zeta_k^{(1)}$ :

$$\langle \zeta_k^{(1)} | \zeta_j^{(M)} \rangle = C_{kj}^{(1)} + \sum_{l=1}^{n_2^*} C_{lj}^{(2)} \langle \zeta_k^{(1)} | \zeta_l^{(2)} \rangle, \quad (14)$$

б) якщо  $\zeta_k^{(\tilde{M})} = \zeta_l^{(2)}$

$$\langle \zeta_l^{(2)} | \zeta_j^{(M)} \rangle = C_{lj}^{(2)} + \sum_{k=1}^{n_1^*} C_{ki}^{(1)} \langle \zeta_k^{(1)} | \zeta_l^{(2)} \rangle, \quad (15)$$

Інтеграли перекривання  $\tilde{S}_{ij}^{(\tilde{M}M)}$  утворюють прямокутну матрицю ( $n \times m$ :  $n$  рядків, то  $m$  стовпчиків). Підставимо у вираз для кута  $\text{Cos}\theta_\psi$  МО  $\psi^{(\tilde{M})}$  та  $\psi^{(M)}$ . Запишемо співвідношення через мінори матриці  $\tilde{S}_{ij}^{(\tilde{M}M)}$ :

### Випадок знехтування інтегралами перекривання

У випадку, коли всі інтеграли перекривання  $\tilde{S}_{ij}^{(\tilde{M}M)}$  дорівнюють нулю (це має місце в методах НДП, див. [2]), виділяючи внески зайнятих орбіталей НКФ, маємо:

$n-1$ ),  $C_{n-1n-1} = a$ ,  $C_{nn-1} = \sqrt{1-a^2}$  та  $\text{Cos}\theta_\psi = \sqrt{2}a \cdot \sqrt{1-a^2}$ . Припускаючи, що  $\text{Cos}\alpha = a$ ,  $\text{Sin}\alpha = \sqrt{1-a^2}$  маємо:

$$\text{Cos}\theta_\psi = \frac{\text{Sin}2\alpha}{\sqrt{2}}, \quad (19)$$

Очевидно, що  $\text{Cos}\theta_\psi \equiv \max$ , якщо  $\theta_\psi = 45^\circ$ , тобто  $\text{Cos}\theta_\psi = \frac{\sqrt{2}}{2}$ . Таким чином,  $\zeta_m^{(M)} = \frac{1}{2} \cdot (\zeta_{n_1}^{(1)} + \zeta_{n_2}^{(2)})$ , тобто електронна пара, що зв'язує фрагменти, має максимум розподілу електронної густини

між НКФ на середині хімічного зв'язку. У іншому випадку:  $\text{Sin} \alpha \neq \sqrt{1 - a^2}$ , значення  $\text{Cos} \theta_\psi < \frac{\sqrt{2}}{2}$ ; тобто виникає поляризація хімічного зв'язку. Як граничний випадок маємо іонний тип, тоді  $\text{Cos} \theta_\psi = 0$ . Поворот вектора у гільбертовому просторі при утворенні хімічного зв'язку відбувається насамперед унаслідок виникнення сполученої електронної пари.

**Приклад використання**

Фрагментарний аналіз утворення білкових молекул з радикальних фрагментів з відкритими оболонками [2], свідчить про те, що внески вакантних орбіталей фрагментів не перевищують одного-двох відсотків. Ґрунтуючись на цьому факті, розглянемо випадок повного знехтування

внесками від вакантних МО. Припустимо, що серед вакантних орбіталей АКС є така ХФ  $\psi_{m+1}^{(M)}$  для якої внески вакантних орбіталей КФ достатньо малі. По суті - це розрхляюча МО, яка складена з  $\psi_{n_1}^{(1)}$  та  $\psi_{n_2}^{(2)}$ . Приймаючи до уваги співвідношення (18), молекулярна орбіталь  $\psi_{m+1}^{(M)}$  має вигляд:  $\psi_{m+1}^{(M)} = \sqrt{1 - a^2} \cdot \psi_{n_1}^{(1)} - a \cdot \psi_{n_2}^{(2)}$ . У цьому випадку з коефіцієнтів  $C_{ki}$  можна скласти квадратну матрицю, включаючи хвильові функції  $\psi_{m+1}^{(M)}$ . Причому, така матриця (позначимо її, як  $\tilde{C}$ ) є матрицею переходу від одного ортонормованого набору хвильових функцій ( $\psi_k^{(M)}$ ,  $k = 1, 2, \dots, n$ ) до іншого ( $\psi_i^{(M)}$ ,  $i = 1, 2 \dots, m, m + 1$ ). Матриця  $\tilde{C}$  має вигляд:

$$\tilde{C} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1m} & C_{1m+1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{n-21} & C_{n-22} & \dots & C_{n-2m} & C_{n-2m+1} \\ C_{n-11} & C_{n-12} & \dots & C_{n-1m} & C_{n-1m+1} \\ C_{n1} & C_{n2} & \dots & C_{nm} & C_{nm+1} \end{vmatrix} \quad (20)$$

Очевидно, що перший детермінант у співвідношенні (18) - це алгебраїчне доповнення елемента  $C_{nm+1}$  у матриці  $\tilde{C}$ , а другий (з точністю до знака) - доповнення елемента  $C_{n-1m+1}$ . Запишемо обернену матрицю  $\tilde{C}^{-1}$ . Її елементи  $\tilde{C}^{-1} = dC_{ji}$ , де  $dC_{ji}$  - алгебраїчне доповнення елемента  $C_{ji}$  в матриці  $\tilde{C}$ .

Можна показати, що детермінант  $\tilde{C}$  дорівнює одиниці, тому:

$$\text{Cos} \theta_\psi = -\sqrt{2d} C_{n-1m+1} dC_{nm+1} = -\sqrt{2d} C_{m+1n-1}^{-1} C_{m+1n}^{-1}, \quad (21)$$

$$\rho_1^{(M)}(\vec{r}', \vec{r}) = 2 \cdot \sum_{i=1}^m \psi_i^{(M)}(\vec{r}') \cdot \psi_i^{(M)}(\vec{r}), \quad (23)$$

$$\rho_1^{(\tilde{M})}(\vec{r}', \vec{r}) = 2 \cdot \sum_{i=1}^{n-2} \psi_i^{(\tilde{M})}(\vec{r}') \cdot \psi_i^{(\tilde{M})}(\vec{r}) + \psi_{n-1}^{(\tilde{M})}(\vec{r}') \cdot \psi_{n-1}^{(\tilde{M})}(\vec{r}) + \psi_n^{(\tilde{M})}(\vec{r}') \cdot \psi_n^{(\tilde{M})}(\vec{r}), \quad (24)$$

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

$$\text{Cos} \theta_\rho = \frac{\int \rho_1^{(M)}(\vec{r}', \vec{r}) \cdot \rho_1^{(\tilde{M})}(\vec{r}', \vec{r}) \cdot dV \cdot dV'}{\sqrt{\int \rho_1^{(M)} \rho_1^{(M)} dV \cdot dV' \cdot \int \rho_1^{(\tilde{M})} \rho_1^{(\tilde{M})} dV \cdot dV'} \quad (25)$$

Знаменник у (25) - добуток довжин векторів  $\rho(\vec{r}, \vec{r}')_1^{(M)}$ ,  $\rho(\vec{r}, \vec{r}')_1^{(\tilde{M})}$  - 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  $\tilde{S}_{ij}^{(\tilde{M}M)}$  з (13). Таким чином, (25) можна переписати у вигляді:

Враховуючи унітарність матриці  $\tilde{C}$  (а також, що МЕ  $C_{ki}$  - є дійсними) маємо:

$$\text{Cos} \theta_\psi = -\sqrt{2d} C_{n-1m+1} dC_{nm+1}, \quad (22)$$

тобто у формулу для  $\text{Cos} \theta_\psi$  входять лише два коефіцієнти (при  $\psi_{n_1}^{(1)}$ ,  $\psi_{n_2}^{(2)}$ ) до складу МО  $\psi_{m+1}^{(M)}$ .

**Матриця електронної густини**

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

$$\text{Cos}\theta_\rho = \frac{2 \cdot \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^{n-2} (s_{ki}^{(MM)})^2 + \sum_{i=1}^m [(s_{n-1i}^{(MM)})^2 + (s_{ni}^{(MM)})^2]}{\sqrt{m \cdot (4m-2)}}, \quad (26)$$

Співвідношення (26) – є корисним для параметричних схем, у яких знехтування інтегралами перекривання не впроваджується. Для НДП методів розрахунку,

$$\text{Cos}\theta_\rho = \frac{2 \cdot \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^{n-2} (c_{ki})^2 + \sum_{i=1}^m (c_{n-1i}^2 + c_{ni}^2)}{\sqrt{m \cdot (4m-2)}}, \quad (27)$$

або

$$\text{Cos}\theta_\rho = \frac{2 \cdot \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^n (c_{ki})^2 - \sum_{i=1}^m (c_{n-1i}^2 + c_{ni}^2)}{\sqrt{m \cdot (4m-2)}}, \quad (28)$$

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

$$\sum_{k=1}^n C_{ki}^2 + \sum_{l_1=n_1+1}^{\tilde{n}_1} C_{l_1i}^{(1)2} + \sum_{l_2=n_2+1}^{\tilde{n}_2} C_{l_2i}^{(2)2} = 1, \quad (29)$$

Звідси

$$\text{Cos}\theta_\rho = \frac{2m-2 \cdot \sum_{i=1}^m (\sum_{l_1=n_1+1}^{\tilde{n}_1} C_{l_1i}^{(1)2} + \sum_{l_2=n_2+1}^{\tilde{n}_2} C_{l_2i}^{(2)2}) - \sum_{i=1}^m (c_{n-1i}^2 + c_{ni}^2)}{\sqrt{m \cdot (4m-2)}}, \quad (30)$$

$$\text{Сума у чисельнику} - \sum_{i=1}^m (\sum_{l_1=n_1+1}^{\tilde{n}_1} C_{l_1i}^{(1)2} + \sum_{l_2=n_2+1}^{\tilde{n}_2} C_{l_2i}^{(2)2}) - \sum_{i=1}^m (c_{n-1i}^2 + c_{ni}^2) -$$

це сумарна заселеність вакантних орбіталей фрагментів у НК; чим більше значення цієї складової, тим менше  $\text{Cos}\theta_\rho$ .

Знехтуємо вакантними орбіталями фрагментів  $\psi_j^{(M)}$  ( $j > m$ ) НК, тоді матриця коефіцієнтів  $C$  - це матриця переходу від одного ортонормованого набору МО

$\psi_k^{(1)}, \psi_l^{(2)}$  до другого ортонормованого набору хвильових функцій  $\psi_j^{(M)}$ , тому

$$\sum_{k=1}^m C_{ki}^2 + \sum_{j=m+1}^{\tilde{n}_1+\tilde{n}_2} C_{kj}^2 = 1, \quad (31)$$

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

$$\text{Cos}\theta_\rho = \frac{2m-2 \cdot \sum_{i=1}^m (\sum_{l_1=n_1+1}^{\tilde{n}_1} C_{l_1i}^{(1)2} + \sum_{l_2=n_2+1}^{\tilde{n}_2} C_{l_2i}^{(2)2}) - \sum_{i=m+1}^{\tilde{n}_1+\tilde{n}_2} (c_{n-1i}^2 + c_{ni}^2)}{\sqrt{m \cdot (4m-2)}}, \quad (32)$$

Остання сума в чисельнику – внесок орбіталей НКФ  $\zeta_{n_1}^{(1)}, \zeta_{n_2}^{(1)}$  у вакантні орбіталі КС.

Якщо знехтувати внесками вакантних орбіталей НКФ  $\psi_i^{(M)}$ , ( $i \leq m$ ), а також у  $\psi_{m+1}^{(M)}$ , які відповідають розрихляючим орбіталям.

$$\text{Cos}\theta_\rho = \frac{2m-2 - c_{n-1m+1}^2 + c_{nm+1}^2}{\sqrt{m \cdot (4m-2)}}, \quad (33)$$

Значення  $\text{Cos}\theta_\rho$  у цьому наближенні визначається тими ж коефіцієнтами, що й у формулі для визначення  $\text{Cos}\theta_\psi$ .

### **Висновки. Результати тестових розрахунків**

Реальна нанокластерна підсистема, до прикладу кремнію, складається з НК різних розмірів і різної морфології, тобто НКФ. Причому симетрія НКФ не завжди співпадає з симетрією матричного матеріалу [3]. Так, НКП може бути сформована з поліедричних структур. Отже, вивчення в

рамках молекулярно динамічної схеми таких НКФ дозволяють провести зіставлення з результатами вимірювань в експериментальних дослідженнях.

Співвідношення, що отримані у роботі, добре протестовані для НКФ з яких складаються НК кремнію певної симетрії. Розрахунки  $\text{Cos}\theta_\psi$  та  $\text{Cos}\theta_\rho$  за методом МІЕНТ –  $\alpha$  [1] отримані по формулах (16) та (26).

Для найпростішого випадку, коли  $\psi_{m+1}^{(M)} = -\sqrt{1-a^2} \cdot \psi_{n_1}^1 + a^2 \cdot \psi_{n_2}^2$ ,

$C_{n-1m+1}^2 + C_{nm+1}^2 = 1$ , для будь-якого значення  $a$ , маємо:

$$\text{Cos}\theta_\rho = \frac{2m-1}{\sqrt{m \cdot (4m-2)}} = \sqrt{\frac{2m-1}{2m}}, \quad (34)$$

Зробимо зауваження щодо розрахунку  $\text{Cos}\theta_\rho$  для НК типу  $\text{Si}_N\text{X}_M$ , коли X – атом пасиватора (наприклад, галогену). Розбудовуючи хвильові функції атомів галогену та кремнію використовувалася концепція локалізованих орбіталей [1], орієнтованих уздовж ХЗ X–Si.

Результати тестування виявили відповідність значень  $\text{Cos}\theta_\psi$  із відомими закономірностями для низки галогенів в ряду  $F - Cl - Br - I$ , а також для фрагменту типу  $\text{SiH}_3$ . Найбільшу зміну електронної структури викликає хімічного зв'язку

кремнію з атомом фтору. Збільшення кількості атомів кремнію у НК зменшує  $\text{Cos}\theta_\psi$ . При цьому  $\text{Cos}\theta_\rho$  збільшується.

Взаємозв'язок між  $\text{Cos}\theta_\psi$  та  $\text{Cos}\theta_\rho$  не є тривіальним. Наприклад, переходячи від НКФ  $\text{SiH}_3 - F$  до  $\text{SiH}_3 - Br$ ,  $\text{Cos}\theta_\psi$  помітно збільшується ( $\approx 0,08$ ), а  $\text{Cos}\theta_\rho$  збільшується не суттєво ( $\approx 0,005$ ).

Між НКФ  $\text{SiH}_3 - X$  та  $\text{Si}_2\text{H}_5 - X$  існує суттєва різниця, щодо розподілу електронної густини.  $\text{Cos}\theta_\rho$  для однієї й тієї ж пари галогенів ( $Br, F$ ) у цих сполуках змінюється по-різному. Це свідчить про те, що має місце суттєвий перерозподіл електронної густини у НК за рахунок зміни електронної структури складових, тобто фрагментів. НКФ  $\text{SiH}_3$  істотно відрізняється від структур типу  $\text{Si}_2\text{H}_5$  та  $\text{Si}_5\text{H}_{11}$ .

### Література

1. Kovalchuk V., Smorgh M. Metrology of the Real Nanoclusters: Structure and Optical Characteristics. Metrology & Devices. 2020. – №2. – P. 56-60.

2. Kovalchuk V. Optical Properties of clusters // J. of Physics & Electronics, 2018. – Vol. 26 (1). – P. 29-34

3. Ковальчук В.В. Нанокластерна модифікація гетероструктур. – Одеса: ОДЕКУ: ТЕС, 2022. – 226 с.

**Ковальчук В.В., Квасніков В.П., Сморгж М.В.**

### МІЖФРАГМЕНТАРНА ВЗАЄМОДІЯ У НАНОКЛАСТЕРНИХ СПОЛУКАХ

*У роботі запропонована методика яка може бути використана для вимірювання характеристик глибоко субмікронних структур. Цей підхід є корисним для вирішення задач функціональної наноелектроніки. Зокрема, визначає дорожню карту проведення вимірювань на рівні нанотехнологій. Запропоновано розглядати будь-який атомарний кластер, як систему пов'язаних між собою фрагментів. Враховується зміна електронної структури атомарного кластеру. Методика може бути важливою при створенні пристроїв нового покоління.*

**Ключові слова:** моделювання, нанокластер, наноелектроніка, вимірювання

**Kovalchuk V.V., Kvasnikov V.P., Smorgh M.V.**

### INTERFRAGMENTARY INTERACTION IN NANOCUSTER COMPOUNDS

*The paper proposes a technique that can be used to measure the characteristics of deep submicron structures. This approach is useful for solving problems of functional nanoelectronics. In particular, it determines the roadmap for measurements at the level of nanotechnology. It is proposed to consider any atomic cluster as a system of interconnected fragments. The change in the electronic structure of the atomic cluster is taken into account. The technique can be important when creating new generation devices.*

**Keywords:** modeling, nanocluster, nanoelectronics, measurements