

Атомная и электронная структура кремниевых и кремний-металлических наночастиц Si_{20} , Si_{20}^- , NaSi_{20} и KSi_{20}

© Н.А. Борщ[¶], Н.С. Переславцева, С.И. Курганский

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

(Получена 23 марта 2006 г. Принята к печати 26 апреля 2006 г.)

Представлены результаты оптимизации атомной структуры и расчета электронной структуры кластеров Si_{20} , Si_{20}^- , NaSi_{20} и KSi_{20} . Для расчетов использовались полуэмпирические методы PM3 и AM1. Показано, что атомы Na и K стабилизируют фуллереноподобную кремниевую структуру. Анализируется влияние геометрии кластеров на их электронную структуру.

PACS: 36.40.Mr, 61.46.Bc, 61.48.+c, 73.22.-f

1. Введение

После открытия в 1985 году фуллерена C_{60} [1] появились предположения, что кремний также может образовывать сфероидалные или по крайней мере замкнутые кластеры. Долгое время синтезировать такие структуры не удавалось, и только в 2001 году японские ученые сообщили, что им удалось получить устойчивые кластеры из 12-ти и 18-ти атомов кремния с замкнутой структурой [2]. Для стабилизации кремниевой решетки внутри ее помещается атом переходного металла. Структура полученных кластеров представляет собой шестиугольную призму в случае кластера MeSi_{12} (Me — металл) или две шестиугольных призмы с общим основанием в случае кластера $\text{Me}_2\text{Si}_{18}$. В центре призмы находится атом металла. Такие кластеры предположительно могут служить „строительными кирпичиками“ при получении кремниевых нанотрубок — аналогов углеродных трубок [3].

Ранее (в 1964 году) были синтезированы соединения, структура которых построена из замкнутых кластеров кремния, в которые инкапсулированы атомы щелочных металлов — кремниевые клатраты [4]. Клатратные кристаллы кремния представляют собой упорядоченную структуру, построенную из правильных сфероидов $\text{Si}_{20} + \text{Si}_{24}$ или $\text{Si}_{20} + \text{Si}_{28}$. В первом случае получается структура I типа — Si_{46} , во втором структура II типа — Si_{136} . Кремниевые клатраты Si_{46} являются крайне неустойчивыми и до сих пор не синтезированы. Атомы металлов необходимы для стабилизации структуры [4]. Однако изолированные кластеры, из которых построена решетка клатратов, до сих пор получить не удалось.

Изучение структурных и электронных свойств кластеров Si_{20} , Si_{24} и Si_{28} крайне важно для понимания механизма образования клатратных кристаллов. Кроме того, они представляют значительный интерес и как самостоятельные объекты, поскольку свойства их атомной и электронной структуры сильно зависят как от числа атомов кремния, так и от сорта стабилизирующих атомов металла. Это значит, что можно получать структуры

с заданными свойствами путем выбора атома металла или же изменяя количество атомов Si, образующих кремниевый сфероид.

В данной работе мы представляем результаты оптимизации атомной структуры и расчета электронной структуры кластеров Si_{20} , Si_{20}^- , NaSi_{20} и KSi_{20} . Для оценки адекватности расчетов приводится сопоставление рассчитанного электронного спектра кластера Si_{20}^- с экспериментальными данными [5]. К сожалению, об экспериментах по исследованию атомной структуры рассматриваемых нами кластеров в литературе не сообщается.

2. Метод расчета

Расчеты проводились полуэмпирическими методами AM1 (Austin Model 1) и PM3 (Parameterised Model 3) [6–8]. Метод PM3 является более современной модификацией метода AM1. Основа этих методов — приближение МО ЛКАО (молекулярная орбиталь — линейная комбинация атомных орбиталей). Кроме того, используется приближение, в котором пренебрегается двухатомным дифференциальным перекрытием (neglect of diatomic differential overlap — NDDO) [9]. При создании методов AM1 и PM3 учитывалось значительно большее количество параметров, чем в других полуэмпирических методах, что обеспечивает более адекватные результаты расчетов. В методе AM1 параметры были определены по 100 молекулам (от 7 до 21 параметра на элемент), а в методе PM3 параметры оптимизированы по 657 молекулам (18 параметров на элемент). Как было показано нами в работе [10], расчет электронной структуры кремниевого кластера Si_{12}^- методом PM3 позволяет получить результаты, которые согласуются с экспериментальными данными значительно лучше, чем результаты расчета методом *ab initio* на базе 6-21G.

Исходя из этого для расчетов атомной и электронной структуры кластеров Si_{20} и Si_{20}^- мы использовали метод PM3. Для расчета кластеров NaSi_{20} и KSi_{20} метод PM3 неприменим, поскольку в нем не заложены параметры

[¶] E-mail: ssd18@phys.vsu.ru

для расчета систем, содержащих атомы щелочных металлов. Поэтому для кремний-металлических кластеров мы использовали метод АМ1. Анализ распределения заряда в кластерах проводился по методу Малликена.

В данных полуэмпирических методах полная энергия кластера вычисляется следующим образом:

$$E = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left(\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \right), \quad (1)$$

где

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(r_i) h \chi_{\nu}(r_i) dV_i, \\ \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(r_i) \chi_{\nu}(r_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_{\lambda}(r_j) \chi_{\sigma}(r_j) dV_i dV_j, \\ \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(r_i) \chi_{\lambda}(r_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_{\nu}(r_j) \chi_{\sigma}(r_j) dV_i dV_j, \\ P_{\mu\nu} = \sum_j^{\text{occ. MO}} c_{j\mu} c_{j\nu}$$

— матрица плотности, которая описывает распределение электронной плотности по молекуле (закрытые оболочки):

$$\rho(r) = 2 \sum_j \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{j\mu} c_{j\nu} \chi_{\mu}(r) \chi_{\nu}(r) = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}(r) \chi_{\nu}(r). \quad (2)$$

Выделяя вклады атомных орбиталей атомов I и J из (2), получим

$$\rho(r) = 2 \sum_I \sum_J \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(I, J) \chi_{\alpha}(r) \chi_{\beta}(r), \\ \alpha \in I, \quad \beta \in J. \quad (3)$$

После интегрирования левой и правой части (3) с учетом того, что атомные орбитали нормированы, получается

$$N = 2 \sum_I \sum_J \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(I, J) S_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} = 2 \sum_I \sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha}(I) + 2 \sum_I \sum_J \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(I, J) S_{\alpha\beta}(I, J) \quad (4)$$

(интеграл перекрытия $S_{\alpha\beta}(I, J) = 1$, если $\alpha = \beta$, $I = J$). Таким образом, полное число электронов кластера N в приближении МО ЛКАО оказывается формально распределенным по атомам и связям между ними. Величина $P_{\alpha\alpha}(I)$ есть электронная заселенность орбитали α , центрированной на атоме I , а $2P_{\alpha\beta}(I, J)S_{\alpha\beta}(I, J)$ —

электронная заселенность перекрытия орбиталей a и b , центрированных на атомах I и J . В методе Малликена электронные заселенности атомов получаются путем деления заселенности перекрытия орбиталей между рассматриваемой парой атомов поровну. Тогда полное число электронов, приписываемое атому I , равно

$$Q = 2 \sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha}(I) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(I, J) S_{\alpha\beta}(I, J), \\ I < J, \quad \alpha < \beta. \quad (5)$$

Полный заряд на атоме q_I (эффективный заряд) вычисляется как разность

$$q_I = Z_I - Q_I, \quad (6)$$

где Z_I — заряд ядра атома I .

В результате расчета получились собственные значения энергии каждой молекулярной орбитали, т.е. энергетический спектр, в котором каждую молекулярную орбиталь можно представить в виде уровня. Полные плотности состояний получались после того, как каждый энергетический уровень заменялся гауссовым распределением с полушириной 0.4 эВ и интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывались. Парциальные вклады s - и p -состояний кремния получались аналогично, при этом учитывалось, что интенсивность каждой линии, соответствующей молекулярной орбитали, равна сумме квадратов коэффициентов в разложении молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей. Для расчета теоретического фотоэлектронного спектра полуширина гауссова распределения принималась равной 0.2 эВ. Совмещение рассчитанных и экспериментальных спектров по энергетической шкале проводилось по положению главного максимума.

3. Атомная структура

3.1. Si_{20} и Si_{20}^-

Кластер Si_{20} (Si_{20}^-) показан на рис. 1, *a*. Структуры нейтрального и анионного кластера не имеют видимых отличий, поэтому для них мы приводим один рисунок. Атомная структура нейтрального кластера Si_{20} имеет симметрию группы C_{2h} . Для анионного кластера структура относится к группе симметрии D_{2h} , т.е. анионный кластер имеет более высокую симметрию, чем нейтральный.

В общем случае кластер можно представить как две гексагональные антипризмы, имеющие общее основание. Внутри каждой антипризмы помещается по одному атому кремния. Внутренние атомы кремния располагаются ближе к внешним основаниям антипризм. Общее основание имеет форму вытянутого шестиугольника. Четыре стороны этого шестиугольника равны по 2.48 Å и две — по 2.54 Å. Углы соответственно также не одинаковы:

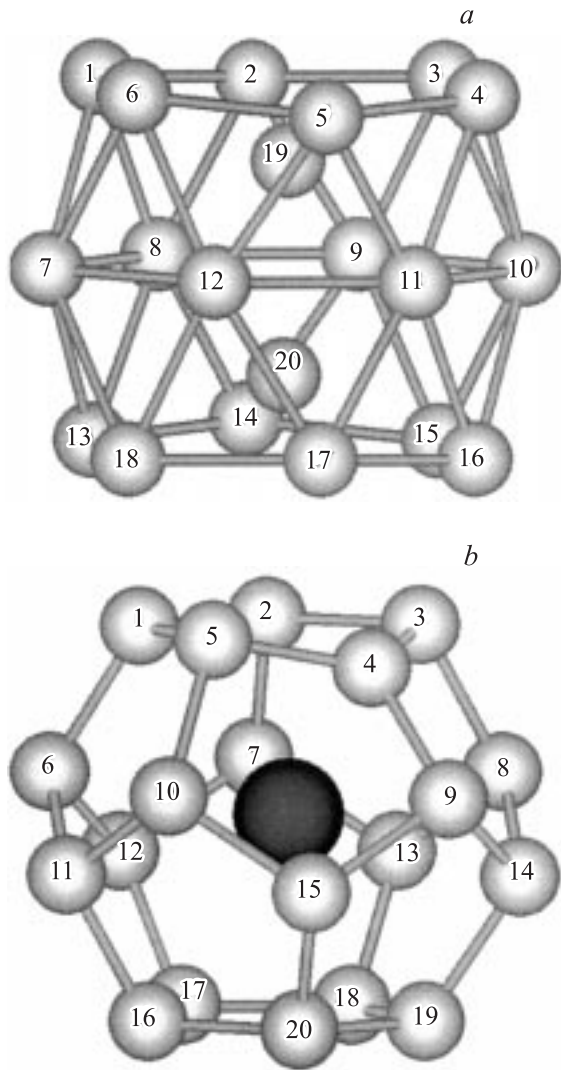


Рис. 1. Оптимизированная атомная структура кластеров $\text{Si}_{20}(\text{Si}_{20}^-)$ (a) и $\text{Na}(\text{K})\text{Si}_{20}$ (b).

четыре угла по 131.76° и два по 96.34° . Внешние основания антипризм представляют собой шестиугольники, форма которых ближе к правильной. Расстояния между атомами во внешних основаниях антипризм равны по 2.52 \AA . Четыре угла равны по 121.85° и два по 116.04° .

Двенадцать атомов кремния, лежащие во внешних основаниях антипризм, окружены четырьмя ближайшими соседями, а шесть атомов из центрального слоя имеют по шесть ближайших соседей. Атомы в структуре кластера образуют трехатомные кольца. В алмазной решетке $cd\text{-Si}$, как известно [11], образуются шестиатомные кольца, а в решетке клатратов — пяти- и шестиатомные [12,13]. Следует отметить, что атомная структура, полученная нами, существенно отличается от представленных, например, в работах [14–16]. Можно заметить только совпадение таких качественных особенностей, как число ближайших соседей, превышающее 4, и трехатомные кольца, которые образуют связи между

атомами кремния. В работе [15] отмечается также, что стабильность сфероподобных кремниевых кластеров Si_{20} обеспечивается за счет того, что один из атомов кремния помещается внутри полости. Аналогично и в рассчитанной нами структуре два внутренних атома кремния стабилизируют структуру кластера.

Хорошее согласие рассчитанных нами фотоэлектронных спектров кластера Si_{20}^- с экспериментальными, которое будет показано далее, позволяет с высокой долей вероятности предположить, что кластеры именно с рассчитанной в представленной работе структурой детектируются в эксперименте.

3.2. NaSi_{20} и KSi_{20}

В результате оптимизации атомной структуры кремниевых сфероидов, в которые инкапсулированы атомы натрия или калия, были получены кластеры NaSi_{20} и KSi_{20} , имеющие форму, близкую к форме правильного додекаэдра (см. рис. 1, b). Структура обоих кластеров относится к группе симметрии C_1 . В начальной структуре кластера атом металла помещался в центре правильного кремниевого додекаэдра. В процессе оптимизации он сместился от центра в направлении 4-го атома кремния, что привело к деформации кремниевого сфероида, причем атом натрия сместился на большее расстояние, чем атом калия (0.22 \AA против 0.17 \AA). Смещение атома металла от центра кремниевых полиэдров наблюдалось экспериментально в клатрате $\text{Na}_8\text{Si}_{136}$ [17,18].

Средние межатомные расстояния Si-Si в кластерах NaSi_{20} и KSi_{20} практически равны: 2.36 и 2.37 \AA соответственно. Минимальные и максимальные расстояния — между атомами кремния, которые лежат в ближайших к атому металла гранях, поскольку за счет смещения атома $\text{Na}(\text{K})$ от центра додекаэдра эти грани сильно деформируются. Среднее расстояние $\text{Na}(\text{K})\text{-Si}$ в обоих кластерах составляет 3.30 \AA . Максимальное расстояние Na-Si равно 3.49 \AA , а наибольшее расстояние K-Si — 3.42 \AA . Расстояние между атомом металла и четвертым атомом кремния — наименьшее из всех расстояний $\text{Na}(\text{K})\text{-Si}$ и составляет 2.67 \AA в кластере NaSi_{20} и 2.77 \AA в кластере KSi_{20} .

Геометрия ближайшего окружения в кластерах NaSi_{20} и KSi_{20} несколько отличается от геометрии в клатратах. В кремниевой решетке клатрата K_8Si_{46} , например, углы между кремниевыми связями изменяются от 108.42° до 124.20° [13]. Углы между связями Si-Si в кластере KSi_{20} меняются в интервале значений от 100.67° до 117.55° .

4. Распределение зарядов

Значения зарядов атомов в кластерах приведены в таблице. В нейтральном кремниевом кластере Si_{20} заряд распределен таким образом, что внутренние атомы Si имеют отрицательный заряд величиной $-0.673e$. Отрицательно заряжены также четыре из шести атомов,

Заряд атомов (в единицах элементарного заряда e) в кластерах Si_{20} , Si_{20}^- , $\text{Na}(\text{K})\text{Si}_{20}$

Атом	Заряд			
	Si_{20}	Si_{20}^-	NaSi_{20}	KSi_{20}
1	+0.180	+0.171	-0.019	+0.046
2	+0.213	+0.156	-0.025	-0.025
3	+0.190	+0.072	+0.204	+0.086
4	+0.191	+0.071	-0.742	-0.228
5	+0.211	+0.156	+0.188	+0.095
6	+0.178	+0.072	-0.037	-0.366
7	+0.098	+0.111	-0.023	-0.033
8	-0.275	-0.277	-0.025	-0.001
9	-0.311	-0.277	+0.190	+0.095
10	+0.102	+0.111	-0.022	-0.037
11	-0.314	-0.276	-0.002	+0.068
12	-0.278	-0.276	-0.005	+0.094
13	+0.180	+0.072	-0.013	-0.005
14	+0.213	+0.156	-0.019	-0.024
15	+0.190	+0.071	-0.019	-0.008
16	+0.191	+0.072	+0.002	-0.010
17	+0.210	+0.156	-0.001	-0.021
18	+0.178	+0.071	-0.023	+0.008
19	-0.673	-0.656	-0.015	-0.005
20	-0.673	-0.656	-0.030	-0.023
Me	-	-	+0.436	+0.294

лежащих в центральном слое. Таким образом, электронный заряд преимущественно перетекает от атомов, лежащих во внешних основаниях, к четырем атомам из центральной плоскости и к внутренним атомам.

В анионном кластере Si_{20}^- заряд внутренних атомов кремния составляет $-0.656e$, т.е. отрицательный заряд внутренних атомов несколько уменьшается. Полный отрицательный единичный заряд кластер имеет за счет существенного уменьшения суммарного положительного заряда внешних атомов. Отметим также, что распределение заряда в анионном кластере более симметрично, чем в нейтральном, что, очевидно, является следствием более симметричной геометрии.

В кремний-металлических кластерах $\text{Na}(\text{K})\text{Si}_{20}$ кремниевый сфероид имеет отрицательный заряд, а атом металла заряжен положительно. В кластере NaSi_{20} этот заряд составляет $0.436e$, а в кластере KSi_{20} $0.294e$. Такое распределение заряда свидетельствует о том, что атомы металлов являются донорами электронов для кремниевой решетки. Отметим, что заряд четвертого атома кремния является отрицательным и довольно существенным по модулю, $-0.742e$ в кластере NaSi_{20} и $-0.228e$ в кластере KSi_{20} (см. рис. 1, *b* и таблицу), тогда как остальные атомы кремния имеют либо положительный, либо небольшой отрицательный заряд. Этот факт легко объяснить тем, что расстояние между четвертым атомом кремния и атомом металла минимально из всех расстояний Me-Si , за счет чего перенос заряда между этими атомами осуществляется легче, чем между атомом металла и другими атомами кремния.

5. Электронная структура

В результате расчетов электронной структуры кластеров нами были получены полные и парциальные плотности электронных состояний. Сопоставление рассчитанной полной плотности состояний с экспериментальным фотоэлектронным спектром для анионного кремниевых кластера [5] показано на рис. 2. Как видно из рисунка, наблюдается хорошее согласие рассчитанного спектра с полученным экспериментально.

5.1. Si_{20} и Si_{20}^-

Плотности электронных состояний (DOS) нейтрального Si_{20} и анионного Si_{20}^- кремниевых кластеров идентичны, поэтому для них мы приводим один общий рисунок (см. рис. 3). Из рисунка видно, что в полосе незаполненных состояний вклад s -состояний Si незначителен и доминируют p -состояния кремния. В валентной полосе s - и p -состояния кремния сильно гибридизованы. Неодинаковое влияние s - и p -состояний Si отмечается только у потолка валентной полосы: там преобладают p -состояния. Такая ситуация принципиально отличается от наблюдаемой в кристаллическом кремнии $cd\text{-Si}$ или в клатратах Si_{46} и Si_{136} . Как известно [19–21], в полных плотностях состояний этих соединений вклады s - и p -состояний Si в большей степени разделены по энергии. Различие в структуре парциальных плотностей s - и p -состояний Si в кластере и в кремниевых системах $cd\text{-Si}$, Si_{46} или Si_{136} можно объяснить, если заметить, что в кристаллическом и клатратном кремнии каждый

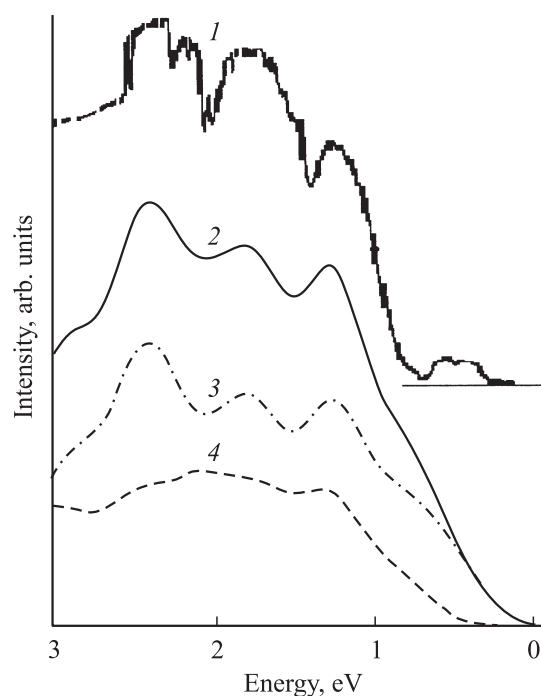


Рис. 2. Экспериментальный [5] (1) и теоретический (2) фотоэлектронные спектры кластера Si_{20}^- . 3 — вклад s -состояний, 4 — вклад p -состояний кремния.

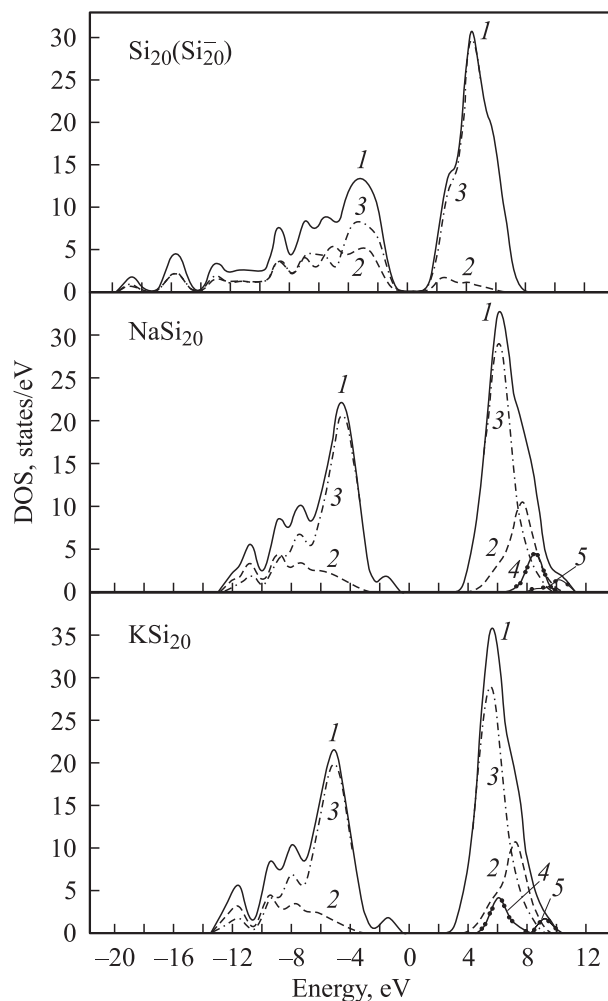


Рис. 3. Полные (1) и парциальные (2–4) плотности электронных состояний в кластерах Si_{20} , Si_{20}^- , NaSi_{20} и KSi_{20} . 2 — вклады s -состояний, 3 — p -состояний Si, 4 — вклады s -состояний, 5 — p -состояний металла.

атом Si имеет тетраэдрическое окружение, т.е. связан с четырьмя соседними атомами. В кластерах Si_{20} и Si_{20}^- шесть атомов, лежащих в центральном слое, имеют по шесть ближайших соседей. За счет этого связь между ними более насыщенная, и s -состояния смещаются вверх по энергии.

Важной характеристикой электронной структуры кластеров является энергетическое расстояние между нижней заполненной орбиталью (HOMO-орбиталью) и верхней незаполненной орбиталью (LUMO-орбиталью), т.е. ширина щели HOMO–LUMO. В кластере Si_{20} это расстояние составляет 3.20 эВ, а в анионном кластере 3.00 эВ.

5.2. KSi_{20} и NaSi_{20}

Плотности электронных состояний в кластерах KSi_{20} и NaSi_{20} показаны на рис. 3. Профили полной плотности состояний и парциальных плотностей s - и p -состояний

Si в этих кластерах идентичны. В высокоэнергетической части валентной полосы существенно преобладает вклад p -состояний Si, в низкоэнергетической области несколько больше относительный вклад s -состояний Si. Таким образом, s - и p -состояния кремния гибридизованы слабее, чем в кластере Si_{20} , и их распределение в валентной полосе напоминает структуру валентной зоны в кристаллическом кремнии cd -Si и в клатратах Si_{46} и Si_{136} . Такая ситуация становится понятной, если учесть, что в кремниевой решетке кластеров Na(K)Si_{20} каждый атом кремния окружен тремя ближайшими соседями. Поэтому связи Si–Si не являются насыщенными, и валентные s -состояния кремния расположены преимущественно в низкоэнергетической части валентной полосы, а p -состояния — в высокоэнергетической.

В кремний-металлических кластерах, как и в кластере Si_{20} , в области незаполненных электронных состояний доминирует вклад p -состояний кремния. Заметно также влияние металлических p -состояний. При этом p -состояния Na локализованы при более высоких энергиях, чем p -состояния калия; s -состояния металла вносят небольшой вклад в высокоэнергетическую область полосы проводимости.

По сравнению с кремниевым кластером, в кластерах NaSi_{20} и KSi_{20} значительно сужается валентная полоса: в кремний-металлических кластерах ее ширина составляет 14 эВ против 20 эВ в кластере Si_{20} . Ширина щели HOMO–LUMO в кремний-металлических кластерах увеличивается по сравнению с кремниевым кластером: в NaSi_{20} она составляет 4.78 эВ, в KSi_{20} — 4.28 эВ.

6. Заключение

1. Устойчивая фуллереноподобная структура для системы из 20 атомов кремния невозможна для кремниевых кластера Si_{20} , но достигается путем стабилизации кремниевого додекаэдра атомами щелочных металлов (Na или K).

2. Перенос заряда в кремниевом кластере осуществляется как к внутренним атомам кремния, так и на поверхности кластера. В кремний-металлических кластерах атомы металла являются донорами электронов для кремниевого сфероида.

3. Вклад валентных s - и p -состояний кремния в кластере Si_{20} в полную плотность электронных состояний примерно равнозначен во всей валентной полосе. В кластерах NaSi_{20} и KSi_{20} у потолка валентной полосы доминирует вклад p -состояний Si, а при более низких энергиях становится значительным вклад s -состояний. Причиной такого отличия мы считаем особенности атомной структуры кластеров.

4. Профили полной и парциальной плотностей электронных состояний в кластерах NaSi_{20} и KSi_{20} идентичны. Вклад состояний атомов металлов в валентной полосе кластеров пренебрежимо мал. В полосе проводимости заметен вклад p -состояний Na или K.

Работа выполнена при финансовой поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития для независимых государств бывшего Советского Союза (CRDF) и Министерства образования и науки РФ (грант Y2-P-10-11 программы „Фундаментальные исследования и высшее образование“ (BRHE)).

Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C.O. Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [2] H. Huiira, T. Miyazaki, T. Kanayama. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1773 (2001).
- [3] A.K. Singh, V. Kumar, T.M. Briere, Y. Kawazoe. *Nano Lett.*, **2**, 1243 (2002).
- [4] J.S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, C. Cros. *Science*, **150**, 1713 (1965).
- [5] M. Astruc Hoffmann, G. Wriggle, B.v. Issendorff, J. Muller, G. Gantefor, H. Haberland. *Eur. Phys. J.*, **D16**, 9 (2001).
- [6] M.J.S. Dewar, E.G. Zebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart. *J. Amer. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
- [7] J.J.P. Stewart. *J. Comput. Chem.*, **10**, 209 (1989).
- [8] J.J.P. Stewart. *J. Comput. Chem.*, **10**, 221 (1989).
- [9] *Полуэмпирические методы расчета электронной структуры*, под ред. Дж. Сигала (М., Мир, 1980) т. 1.
- [10] С.И. Курганский, Н.А. Борщ. *ФТП*, **38**, 580 (2004).
- [11] И.П. Шаскольская. *Кристаллография* (М., Высш. шк., 1976).
- [12] G.K. Ramachandran, J. Dong, J. Diefenbacher, J. Gryko, R.F. Marzke, O.F. Sankey, P.F. McMillan. *J. Sol. St. Chem.*, **154**, 716 (1999).
- [13] G.K. Ramachandran, P.F. McMillan. *J. Sol. St. Chem.*, **154**, 626 (2000).
- [14] Kai-Ming Ho, A.A. Shvartsburg, B. Pan, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, J.G. Wacker, J.L. Fye, M.F. Jarrold. *Nature*, **392**, 582 (1998).
- [15] L. Mitas, J.C. Grossman, I. Stich, J. Tobik. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1479 (2000).
- [16] Bao-xing Li, Pei-lin Cao. *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 10 865 (2001).
- [17] F. Brunet, P. Melinon, A. SanMiguel, P. Keghelian, A. Perez, A.M. Frank, E. Reny, C. Cros, M. Pouchard. *Phys. Rev. B*, **61**, 16 550 (2000).
- [18] F. Tournus, B. Masenelli, P. Melinon, D. Connetable, X. Blase. *Phys. Rev. B*, **69**, 035 208 (2004).
- [19] P. Melinon, P. Keghelian, X. Blase, J. Le Brusc, A. Perez, E. Reny, C. Cros, M. Pouchard. *Phys. Rev. B*, **58**, 12 590 (1998).
- [20] K. Moriguchi, M. Yonemura, A. Shintani, S. Yamanaka. *Phys. Rev. B*, **61**, 9859 (2000).
- [21] A. Moewes, E.Z. Kurmaev, J.S. Tse, M. Geshi, M.J. Ferguson, V.A. Trofimova, Y.M. Yarmoshenko. *Phys. Rev. B*, **65**, 153 106 (2002).

Редактор Т.А. Полянская

Geometrical and electronic structure of silicon and silicon-metal nanoparticles Si_{20} , Si_{20}^- , NaSi_{20} and KSi_{20}

N.A. Borsch, N.S. Pereslavtseva, S.I. Kurganskii

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

Abstract Results on geometrical structure optimization and electronic structure calculation of Si_{20} , Si_{20}^- , NaSi_{20} and KSi_{20} clusters are presented. In calculations, semi-empirical methods PM3 and AM1 have been used. Calculations show that atoms of Na and K have a stabilizing effect on the fullerenelike silicon structure. Influence of the clusters geometry on their electronic structure has been analyzed.