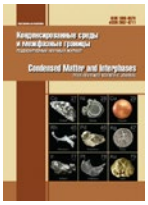

ISSN 1606-867X (Print)
ISSN 2687-0711 (Online)
Конденсированные среды и межфазные границы
https://journals.vsu.ru/kcmf/

Оригинальные статьи

Научная статья
УДК 538.911; 538.915
https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13966

Стратегия поиска стабильных изомеров кремниевых кластеров с инкапсулированными атомами некоторых переходных металлов четвертого периода

Н. А. Борщ✉

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Предложена модификация правила Уэйда-Мингоса для предсказания стабильных изомеров кремний-металлических кластеров. Согласно этой модификации, стабильные изомеры из n атомов кремния с $4n+4$ и $4n+6$ валентными электронами образуются удалением одной или двух вершин соответственно из структур стабильных изомеров с $4n+2$ валентными электронами.

Метод расчета: Для демонстрации модифицированного правила представлены результаты расчета атомной структуры и электронного спектра кластеров $MeSi_{15}^-$ (Me = Sc, V) с использованием четырех различных DFT-функционалов. Описаны атомные структуры наиболее стабильных изомеров. Исследовано влияние выбора функционала на результаты оптимизации геометрии кластеров.

Выводы: Сравнение рассчитанных электронных спектров стабильных изомеров с экспериментальным фотоэлектронным спектром позволило определить, какие изомеры могут быть получены экспериментально.

Ключевые слова: атомные кластеры, кремниевые кластеры, теория функционала плотности, электронный спектр

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №25-12-00413, https://rscf.ru/project/25-12-00413/

Благодарности: Для представленных расчетов были использованы вычислительные ресурсы Суперкомпьютерного центра Воронежского государственного университета.

Для цитирования: Борщ Н. А. Стратегия поиска стабильных изомеров кремниевых кластеров с инкапсулированными атомами некоторых переходных металлов четвертого периода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(3): 376–387. https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13966

✉ Борщ Надежда Алексеевна, e-mail: borsch@phys.vsu.ru
© Борщ Н. А., 2026

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Original articles

Research article
https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13966

Search strategy for stable isomers of silicon clusters encapsulating certain fourth-period transition metals

N. A. Borshch✉

Voronezh State University,
1, Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Objectives: A modification of the Wade-Mingos rule is proposed to predict the stable isomers of silicon-metal clusters. According to this modification, stable isomers composed of n silicon atoms with 4n+4 and 4n+6 valence electrons are formed by removing one or two vertices, respectively, from the structures of stable isomers with 4n+2 valence electrons.

Computational method: To demonstrate the modified rule, the atomic structures and electronic spectra of $MeSi_{15}^-$ (Me = Sc, V) clusters calculated using four different DFT functionals are presented. The atomic structures of the most stable isomers are described. The influence of the choice of functional on the cluster geometry optimization results is investigated.

Conclusions: A comparison of the calculated electronic spectra of the stable isomers with the experimental photoelectron spectrum allowed for the determination of which isomers can be obtained experimentally.

Keywords: Atomic clusters, Silicon clusters, Density functional theory, Electronic spectrum

Funding: The study was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 25-12-00413, https://rscf.ru/project/25-12-00413/

Acknowledgments: The presented calculations were performed using the computing resources of the Supercomputer Center of Voronezh State University.

For citation: Borshch N. A. Strategy for searching stable isomers of silicon clusters with encapsulated atoms of some transition metals of the fourth period *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(3): 376–387. https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13966

✉ Nadezda A. Borshch, e-mail: borsch@phys.vsu.ru
© Borshch N. A., 2026

1. Введение

Кремниевые кластеры являются наноструктурами наименьшей из возможных размерностей – нольмерными наноструктурами. Они представляют интерес и для изучения эффектов, связанных с низкой размерностью, и как единицы для формирования более крупных наноформ. Кремниевые кластеры стали объектом пристального внимания исследователей после открытия фуллерена в 1985 году [1]. Тогда начались поиски схожих структур на основе других элементов IV группы, особенно кремния, поскольку он являлся и является до сих пор основным материалом электроники. Оказалось, что кремний, в отличии от углерода, не может формировать правильные сфероидальные структуры. Расчеты [2–4] показали, что чистые кремниевые кластеры имеют неправильную геометрическую форму, а эксперимент по фотоэлектронной спектроскопии [5] показал, что ширина запрещенной щели в них меньше, чем ширина запрещенной зоны в кристаллическом кремнии. В 2001 году было опубликовано сообщение о возможности стабилизации правильной замкнутой структуры в виде правильной шестиугольной призмы с атомами кремния в вершинах атомом переходного металла – вольфрама [6]. После этого появилось множество теоретических [7–12] и экспериментальных [13–17] работ, посвященных изучению атомной и электронной структуры кремний-металлических кластеров и возможности получения правильных эндоэдральных структур на основе кремния.

Экспериментальное определение атомной структуры кремниевых и кремний-металлических кластеров в настоящее время затруднительно, поэтому основная информация о геометрическом строении кластеров и закономерностях их формирования может быть получена только методами компьютерного моделирования. Для компьютерных экспериментов по поиску стабильных изомеров атомных кластеров часто используется следующий алгоритм. Сначала проводится глобальный поиск всех возможных стабильных конфигураций данного состава и количества атомов. Такой поиск является ре-

сурсоемкой задачей, требующей серьезных вычислительных мощностей и временных затрат, поэтому для экономии времени и вычислительных ресурсов для глобального поиска часто используют минимальные базисные наборы [18–20], что может влиять на качество результатов. В результате могут быть получены несколько сотен возможных изомеров, из которых выбираются несколько наиболее стабильных. Эти структуры реоптимизируются с использованием уже более сложных базисов. Существенно упростить задачу поиска стабильных изомеров может установление закономерностей, описывающих их формирование. Подобные закономерности сформулированы, например, Уэйдом и Мингосом для боранов и карборанов [21–23].

В данной работе на примере кластеров $MeSi_{15}^-$ (Me = Sc, V) предлагается стратегия поиска стабильных изомеров кремний-металлических кластеров на основе модификации правила Уэйда–Мингоса. Представлены результаты компьютерного моделирования в рамках теории функционала плотности атомной структуры кремний-металлических анионных кластеров $MeSi_{15}^-$ (Me = Sc, V) и катионных кластеров $ScSi_{16}^+$ и VSi_{16}^{3+}. Для расчетов по оптимизации геометрии использовались четыре различных DFT-функционала. Сопоставление рассчитанных данных с экспериментальными позволяет выбрать функционал, использование которого позволяет получить результаты, наилучшим образом согласующиеся с экспериментальными.

2. Метод расчета

Расчеты проведены в рамках теории функционала плотности с использованием четырех обменно-корреляционных функционалов – B3LYP [24–27], B3PW91 [28, 29], BP86 [30], PBE [31, 32] в комбинации с базисным набором def2-TZVPD [33, 34]. Был использован пакет программ Gaussian 09 [35]. Поскольку базис def2-TZVPD не является встроенным в программный пакет Gaussian 09, то базис был импортирован с открытого ресурса Basis Set Exchange [36–38].

Расчет электронного спектра давал собственные значения энергии для каждой молекулярной орбитали. Полученный энергетический спектр представлял собой набор уровней энергии. Для построения теоретического электронного спектра каждый энергетический уровень заменялся гауссовым распределением с полушириной 0.12 эВ, а затем интенсивности всех распределений суммировались для каждого значения энергии.

Средняя энергия связи E_b вычислялась по формуле

$$E_b = \frac{nE(\mathrm{Si}) + E(\mathrm{Me}^q) - E(\mathrm{MeSi}_n^q)}{n+1},$$

где E(Si) и E(Me^q) – полные энергии свободного атома кремния и иона металла с зарядом q соответственно, $E(\mathrm{MeSi}_n^q)$ – полная энергия кластера в зарядовом состоянии с зарядом q, n – число атомов кремния в кластере.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Модификация правила Уэйда–Мингоса для кремний-металлических кластеров

Формирование стабильных изомеров кремниевых кластеров с инкапсулированными атомами металла предлагается рассмотреть в рамках правила, аналогичного правилу Уэйда–Мингоса для боранов и карборанов [21–23]. Согласно этому правилу, стабильные структуры кластеров из атомов с четырьмя валентными электронами соответствуют *closo*-, *nido*-, *arachno*- и другим типам многогранников. *Closo*-многогранники с n вершинами содержат $4n$+2 валентных электрона, *nido*-многогранники – $4n$+4 электрона, *arachno*-многогранники – $4n$+6 электронов. *Nido*- и *arachno*-многогранники образуются из *closo*-структур: удаление одной вершины дает *nido*-структуру, удаление двух – *arachno*-структуру.

Моноанионные кластеры $ScSi_n^-$ содержат $4n$+4 валентных электрона ($4n$ от атомов кремния ($3s^23p^2$), три от скандия ($3d^14s^2$) и один электрон из-за отрицательного заряда кластера). По правилу Уэйда–Мингоса [21–23], такие кластеры должны иметь *nido*-структуру, получающуюся из *closo*-многогранника удалением одной вершины. Кластеры VSi_n^- имеют $4n$+6 валентных электронов ($4n$ электронов от атомов кремния, пять электронов от атома ванадия с валентной оболочкой $3d^34s^2$ и еще один электрон, т.к. кластер является моноанионным), а значит должны иметь структуру *arachno*-многогранников. Для кремний-скандиевых кластеров *closo*-структурами будут структуры монокатионных кластеров $ScSi_n^+$, а для кремний-ванадиевых кластеров – структуры трикатионных кластеров VSi_n^{3+}. Поэтому для проверки выполнения правила Уэйда–Мингоса для кластеров $ScSi_{15}^-$ и VSi_{15}^- были рассчитаны структуры стабильных изомеров кластеров $ScSi_{16}^+$ и VSi_{17}^{3+}.

Семь стабильных изомеров кластера $ScSi_{16}^+$ показаны на рис. 1а. Структуры всех изомеров

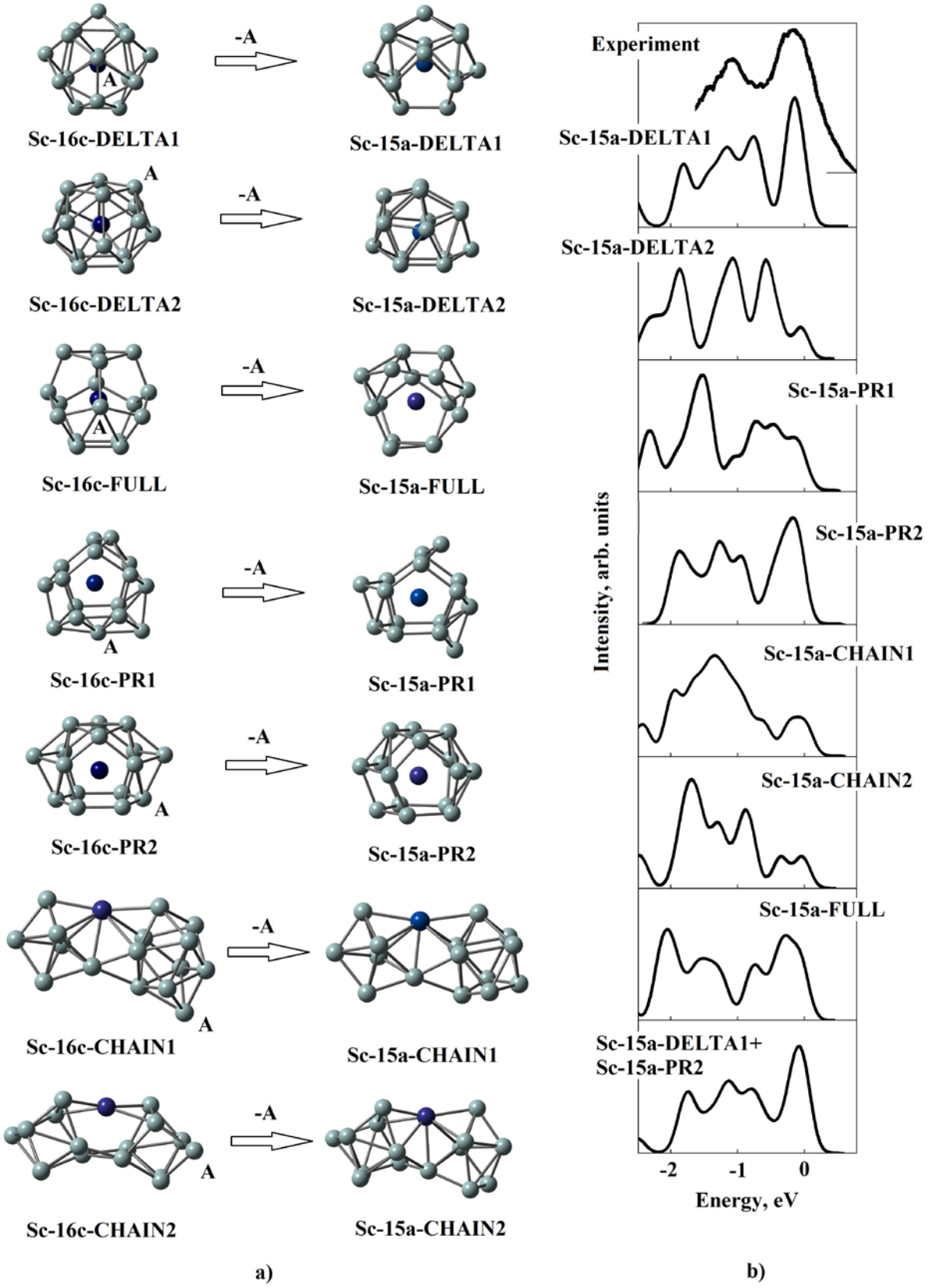

Рис. 1. Пространственные структуры кластеров $ScSi_{16}^{+}$ и $ScSi_{15}^{-}$ (a) и сопоставление рассчитанных электронных спектров кластера $ScSi_{15}^{-}$ с экспериментальным фотоэлектронным спектром [13] (b). Серым цветом показаны атомы кремния, синим – атомы скандия. Связи Sc-Si не показаны для упрощения рисунка

являются эндоэдральными (эндоструктурами) – они представляют собой замкнутый многогранник с атомами кремния в вершинах. Атом скандия помещен внутри этой замкнутой кремниевой структуры. Изомер Sc-16c-DELTA1 имеет структуру, которая относится к типу дельтаэдрических эндоструктур, так как это многогранник, имеющий преимущественно треугольные (дельтаобразные) грани. Атомы кремния в изомере Sc-16c-DELTA1 имеют ближайшее окружение из четырех или пяти соседей-атомов кремния, а также атом металла. Изомер Sc-16c-DELTA2 – это эндокластер в виде многогранника с четырехугольными основаниями и треугольными боковыми гранями. В этом изомере каждый атом кремния окружен пятью атомами кремния, а также формирует связь с атомом скандия. Еще три изомера кластера $ScSi_{16}^{+}$ относятся к типу трехсвязных структур. Атомы кремния в них формируют преимущественно по три связи Si-Si. Изомер Sc-16c-FULL это фуллереноподобный многогранник с четырехугольными основаниями и пятиугольными боковыми гранями. В изомерах Sc-16c-PR1 и Sc-16c-PR2 можно выделить общий фрагмент структуры – искаженную шестиугольную призму. Изомер Sc-16c-PR1 строится добавлением четырех атомов кремния над одним из оснований призмы, а изомер Sc-16c-PR2 – добавлением трех атомов над одним основанием и одного – над противолежащим. Изомеры Sc-16c-CHAIN1 и Sc-16c-CHAIN2 имеют продольную, цепочечную, структуру. В этой структуре можно выделить два звена, каждое из которых представляет собой малый кремниевый кластер. Звенья формируют несколько связей Si-Si между собой и с общим атомом скандия.

Относительная средняя энергия связи в изомерах зависит от того, какой функционал был использован в расчете по оптимизации их геометрической структуры (см. табл. 1). В расчете с использованием B3LYP-функционала на-

Таблица 1. Разницы в средних энергиях связи (эВ/атом) между основным изомером и остальными в расчетах с использованием различных функционалов. Нулевое значение соответствует самому стабильному изомеру

Кластер	Изомер	Функционал			
		B3LYP	B3PW91	BP86	PBE
$ScSi_{16}^{+}$	Sc-16c-DELTA1	0.0422	0.0014	0.0014	**0.0000**
	Sc-16c-DELTA2	0.0561	0.0138	0.0116	0.0084
	Sc-16c-CHAIN1	0.0151	0.0172	0.0349	0.0443
	Sc-16c-CHAIN2	0.0258	0.0228	0.0406	0.0538
	Sc-16c-FULL	**0.0000**	0.0034	0.0040	0.0276
	Sc-16c-PR1	0.0136	**0.0000**	**0.0000**	0.0101
	Sc-16c-PR2	0.0361	0.0163	0.0176	0.0264
VSi_{17}^{3+}	V-17c-DELTA	0.0745	0.0119	**0.0000**	**0.0000**
	V-17c-FULL	**0.0000**	**0.0000**	0.0010	0.0313
	V-17c-PR	0.0652	0.0427	0.0249	0.0431
$ScSi_{15}^{-}$	Sc-15a-DELTA1	0.0326	**0.0000**	**0.0000**	**0.0000**
	Sc-15a-DELTA2	0.0420	0.0141	0.0131	0.0147
	Sc-15a-CHAIN1	0.0256	0.0100	0.0267	0.0328
	Sc-15a-CHAIN2	0.0751	0.0677	0.0890	0.1030
	Sc-15a-FULL	0.0400	0.0405	0.0355	0.0515
	Sc-15a-PR1	**0.0000**	0.0086	0.0064	0.0251
	Sc-15a-PR2	0.0336	0.0101	0.0066	0.0111
VSi_{15}^{-}	V-15a-DELTA1	0.0179	0.0023	0.0019	0.0013
	V-15a-DELTA2	0.0194	0.0020	0.0037	0.0023
	V-15a-DELTA3	0.0141	**0.0000**	**0.0000**	**0.0000**
	V-15a-DELTA4	0.0138	0.0002	**0.0000**	0.0001
	V-15a-PR1	**0.0000**	0.0349	0.0418	0.0665
	V-15a-PR2	0.0114	0.0207	0.0181	0.0434
	V-15a-FULL	0.0403	–	–	–

ибольшая средняя энергия связи соответствует фуллереноподобному изомеру Sc-16c-FULL. Его энергетический отрыв от остальных значителен, что приводит к выводу, что для кластера $ScSi_{16}^{+}$ это единственно возможная структура, которую можно синтезировать экспериментально. Использование для оптимизации геометрической структуры PBE-функционала дало результат, в котором наибольшая средняя энергия связи соответствует дельтаэдрическому изомеру Sc-16c-DELTA1. При этом оказалось, что другой дельтаэдрический изомер, Sc-16c-DELTA2, имеет лишь немного меньшую среднюю энергию связи. Таким образом, и тот, и другой изомер, могут считаться основными изомерами кластера $ScSi_{16}^{+}$. Расчеты с использованием B3PW91- и BP86-функционалов показали, что наибольшую среднюю энергию связи имеет призматический изомер Sc-16c-PR1, но его энергетический отрыв от изомера Sc-16c-DELTA1 столь мал, что обе эти структуры могут считаться основными изомерами кластера $ScSi_{16}^{+}$ по результатам этих расчетов. Продольные изомеры Sc-16c-CHAIN1 и Sc-16c-CHAIN2 оказались наименее стабильными по результатам всех четырех расчетов.

Для кластера VSi_{17}^{3+} на рис. 2а представлены три стабильных изомера. Их, также как изомеры кластера $ScSi_{16}^{+}$, можно разделить на дельтаэдрические и трехсвязную. Изомер V-17c-DELTA относится к дельтаэдрическим структурам – это многогранник, в котором большинство граней дельтаобразные, а атом ванадия инкапсулирован внутри этой кремниевой «корзины». На рис. 2а можно также заметить, что эта структура может рассматриваться как дельтаэдрический многогранник с шестнадцатью вершинами (схожий с многогранниками Франка–Каспера) с дополнительным атомом кремния. В основе изомера V-17c-PR выделяется неправильная, сильно искаженная шестиугольная призма. Еще пять атомов кремния образуют связи с атомами в вершинах этой призмы. Изомер V-17c-FULL относится к трехсвязному типу структур – это фуллереноподобный многогранник с шестнадцатью вершинами, а семнадцатый атом кремния связан с двумя атомами боковой поверхности многогранника. Структуры всех трех изомеров кластера VSi_{17}^{3+} можно описать как «почти эндоэдральные» – квазиэндоэдральные. Так, изомеры V-17c-DELTA и V-17c-FULL – это эндокластеры из шестнадцати атомов кремния, инкапсулирующие атом ванадия, а связь дополнительного атома кремния с атомом ванадия существенно ослаблена. В изомере V-17c-PR связь дополнительных атомов кремния с атомом ванадия также ослаблена.

Так же, как и для кластера $ScSi_{16}^{+}$, относительная средняя энергия изомеров кластера VSi_{17}^{3+} зависит от функционала, который использовался для расчета по оптимизации геометрической структуры (см. табл. 1). Оптимизация с использованием B3LYP-функционала показывает, что наибольшая средняя энергия связи соответствует фуллереноподобному изомеру V-17c-FULL. Результаты B3PW91-расчета также указывают на энергетическое превосходство этого изомера, но не столь значительное. Расчеты с использованием PBE-функционала показывают, что наиболее стабильным является дельтаэдрический изомер V-17c-DELTA, причем с большим энергетическим отрывом от остальных изомеров. По результатам BP86-расчета изомеры V-17c-FULL и V-17c-DELTA имеют практически равные энергии связи, и оба могут считаться основными изомерами кластера VSi_{17}^{3+}.

Структуры кластеров $ScSi_{16}^{+}$ и VSi_{17}^{3+}, хотя и называются выше *closo*-структурами, однако это именование носит условный характер и не связано с их схожестью с *closo*-структурами боранов и карборанов, которые получили такое название из-за геометрии правильных *closo*-многогранников [21–23]. Из всех описанных структур только изомер Sc-16c-DELTA2 аналогичен *closo*-многограннику с шестнадцатью вершинами, описанному для боранов и карборанов [21–23]. Все остальные описанные выше изомеры кластеров $ScSi_{16}^{+}$ и VSi_{17}^{3+} не имеют подобных аналогов. Кроме того, не все эти структуры являются замкнутыми многогранниками, некоторые из них представляют собой либо квазиэндоэдральные структуры, в которых атом металла формирует связи не со всеми атомами кремния, либо продольные структуры.

3.2. Атомная структура и электронные спектры стабильных изомеров моноанионных кластеров $MeSi_{15}^{-}$ (Me = Sc, V)

На рис. 1а показаны стабильные изомеры кластера $ScSi_{15}^{-}$ и схема их формирования из стабильных изомеров кластера $ScSi_{16}^{+}$, в табл. 1 приведены разности между средними энергиями связи стабильных изомеров относительно основного изомера. Два изомера Sc-15a-CHAIN1 и Sc-15a-CHAIN2, имеют продольную структуру, в которой два малых кластера

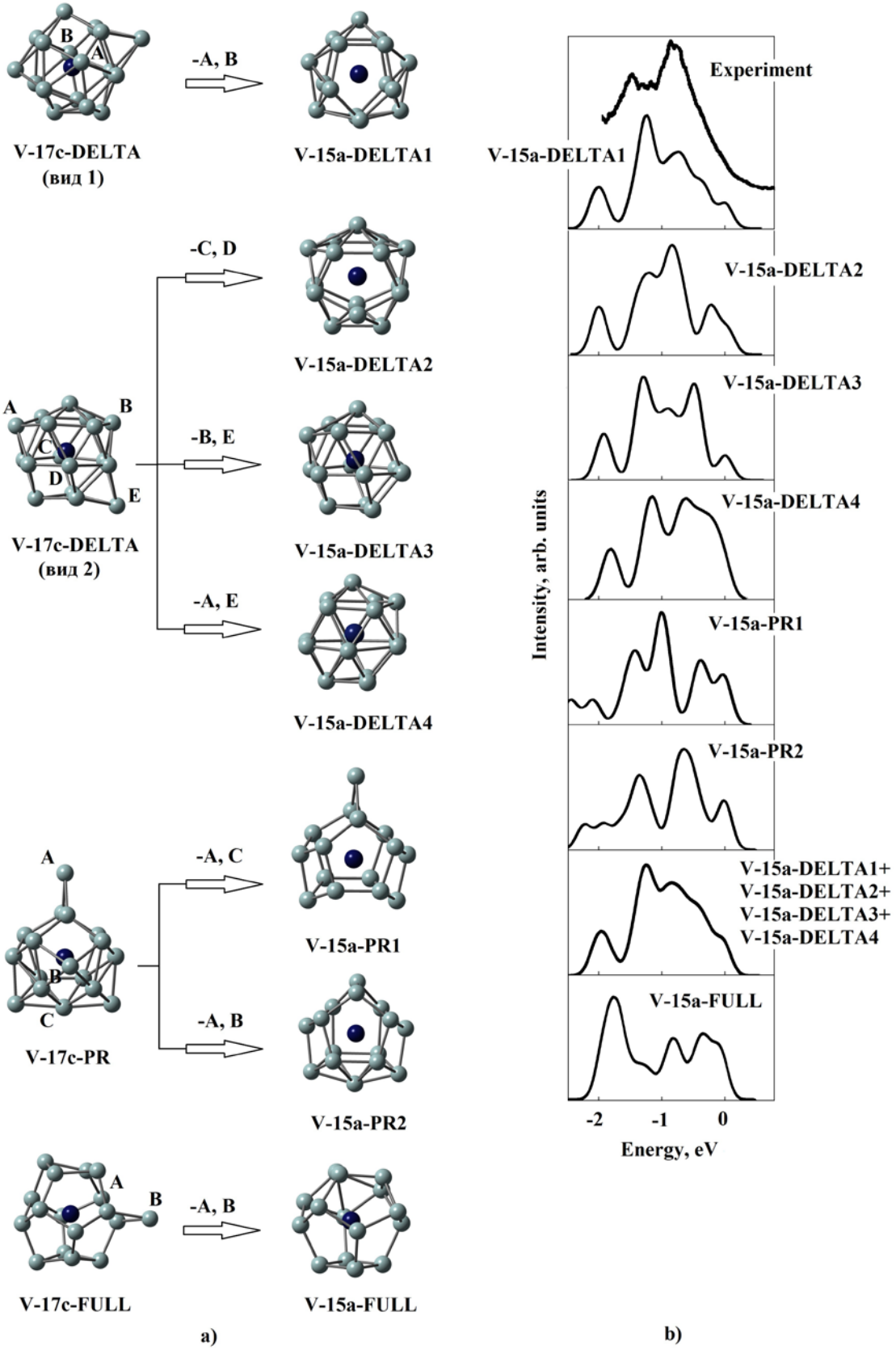

Рис. 2. Пространственные структуры кластеров VSi_{17}^{3+} и VSi_{15}^{-} (a) и сопоставление рассчитанных электронных спектров кластера VSi_{15}^{-} с экспериментальным фотоэлектронным спектром [13] (b). Серым цветом показаны атомы кремния, синим – атомы ванадия. Связи V-Si не показаны для упрощения рисунка

кремния соединены атомом скандия. Стартовые структуры для оптимизации этих изомеров были получены удалением одного атома кремния из продольных изомеров кластера $ScSi_{16}^{+}$ – Sc-16c-CHAIN1 и Sc-16c-CHAIN2 соответственно. Остальные изомеры имеют эндоэдральную структуру. Эндоструктуры можно условно разделить на дельтаэдрические (Sc-15a-DELTA1 и Sc-15a-DELTA2) и призматические (Sc-15a-PR1 и Sc-15a-PR2). Изомер Sc-15a-DELTA1 получается удалением одного атома кремния из изомера Sc-16c-DELTA1, а изомер Sc-15a-DELTA2 – из изомера Sc-16c-DELTA2.

Призматические изомеры Sc-15a-PR1 и Sc-15a-PR2 имеют в основе своей структуры искаженную шестиугольную призму с дополнительными атомами кремния. В изомере Sc-15a-PR1 все три дополнительных атома кремния расположены над одним из оснований призмы, а в изомере Sc-15a-PR2 – два атома располагаются над одним из оснований, а еще один – над противоположным. Изомер Sc-15a-PR1 получается удалением одного атома кремния из изомера Sc-16c-PR1, а изомер Sc-15a-PR2 – из изомера Sc-16c-PR2. Изомер Sc-15a-FULL получился после оптимизации стартовой структуры, сформированной из изомера Sc-16c-FULL удалением одной из вершин в основании фуллереноподобного многогранника. В результате оптимизированная структура сильно исказилась. По результатам всех расчетов этот изомер один из наименее стабильных.

Соотношение средних энергий связи различных изомеров кластера $ScSi_{15}^{-}$ зависит от метода, использованного для их оптимизации. Расчеты с функционалом B3LYP указывают на Sc-15a-PR1 как основной изомер с существенным энергетическим преимуществом. Такой большой отрыв может привести к выводу, что экспериментально могут получены преимущественно или только такие структуры. В остальных расчетах наибольшая средняя энергия связи соответствует изомеру Sc-15a-DELTA1. В расчете с использованием PBE-функционала этот изомер имеет существенный энергетический отрыв от остальных и может считаться детектируемым экспериментально с наибольшей вероятностью. Расчеты с функционалами B3PW91 и BP86 показывают незначительное различие в энергиях связи призматических изомеров Sc-15a-PR1 и Sc-15a-PR2, предполагая возможность экспериментального получения всех трех изомеров – Sc-15a-DELTA1, Sc-15a-PR1 и Sc-15a-PR2.

Для проверки точности расчетов анионных кластеров, рассчитанные электронные спектры (полные плотности электронных состояний) каждого изомера кластера $ScSi_{15}^{-}$ можно сравнить с экспериментальным фотоэлектронным спектром [13] (см. рис. 1b). Расчеты показали, что профиль электронного спектра незначительно меняется в зависимости от используемого функционала, поэтому на рисунке представлены только спектры, полученные с расчете с функционалом B3PW91.

Сравнение рассчитанных и экспериментальных электронных спектров демонстрирует хорошее соответствие для изомеров Sc-15a-DELTA1 и Sc-15a-PR2. Положение основных пиков и соотношение их интенсивностей в рассчитанных спектрах этих изомеров согласуются с экспериментальным фотоэлектронным спектром. Спектры остальных изомеров существенно отличаются от экспериментального. Так, в спектре изомера Sc-15a-DELTA2 присутствует небольшой максимум у потолка валентной полосы, из-за наличия которого главный максимум сдвинут влево по энергетической шкале. В спектрах изомера Sc-15a-PR1 и продольного изомера Sc-15a-CHAIN, которые являются наиболее стабильными по результатам B3LYP-расчета, сильно отличается соотношение интенсивностей между высокоэнергетическими и низкоэнергетическими максимумами по сравнению с экспериментальным спектром.

Таким образом, использование B3LYP-функционала для оптимизации стабильных изомеров кластера $ScSi_{15}^{-}$ привело к ошибочному завышению средней энергии связи в призматическом изомере Sc-15a-PR1 – согласно соотношению между энергиями связи изомеров, которое показывает B3LYP-расчет, вероятность наблюдать изомер Sc-15a-PR1 в эксперименте является наиболее высокой. Однако, рассчитанный электронный спектр Sc-15a-PR1 не соответствует экспериментальному фотоэлектронному спектру [13], что ставит под сомнение результаты B3LYP-расчета. Расчет с использованием PBE-функционала показал хорошее совпадение с экспериментальными данными – рассчитанный спектр изомера Sc-15a-DELTA1 хорошо согласуется с фотоэлектронным [13]. Однако, ограничиваясь только PBE-расчетом, можно упустить изомер Sc-15a-PR2, спектр которого также хорошо согласуется с экспериментальным, что дает основания предполагать возможность его экспериментального получения. Следователь-

но, использование PBE-функционала для расчета относительных энергий связи может приводить к завышению энергий связи дельтаэдрических структур по сравнению с призматическими.

Обобщая, можно заключить, что экспериментально могли быть детектированы оба изомера кластера $ScSi_{15}^-$ – изомеры Sc-15a-DELTA1 и Sc-15a-PR2. На рис. 1b показан также совокупный электронный спектр этих двух изомеров. На рисунке видно, что совокупный спектр практически совпадает с фотоэлектронным спектром [13] по энергетическому положению и относительным интенсивностям, как основных максимумов, так и второстепенных особенностей.

Для кластера VSi_{15}^- получены семь стабильных изомеров (рис. 2a). Изомеры, имеющие форму многогранников, в которых большинство граней треугольные обозначены как V-15a-DELTA1, V-15a-DELTA2, V-15a-DELTA3 и V-15a-DELTA4 и могут быть классифицированы как дельтаэдрические структуры. Эти изомеры получились в результате оптимизации стартовых структур, которые были получены из дельтаэдрического изомера V-17c-DELTA кластера VSi_{17}^{3+} путем удаления двух атомов кремния (см. рис. 2a). В процессе оптимизации стартовые структуры изменились слабо. Изомеры V-15a-PR1 и V-15a-PR2 можно назвать призматическими изомерами. В основе их структур лежит шестиугольная призма, инкапсулирующая атом ванадия. Эти структуры были получены после оптимизации начальной структуры, полученной из изомера V-17c-PR. Изомер V-15a-FULL это фуллереноподобный многогранник. Он получился при оптимизации стартовой структуры V-17c-FULL без двух атомов кремния.

По результатам B3LYP-расчета основным является призматический изомер V-15a-PR1. Вторая энергетически выгодная структура также призматическая – изомер V-15a-PR2. Однако разница в средних энергиях связи между этими структурами довольная значительна, поэтому по результатам этого расчета можно заключить что экспериментально могут быть получены преимущественно изомеры V-15a-PR1. Изомеры с дельтаэдрическими структурами имеют значительно меньшие энергии связи, чем изомер V-15a-PR1. Расчеты с использованием функционалов B3PW91, BP86 или PBE дают схожие между собой результаты и показывают, что наиболее стабильными структурами являются изомеры V-15a-DELTA1, V-15a-DELTA2, V-15a-DELTA3 и V-15a-DELTA4, а остальные структуры имеют радикально меньшую среднюю энергию связи. При этом энергии в дельтаэдрических структурах V-15a-DELTA1, V-15a-DELTA2, V-15a-DELTA3 и V-15a-DELTA4 практически одинаковы, что может означать равновероятные возможности получения их в эксперименте. Фуллереноподобный изомер V-15a-FULL при оптимизации с использованием B3PW91-, BP86- или PBE-функционалов трансформировался в структуру V-15a-DELTA2. Оказалось, что этот изомер стабилен только по результатам расчета с B3LYP-функционала. Средняя энергия связи в изомере V-15a-FULL существенно меньше, чем в остальных изомерах, поэтому формирование этой структуры в эксперименте можно считать маловероятным.

На рис. 2b показаны рассчитанные электронные спектры всех изомеров и экспериментальный фотоэлектронный спектр [13]. Также, как и для кластера $ScSi_{15}^-$, приведены электронные спектры, полученные по результатам расчета с использованием B3PW91-функционала. Исключение составляет спектр фуллереноподобного изомера V-15a-FULL. Поскольку этот изомер оказался стабилен только в B3LYP-расчете, то электронный спектр построен по результатам этого расчета. Сопоставление рассчитанных электронных спектров представленных изомеров с экспериментальным фотоэлектронным спектром [13] показывает несоответствие профилей рассчитанного электронного спектра изомера V-15a-PR1 и фотоэлектронного спектра. Не совпадают как энергетическое положение основных максимумов, так и их относительные интенсивности. Это значит, что результаты расчета с использованием B3LYP-функционала не подтверждаются экспериментальными данными. Среди спектров изомеров с дельтаэдрической структурой (V-15a-DELTA1, V-15a-DELTA2, V-15a-DELTA3 и V-15a-DELTA4) наилучшее согласие с фотоэлектронным спектром показывает спектр изомера V-15a-DELTA4 – хорошо совпадают как энергии основных особенностей электронного спектра, так и их относительные интенсивности. Спектр изомера V-15a-DELTA1 совпадает с экспериментальным по энергиям основных особенностей, но отличается по соотношению интенсивностей между ними. Спектры остальных дельтаэдрических изомеров значительно хуже согласуются с экспериментальным.

Поскольку расчеты показали фактическое равенство средних энергий связи сразу четырех изомеров V-15a-DELTA1, V-15a-DELTA2,

V-15a-DELTA3 и V-15a-DELTA4, то для оценки адекватности этих результатов сравнивать с экспериментальным спектром нужно суммарный спектр этих структур, так как все они могли быть получены в эксперименте одновременно. На рис. 2b показан такой суммарный спектр. Результаты расчетов не дают оснований полагать, что удельный вес какого-либо из этих изомеров больше, чем у остальных, поэтому вклады всех четырех изомеров в суммарный спектр считались равными. Как видно из рисунка, суммарный спектр дельтаэдрических изомеров V-15a-DELTA1, V-15a-DELTA2, V-15a-DELTA3 и V-15a-DELTA4 согласуется с фотоэлектронным спектром [13] по положению основных особенностей, но можно отметить отличия в соотношении их интенсивностей. Это может быть связано с вероятностным характером формирования различных изомеров в эксперименте. Так, чем выше удельный вес изомера V-15a-DELTA4 в массе полученных кластеров, тем ближе будет соотношение интенсивностей между особенностями к экспериментальному.

4. Выводы

На примере кластеров $ScSi_{15}^-$ и VSi_{15}^- продемонстрирована эффективность алгоритма, основанного на модифицированном правиле Уэйда–Мингоса, для поиска стабильных изомеров кремниевых кластеров с инкапсулированными атомами металла. Алгоритм начинается с расчета геометрии стабильных изомеров кластеров $ScSi_{16}^+$ и VSi_{17}^{3+} (аналогов *closo*-структур в правиле Уэйда-Мингоса). Стартовые структуры для оптимизации геометрии кластера $ScSi_{15}^-$ получаются удалением одного атома кремния из изомеров кластера $ScSi_{16}^+$, а для кластера VSi_{15}^- – удалением двух атомов кремния из изомеров кластера VSi_{17}^{3+}. В процессе оптимизации стартовые структуры меняются мало, что существенно сокращает время, необходимое для оптимизационного расчета. В результате оптимизации получаются стабильные изомеры кластеров, являющиеся аналогами *nido*- или *arachno*-структур боранов и карборанов. Для расчета по оптимизации геометрии предлагается использовать несколько DFT-функционалов, например, B3LYP, B3PW91, BP86 и PBE.

Вторым шагом алгоритма поиска стабильных изомеров кремний-металлических кластеров является выбор основных изомеров кластера. Для надежного выбора следует учитывать особенности каждого из перечисленных функционалов. Использование функционала B3LYP может приводить к завышению относительных средних энергий связи в трехсвязных структурах (например, призматических или фуллереноподобных), в то время как в расчетах с функционалом PBE они, напротив, могут быть занижены. Сравнение рассчитанных электронных спектров изомеров кластеров $ScSi_{15}^-$ и VSi_{15}^- с экспериментальными фотоэлектронными спектрами [13] показало наилучшее соответствие для результатов, полученных в расчетах с использованием функционалов B3PW91 и BP86. Поэтому выбор этих функционалов представляется оптимальным для расчетов геометрической структуры стабильных изомеров кластеров и их относительных средних энергий.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Kroto H., Heath J., O'Brien S., Curl R. F., Smalley R. E. C_{60}: Buckminsterfullerene. *Nature*. 1985;318: 162–163. https://doi.org/10.1038/318162a0

2. Honea E., Ogura A., Murray C., Raghavachari K., ... Brown W. L. Raman spectra of size-selected silicon clusters and comparison with calculated structures. *Nature*. 1993;366: 42–44. https://doi.org/10.1038/366042a0

3. Röthlisberger U., Andreoni W., Parrinello M. Structure of nanoscale silicon clusters. *Physical Review Letters.* 1994;72: 665–668. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.665

4. Ho K.-M., Shvartsburg A. A., Pan B., ... Jarrold M. F. Structures of medium-sized silicon clusters. *Nature*. 1998;392: 582–585. https://doi.org/10.1038/33369

5. Maus M., Ganteför G., Eberhardt W. The electronic structure and the band gap of nano-sized Si particles: competition between quantum confinement and surface reconstruction. *Applied Physics A*. 2000; 70: 535–539. https://doi.org/10.1007/s003390051075

6. Hiura H., Miyazaki T., Kanayama T. Formation of metal-encapsulating Si cage clusters. *Physical Review Letters*. 2001;86: 1733–1736. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.1733

7. Ohara M., Koyasu K., Nakajima A., Kaya K. Geometric and electronic structures of metal (M)-doped silicon clusters (M=Ti, Hf, Mo and W). *Chemical Physics Letters*. 2003;371(3–4): 490–497. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00299-9

8. Iwasa T., Nakajima A. Geometric, electronic, and optical properties of a superatomic heterodimer and trimer: $Sc@Si_{16}$–$V@Si_{16}$ and $Sc@Si_{16}$–$Ti@Si_{16}$–$V@Si_{16}$. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116: 14071–14077. https://doi.org/10.1021/jp302752g

9. Lu S. J. Exploring the structural evolution and electronic properties of medium-sized $Nb_2Si_n^{-/0}$ (n = 13–20) clusters by density functional theory calculations. *Chemical*

Physics Letters. 2018;*713:* 58–64. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.10.028

10. Dong C., Han L., Yang J., Cheng L. Study on structural evolution, thermochemistry and Eelectron affinity of neutral, mono- and di-anionic zirconium-doped silicon clusters $ZrSi_n^{0/-/2-}$ (n = 6–16). *International Journal of Molecular Sciences*. 2019;*20*: 2933. https://doi.org/10.3390/ijms20122933

11. Lu S. J., Xu H. G., Xu X. L., Zheng W. J. Structural evolution and electronic properties of $TaSi_n^{-/0}$ (n = 2–15) clusters: size-selected anion photoelectron spectroscopy and theoretical calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2020;124(47): 9818–9831. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c09209

12. Dong C., Yang J., Lu J. Structural and electronic properties of nanosize semiconductor $HfSi_n^{0/-/2-}$ (n = 6–16) material: a double-hybrid density functional theory investigation. *Journal of Molecular Modeling*. 2020;26: 85. https://doi.org/10.1007/s00894-020-04352-1

13. Koyasu K., Atobe J., Furuse S., Nakajima A. Anion photoelectron spectroscopy of transition metal- and lanthanide metal-silicon clusters: MSi_n^- (n = 6–20). *The Journal of Chemical Physics*. 2008;129(21): 214301. https://doi.org/10.1063/1.3023080

14. Xu H. G., Zhang Z. G., Feng Y., Yuan J., Zhao Y., Zheng W. Vanadium-doped small silicon clusters: photoelectron spectroscopy and density-functional calculations. *Chemical Physics Letters*. 2010;487(4–6): 204–208. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.01.050

15. Xu H. G., Wu M. M., Zhang Z. G., Yuan J., Qiang Sun Q., Zheng W. Photoelectron spectroscopy and density functional calculations of $CuSi_n^-$ (n = 4–18) clusters. *The Journal of Chemical Physics*. **2012**;*136*(10): 104308. https://doi.org/10.1063/1.3692685

16. Yang B., Xu X. L., Zheng W. J., Xu H. G. Structural evolution and bonding properties of $Cr_2Si_n^-$ (n = 1–12) Clusters: mass-selected anion photoelectron spectroscopy and theoretical calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2022;*126*(7): 1182–1193. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c10810

17. Wang K., Zhao H. Y., Miao L., ... Ma L. Photoelectron spectroscopy and density functional investigation of the structural evolution, electronic, and magnetic properties of $CrSi_n^-$ (n = 14–18) clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2022;*126*(8): 1329–1335. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c09557

18. Zhang Y., Yang J., Cheng, L. Probing structure, thermochemistry, electron affinity and magnetic moment of erbium-doped silicon clusters $ErSi_n$ (n = 3–10) and their anions with density functional theory. *Journal of Cluster Science*. 2018;29: 301–311. https://doi.org/10.1007/s10876-018-1336-z

19. Lu J., Lu Q., Li X. Structures, simulated photoelectron spectroscopy, and electronic properties of $CuASi_x$ (A = Sc, Cu, x ⩽ 13) clusters: relatively stable neutral pentagonal bipyramid structures of $CuASi_5$. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2025;326: 125196. https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125196

20. Chen Y., Liu Y., Li S., Yang J. Theoretical study on the growth behavior and photoelectron spectroscopy of lanthanum-doped silicon clusters $LaSi_n^{0/-}$ (n = 6–20). *Journal of Cluster Science*. 2019;30: 789–796. https://doi.org/10.1007/s10876-019-01541-8

21. Wade K. The structural significance of the number of skeletal bonding electron-pairs in carboranes, the higher boranes and borane anions, and various transition-metal carbonyl cluster compounds. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*. 1971;15: 792–793. https://doi.org/10.1039/C29710000792

22. Mingos D. M. P. A general theory for cluster and ring compounds of the main group and transition elements. *Nature Physics Science*. 1972;236(68): 99–102. https://doi.org/10.1038/physci236099a0

23. Mingos D. M. P. Polyhedral skeletal electron pair approach. *Accounts of Chemical Research*. 1984;17: 311–319. https://doi.org/10.1021/ar00105a003

24. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*. 1993;98: 5648–5652. https://doi.org/10.1063/1.464913

25. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B, Condensed Matter and Material Physics*. 1988;37(2): 785–789. https://doi.org/10.1103/physrevb.37.785

26. Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*. 1980;58(8): 1200-1211. https://doi.org/10.1139/p80-159

27. Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Phyical Chemistry*. 1994;98: 11623–11627. https://doi.org/10.1021/j100096a001

28. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A, General Physics*. 1988;38(6): 3098–3100. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098

29. Perdew J. P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B, Condensed Matter and Material Physics*. 1992;45(23): 13244–13249. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244

30. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*. 1988;38: 3098–3100. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098

31. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 1996;77: 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865

32. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Errata: generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 1997;78: 1396. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396

33. Rappoport D., Furche F. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations. *The Journal of Chemical Physics*. 2010;133: 134105. https://doi.org/10.1063/1.3484283

34. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy.

Physical Chemistry Chemical Physics. 2005;7: 3297–3305. https://doi.org/10.1039/b508541a

35. Gaussian 09, Revision D.01. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., ... Fox D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013. http://gaussian.com/g09citation

36. Pritchard B. P., Altarawy D., Didier B., Gibson T. D., Windus T. L. New basis set exchange: an open, up-to-date resource for the molecular sciences community. *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2019;59: 4814–4820. https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00725

37. Feller D. The role of databases in support of computational chemistry calculations. *Journal of Computational Chemistry*. 1996;17: 1571–1586. https://doi.org/10.1002/(sici)1096-987x(199610)17:13<1571::aid-jcc9>3.0.co;2-p

38. Schuchardt K. L., Didier B. T., Elsethagen T., ... Windus T. L. Basis set exchange: a community database for computational sciences. *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2007;47: 1045–1052. https://doi.org/10.1021/ci600510j

Информация об авторе

Борщ Надежда Алексеевна, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0002-9932-881X
borsch@phys.vsu.ru