

بررسی ویژگی‌های آروماتیسته نانوبلورهای $Si_{26}H_{12}$ و $Si_{24}H_{12}$ در چارچوب نظریه تابعی چگالی

هادی بهزادی*⁺، زهرا خلیل‌نیا

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

چکیده: نانوبلورهای سیلیکونی $Si_{26}H_{12}$ و $Si_{24}H_{12}$ به لحاظ شکل هندسی، پایداری، ساختار الکترونی و طیف جذبی با استفاده از نظریه تابعی چگالی مورد مطالعه قرار گرفتند. نتیجه‌های نشان داده که نانوبلور $Si_{26}H_{12}$ به میزان $9/14 eV$ پایدارتر از نانوبلور $Si_{24}H_{12}$ است که این پایداری مربوط به عدم استقرار الکترون و رفتار آروماتیکی نانوبلور پیشنهادی $Si_{26}H_{12}$ است. برای بررسی خصلت آروماتیسته نانوبلور از شاخص‌هایی چون PDI ، $NICS$ و PLR استفاده شد. نتیجه‌های به دست آمده از این شاخص‌ها نشان می‌دهد که نانوبلور $Si_{26}H_{12}$ دارای خصلت آروماتیسته بیش‌تر از مولکول بنزن است. طیف جذبی این ساختار نیز نتیجه‌های جالبی از ویژگی‌های نوری تازه‌ای را نشان داد. این مطالعه جزئیاتی برای امکان سنتز نانو ساختارهای بیش‌کنوردینه سیلیکون را مطرح می‌کند.

واژه‌های کلیدی: سیلیکون؛ نظریه تابعی چگالی؛ آروماتیسته؛ نانوبلور؛ ویژگی‌های نوری.

KEYWORDS: Silicon; Density functional theory; Aromaticity; Nanocrystals; Optical properties.

مقدمه

امروزه به مباحث ترکیب‌های معدنی گسترش یافته است [۳]. امروزه با استفاده از روش‌های محاسبه‌هایی بر پایه مکانیک کوانتومی، به ویژه نظریه تابعی چگالی^(۲)، پارامترهایی به عنوان شاخص آروماتیسته معرفی شده است. شاخص‌هایی مانند جابه‌جایی شیمیایی مستقل از هسته^(۳) $NICS$ ، شاخص عدم استقرار پارا^(۴) PDI ، شاخص پاسخ خطی پارا^(۵) PLR از محاسبه‌های مکانیک کوانتومی ارزیابی شدند و برای بررسی آروماتیسته مولکول‌ها به کار گرفته شده اند [۴].

نانوبلورها، بلورهای با اندازه‌های ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، به دلیل داشتن ویژگی‌های ویژه نوری، الکترونیکی و مغناطیسی در فن‌آوری‌های جدید

آروماتیسته، مفهوم مفیدی در درک ساختاری، پایداری و واکنش‌پذیری مولکول‌ها است. اگر چه از حدود ۱۵۰ سال پیش این واژه وارد متن‌های شیمی شده است، اما هنوز تعریف دقیق و پذیرفته شده عمومی نمی‌توان برای آن ارایه کرد، به این دلیل که آروماتیسته یک کمیت قابل اندازه‌گیری نمی‌باشد [۱]. بر طبق تعریفی که شلایر و همکاران^(۱) پیشنهاد داده‌اند سامانه‌های آروماتیک دارای الکترون π چرخه‌ای مزدوج هستند که منجر به برابری طول پیوند، جابه‌جایی شیمیایی غیر معمول و پایداری ترمودینامیکی سامانه‌ها می‌شوند [۲]. این مفهوم که در آغاز برای بررسی ویژگی‌های ترکیب‌های آلی مانند بنزن به کار گرفته شد،

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: behzadi@khu.ac.ir

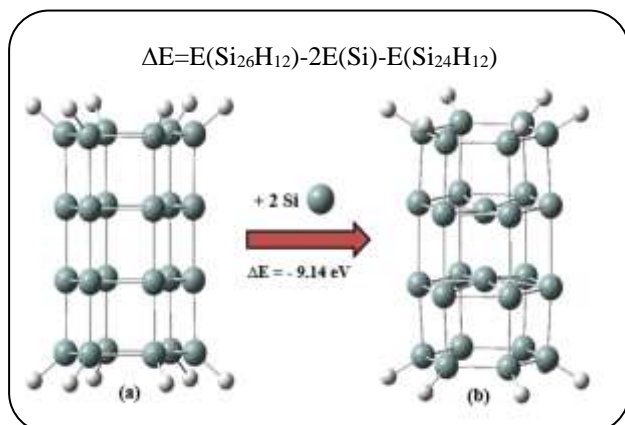
(۱) Schleyer P.von R. et al.

(۲) Density Functional Theory Method

(۳) Nucleus-Independent Chemical Shifts

(۴) Para-delocalization index

(۵) Para linear response index

شکل ۱- ساختار بهینه نانوبلور (a) $\text{Si}_{24}\text{H}_{12}$ و (b) $\text{Si}_{26}\text{H}_{12}$.

مقدارهای مثبت تمامی فرکانس‌ها برای ساختارهای $\text{Si}_{24}\text{H}_{12}$ و $\text{Si}_{26}\text{H}_{12}$ نشان می‌دهد که ساختار در کمینه انرژی قرار دارند. از ساختار بهینه نانوبلورها برای محاسبه پارامتر NICS با به کارگیری تابع B3LYP و مجموعه پایه 6-311++G** استفاده شده است. از آن جا که محاسبه‌های NICS به زمان کمتری در مقایسه با بهینه‌سازی ساختار نیاز داشته و قابل انجام بر روی سامانه‌های کامپیوتری در دسترس بوده و از سوی دیگر بررسی‌های الکترونی به مجموعه پایه دقیق تری نظیر 6-311++G** نیاز دارد، از این مجموعه پایه استفاده شده است. مقدارهای منفی NICS نشان دهنده آروماتیک بودن ساختار است. برای محاسبه‌ها مرتبه پیوند مایر^(۳) [۱۸] و شاخص‌های PDI و PLR از نرم افزار Multiwfn [۱۹] استفاده شده است. برای محاسبه طیف جذب نوری این ساختارها از تئوری تابعی چگالی وابسته به زمان (TDDFT)^(۴) با روش B3LYP/6-31G* استفاده شده است.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی پایداری و شکل هندسی

به منظور بررسی میزان پایداری نانو ساختار سیلیکونی $\text{Si}_{26}\text{H}_{12}$ محاسبه بهینه سازی ساختارها با استفاده از نظریه تابعی چگالی با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31G* انجام شد. همان گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، نانوبلور با دو اتم Si اضافی به میزان ۹/۱۴ eV پایدارتر از ساختار واکنشگرها است. در سال ۲۰۱۲ میلادی، هولگر وچ میزان پایداری نانوبلور $\text{Si}_{19}\text{H}_{12}$ که

نقش مهمی را بازی می‌کنند. نانوبلورهای سیلیکونی^(۱) (SiNC)، نه تنها به دلیل فراوانی بالا و غیر سمی بودن سیلیکون، بلکه همچنین به دلیل اثرهای کوآنتومی و امکان تنظیم پذیر بودن جذب و نشر طیف آن‌ها با تغییر اندازه و شکل ساختار، مورد علاقه پژوهشگران در حوزه‌های علوم و فناوری نانو بوده است [۹-۴].

یکی از موضوع‌های مورد مطالعه در نانوبلورها، بحث آروماتیسیته در چنین ساختارهایی به ویژه در مسئله پایداری و طراحی نانوبلورهای ویژه است [۱۰]. در ۲۰۱۲ میلادی، هولگر وچ^(۲) خصلت آروماتیسیته در نانوبلورهای سیلیکونی بدون نیاز به پیوندهای چندگانه در مولکول را معرفی کرد. در این پژوهش تمایل طبیعی اتم سیلیکون برای تشکیل بیش از چهار پیوند در ساختار نانوبلور سیلیکون با ساختارهای حلقه‌ای دارای کمبود الکترون بررسی شده است. وچ سه ساختار تک حلقه، دو حلقه و سه حلقه (حلقه‌های شش عضوی از اتم سیلیکون) با یک اتم سیلیکون اضافی در مرکز مولکول را مورد مطالعه قرار داد که نتیجه‌ها، وجود خصلت آروماتیسیته در ساختار نانوبلور $\text{Si}_{19}\text{H}_{12}$ به دلیل عدم استقرار شدید الکترونی را نشان داد که باعث ایجاد پایداری در این ساختار می‌شود [۱۱]. همچنین محاسبه‌های گسترده مکانیک کوآنتومی نانوبلورهای $\text{Si}_{18}\text{X}_{12}/\text{Si}_{19}\text{X}_{12}$ با $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NH}_2, \text{COOH}$ نشان می‌دهد که ساختار بیش کنوردینه الگوی ویژه‌ای را برای ویژگی‌های شیمیایی، الکترونی و نوری نشان می‌دهند [۱۲]. در این مطالعه ساختار چهار لایه‌ای ۶ عضوی $\text{Si}_{24}\text{H}_{12}$ (شکل ۱) با اضافه شدن دو اتم سیلیکون، برای بیش کنوردینه شدن ساختار در مراکز دو حلقه وسط در نظر گرفته شده و بررسی میزان پایداری و آروماتیسیته نانو ساختار $\text{Si}_{26}\text{H}_{12}$ مورد توجه می‌باشد.

روش محاسبه‌ها

محاسبه‌ها برای بهینه‌سازی ساختارها در چارچوب نظریه تابعی چگالی با نرم افزار گوسین ۰۳ [۱۳] و در محیط گازی انجام شد. این محاسبه‌ها با به کارگیری تابع هیبریدی B3LYP [۱۴] با مجموعه پایه 6-31G* انجام شد [۱۵]. این روش برای بهینه‌سازی ساختارهای نانو در گزارش‌های علمی گوناگون مورد استفاده قرار گرفته و نتیجه‌های قابل استناد بودن این روش برای ساختار هندسی نانوبلورها کار خود ارایه می‌کند [۱۷، ۱۶].

(۱) Silicon nanocrystals

(۲) Holger Vach

(۳) Mayer bond order

(۴) Time-Dependent Density-Functional Theory

جدول ۱- طول پیوند (Å) نانو بلورهای.

Cluster	Si _A -H	Si _A -Si _A	Si _B -Si _B	Si _B -Si _C
Si ₂₄ H ₁₂	۱٫۵۰	۲٫۴۳	۲٫۳۹	—
Si ₂₆ H ₁₂	۱٫۵۰	۲٫۳۵	۲٫۵۰	۲٫۵۱

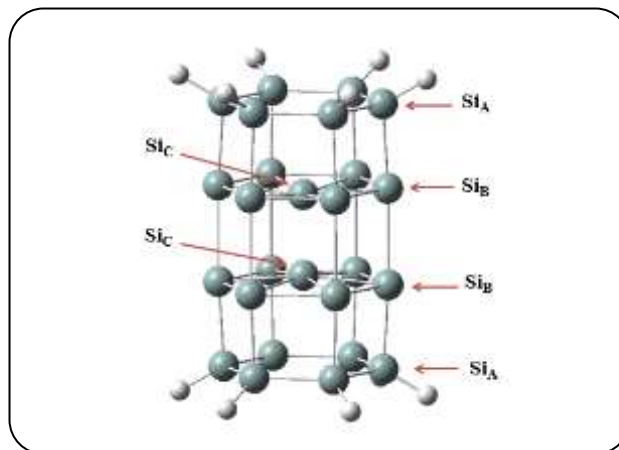
جابه جایی شیمیایی مستقل از هسته

پارامتر جابه‌جایی شیمیایی مستقل از هسته برای توصیف اروماتیسیته از نقطه نظر مغناطیسی به کار برده می‌شود. این شاخص به وسیله شلایر و همکاران بر اساس پوشش‌های شیمیایی بنا شده و با روش‌های مکانیک کوانتومی محاسبه می‌شود. پوشیدگی شیمیایی یک خاصیت تنسور مرتبه‌ی دو است و محاسبه‌های شیمی کوانتومی مولفه‌های تنسور پوشیدگی شیمیایی را به صورت σ_{ii} ($i=X, Y, Z$) نتیجه می‌دهد. متوسط مولفه‌های تنسور پوشیدگی شیمیایی با σ_{iso} معرفی می‌شود:

$$\sigma_{iso} = \frac{\sigma_{XX} + \sigma_{YY} + \sigma_{ZZ}}{3}$$

این پارامترها به محیط الکترونی اطراف هسته‌ها بسیار حساس بوده و یک ارزیابی برای ساختار الکترونی مولکول‌ها می‌باشند. برای تعیین میزان پوشیدگی مغناطیسی در هر نقطه از مولکول از یک اتم شبح^(۱) استفاده می‌شود. منفی پوشیدگی شیمیایی که برای چنین نقطه‌هایی نتیجه می‌شود به عنوان پوشیدگی شیمیایی مستقل از هسته NICS معرفی می‌شود [۲۰]. همچنین $-\sigma_{XX}$ ، $-\sigma_{YY}$ و $-\sigma_{ZZ}$ به ترتیب مولفه‌های جابجایی شیمیایی مستقل از هسته NICS_{ZZ} ، NICS_{YY} ، NICS_{XX} و NICS معرفی می‌شوند. حلقه‌های دارای NICS منفی اروماتیک، حلقه‌های دارای NICS نزدیک به صفر غیراروماتیک و حلقه‌های دارای NICS مثبت پاداروماتیک اند. در برخی مراجع NICS_{ZZ} به عنوان معرف دقیق‌تری از اروماتیسیته در مقایسه با NICS معرفی شده است [۲۱، ۲۲]. نتیجه‌های بررسی این شاخص برای نانوبلور پیشنهادی به صورت نمودار در شکل ۳ آورده شده است. همچنین اتم‌های شبح به کار گرفته شده برای ارزیابی NICS و NICS_{ZZ} در شکل ۳ - ج نشان داده شده‌اند.

نتیجه‌های جابه‌جایی شیمیایی مستقل از هسته برای $\text{Si}_{26}\text{H}_{12}$ در نقاط نزدیک به اتم‌های Si اضافه شده از نمودار حذف شدند تا تنها اثر مستقل از هسته بودن روی شکل نشان داده شود. طبق شکل ۳ نانوبلور $\text{Si}_{24}\text{H}_{12}$ با داشتن مقادیرهای NICS مثبت

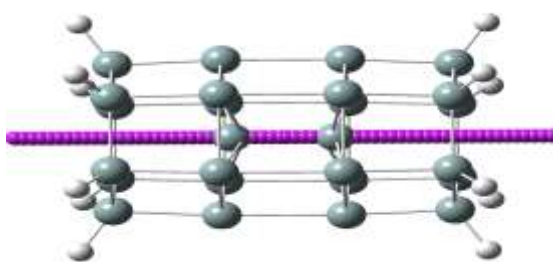
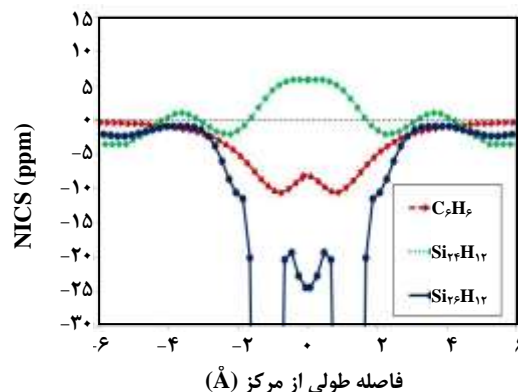
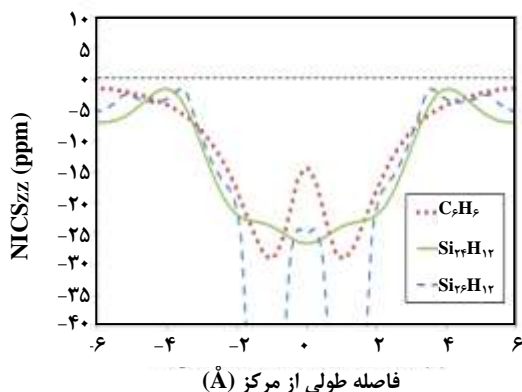


شکل ۲- Si_A: سیلیکون‌های حلقه A، Si_B: سیلیکون‌های حلقه B و Si_C: سیلیکون‌های مرکز حلقه های B.

با افزوده شدن یک اتم Si به ساختار $\text{Si}_{18}\text{H}_{12}$ به دست آمده بود را، $5٫۰۶$ eV محاسبه کرد [۱۱]. برای نانوبلور $\text{Si}_{26}\text{H}_{12}$ میزان پایداری محاسبه شده از رابطه زیر مقدار $9٫۱۴$ eV را نتیجه داده که در مقایسه $\text{Si}_{18}\text{H}_{12}$ پایداری به تقریب دو برابری را نشان می‌دهد. به علت وجود تقارن در ساختار $\text{Si}_{26}\text{H}_{12}$ می‌توان طبق شکل ۲ سیلیکون‌های موجود را به سه دسته Si_A (سیلیکون‌های حلقه A)، Si_B (سیلیکون‌های حلقه B) و Si_C (سیلیکون‌های افزوده شده به ساختار در مرکز حلقه‌های B) تقسیم بندی کرد.

طبق جدول ۱ طول پیوندهای Si-Si در حلقه‌های در برگیرنده اتم‌های Si_A و در برگیرنده اتم‌های Si_B به ترتیب برابر $2٫۳۵$ و $2٫۵۰$ آنگستروم است. یکسان بودن طول پیوندهای Si-Si در هر حلقه می‌تواند معیاری از وجود خصلت اروماتیسیته در ساختار باشد. برای بررسی ویژگی اروماتیسیته دو نانوساختار این پژوهش از چندین شاخص اروماتیسیته استفاده شده است. تعریف‌های بسیاری برای اروماتیسیته ارائه شده است، اما در تمام این تعاریف مولکول بنزن به عنوان الگوی اصلی یک مولکول اروماتیک در نظر گرفته می‌شود. بسیاری از ویژگی‌های مولکول بنزن مورد استفاده قرار می‌گیرد تا درجه اروماتیسیته در مولکول‌های گوناگون تعیین شود.

(۱) Ghost atom



شکل ۳- (الف) مقدارهای NICS (ب) NICS_{zz} مولکول C₆H₆ و نانوبلورهای Si₂₄H₁₂ و Si₂₆H₁₂ (ج) اتم‌های شیب به کار رفته برای محاسبه NICS و NICS_{zz}.

پارا در مولکول بنزن بیش‌تر از کربن‌های در موقعیت متا در همان مولکول است. همین مسئله ایده اصلی شاخص عدم استقرار پارا شد. با توجه به اینکه شاخص عدم استقرار پارا، عدم استقرار الکترون را در عرض حلقه اندازه‌گیری می‌کند، روشن است که بزرگ‌تر بودن این شاخص نشان دهنده عدم استقرار بیش‌تر و در نتیجه آروماتیسیته قوی‌تر است. اصلی‌ترین محدودیت این شاخص، این است که فقط برای مطالعه آروماتیسیته حلقه‌های شش‌عضوی می‌توانند مورد استفاده قرار گیرد. استفاده از این شاخص برای اندازه‌گیری میزان آروماتیسیته در ترکیب‌های چند حلقه‌ای بسیار سودمند است [۲۳].

PLR هم شاخص دیگری از آروماتیسیته است که به طور همانند با PDI بر اساس تابعی که از مشتق دوم انرژی نسبت به پتانسیل نتیجه شده، تعریف می‌شود [۲۴].

مقدارهای شاخص‌های PDI و PLR نانوبلورهای Si₂₆H₁₂ و Si₂₄H₁₂ در جدول ۲ آمده است. با افزایش مقدارهای این شاخص‌ها میزان آروماتیسیته افزایش می‌یابد. محاسبه‌ها نشان داد که

نزدیک به مرکز حلقه، خصلت آنتی آروماتیک؛ و با NICS_{zz} منفی خصلت آروماتیکی از خود نشان می‌دهد. این در حالی است که نانوبلور Si₂₆H₁₂ بر اساس هر دو شاخص خصلت آروماتیکی، به‌ویژه که در نقطه‌های نزدیک به مرکز ساختار آروماتیسته ای بیش‌تر از مولکول بنزن دارد. طبق شکل ۳- ب دو حلقه وسط در نانوبلور Si₂₆H₁₂ دارای بیش‌ترین مقدارهای منفی NICS هستند که می‌توان این مقدار بیشینه را به حضور دو اتم Si افزوده شده به حلقه‌های وسط مربوط دانست.

شاخص عدم استقرار پارا PDI و PLR

شاخص عدم استقرار پارا (PDI) کمیتی است که برای اندازه‌گیری آروماتیسیته حلقه‌های شش‌عضوی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در اساس شاخص عدم استقرار پارا میانگین شاخص‌های عدم استقرار (DI) مربوط به اتم‌های در موقعیت پارا در حلقه‌های شش‌عضوی است. بدر و همکاران گزارش کردند که مقدار پارامتر میانگین شاخص‌های عدم استقرار مربوط به کربن‌های در موقعیت

جدول ۲- نتیجه‌های شاخص‌های PDI و PLR (مقدارها در ۱۰۰۰ ضرب شده‌اند).

Cluster	PDI(R_A^*)	PDI(R_B^*)	PLR(R_A)	PLR(R_B)
$\text{Si}_{24}\text{H}_{12}$	۸/۲۱	۱۷/۸۷	۵۸/۵۹	۱۶۸/۲۷
$\text{Si}_{26}\text{H}_{12}$	۸/۴۲	۴۹/۹۷	۵۵/۴۱	۳۷۸/۶۴

* R_A و R_B به ترتیب نشان دهنده ی حلقه A (حلقه بیرونی) و حلقه B (حلقه میانی) است.

جدول ۳- مرتبه پیوند مایر برای پیوندهای نانو بلورهای $\text{Si}_{24}\text{H}_{12}$ ، $\text{Si}_{26}\text{H}_{12}$ و بنزن

Cluster	$\text{Si}_A\text{-H}$	$\text{Si}_A\text{-Si}_A$	$\text{Si}_A\text{-Si}_B$	$\text{Si}_B\text{-Si}_B$	$\text{Si}_B\text{-Si}_C$	$\text{Si}_C\text{-Si}_C$	C-H	C-C
C_6H_6	—	—	—	—	—	—	۰/۹۳	۱/۴۵
$\text{Si}_{24}\text{H}_{12}$	۰/۹۰۸	۰/۸۲۲	۰/۸۰۲	۰/۷۹۶	—	—	—	—
$\text{Si}_{26}\text{H}_{12}$	۰/۹۱۲	۰/۸۵۸	۰/۷۴۲	۰/۵۱۲	۰/۳۷۱	۰/۶۹۷	—	—

نانوبلور $\text{Si}_{24}\text{H}_{12}$ تنها در بازه‌ی ۴۵۰-۶۰۰ نانومتر در ناحیه Vis جذب نوری دارد در حالی که برای نانوبلور $\text{Si}_{26}\text{H}_{12}$ جذب تا ۷۵۰ نانومتر گسترده شده و در بازه‌ی ۴۰۰-۷۵۰ نانومتر پیک دو قله‌ای می‌شود. چنین رفتار دو شاخه‌ای شدن برای ساختارهای بیش کتوردینه $\text{Si}_{19}\text{H}_{12}$ و $\text{Si}_{19}\text{H}_{12}$ هم دیده شد [۲۵، ۱۲]. به طور کلی خوشه‌های چهاروجهی استاندارد تنها در ناحیه UV جذب نشان می‌دهند و جذب نور در ناحیه Vis یا IR تنها زمانی که فلز سمی یا گران قیمت درون ساختار وارد شده باشد دیده می‌شود [۲۶]. در واقع طیف جذبی نشان می‌دهد که اتم سیلیکون بیش کتوردینه، می‌تواند جایگزین مناسبی برای نقش این فلزها سمی باشد.

نتیجه گیری

در این کار با استفاده از نظریه تابعی چگالی، مولکول $\text{Si}_{26}\text{H}_{12}$ به عنوان یک نانوبلور با خواص ویژه مورد بررسی قرار گرفت که نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد این نانوساختار پایدار بوده و با توجه به طیف جذبی دارای خواص ویژه نوری می‌باشد. افزون بر این با استفاده از شاخص‌هایی مانند PDI، NICS و PLR وجود آروماتیسیته در این ساختار گزارش می‌شود. در حالی که نانوبلور $\text{Si}_{24}\text{H}_{12}$ آروماتیک نبوده، با قرار گرفتن دو اتم Si فزونی در مرکز حلقه‌های وسط و تشکیل نانوبلور $\text{Si}_{26}\text{H}_{12}$ خصلت آروماتیسیته در نانوساختار پیشنهادی به وجود آمده و میزان آروماتیسیته آن بیش‌تر از

مقدارهای شاخص‌های PDI و PLR حلقه‌های وسط نانوبلور پیشنهادی نسبت به نانوبلور $\text{Si}_{24}\text{H}_{12}$ به میزان چشمگیری افزایش یافته‌اند که آروماتیسیته در ساختار نانوبلور $\text{Si}_{26}\text{H}_{12}$ را تأیید می‌کند.

مرتبه پیوند مایر^(۱)

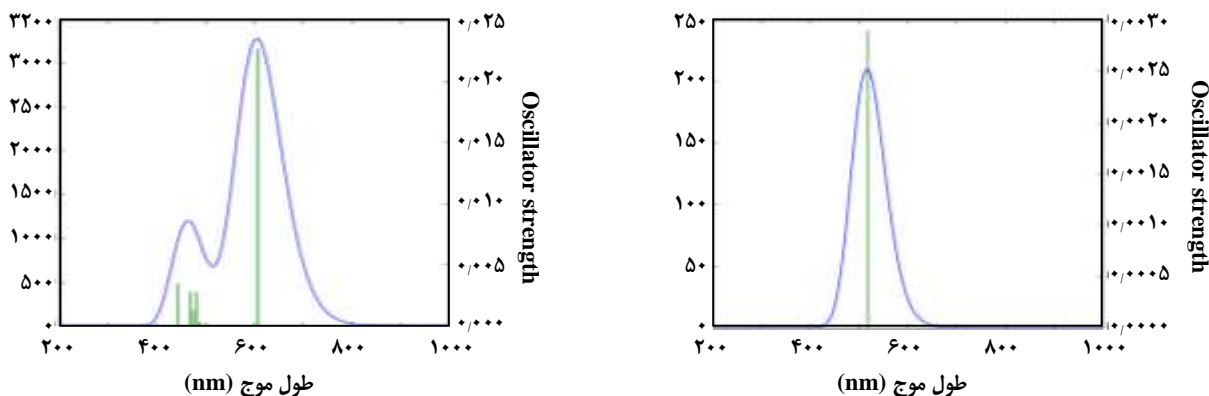
مرتبه پیوند مایر یک ویژگی برای مقایسه قدرت پیوندهای هم نوع است که در واقع احتمال تشکیل پیوند بین دو اتم را مشخص می‌کند [۱۸]. مقدارهای کوچک‌تر از ۱ برای این کمیت نشان دهنده وجود کم‌تر از دو الکترون در پیوند است به عبارت دیگر یک پیوند کامل تشکیل نمی‌شود. جدول ۳ مرتبه پیوند مایر را برای نانوبلورهای مورد مطالعه و نشان می‌دهد که با افزوده شدن دو اتم سیلیکون، مرتبه پیوند برای $\text{Si}_A\text{-Si}_B$ و $\text{Si}_B\text{-Si}_B$ کاهش می‌یابد. بنابراین عدم استقرار الکترونی و آروماتیسیته در ساختار که در بالا مطرح شد می‌تواند به این نقص الکترونی ساختار مرتبط باشد. همچنین محاسبه‌ها برای مولکول بنزن انجام شد و مرتبه پیوند شناخته شده ۱،۵ برای اتصال کربن‌های این مولکول حکایت از برابری ویژگی پیوندی این مولکول و آروماتیسیته آن دارد.

طیف جذبی^(۲)

طیف‌های جذبی نانوبلورهای $\text{Si}_{24}\text{H}_{12}$ و $\text{Si}_{26}\text{H}_{12}$ تا بازه‌ی ۱۰۰۰ نانومتر در شکل ۴ آمده است. همان‌گونه که مشخص است

(۱) Mayer bond order

(۲) Absorption spectra



شکل ۴- طیف جذبی نانوبلورهای (a) $\text{Si}_{24}\text{H}_{12}$ و (b) $\text{Si}_{26}\text{H}_{12}$.

قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند که از حمایت‌های علمی و مالی دانشگاه خوارزمی تشکر و قدردانی داشته باشند.

مولکول شناخته شده بنزن است. با وارد شدن اتم‌های اضافی به ساختار نانوبلور $\text{Si}_{24}\text{H}_{12}$ طیف جذبی به منطقه IR نزدیک گسترش می‌یابد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۸/۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۳۱

مراجع

- [1] Feixas F., Matito E., Poater J., Sola M., [Quantifying Aromaticity with Electron Delocalisation Measures](#), *Chem. Soc. Rev.*, **44**: 6434-6451 (2015).
- [2] Schleyer P.von R., Jiao H., [What is Aromaticity?](#) *Pure Appl. Chem.*, **68**: 209-218 (1996).
- [3] Szwacki N., Gonzalez, Weber V., Tymczak C.J., [Aromatic Borozene](#), *Nanoscale Res. Lett.*, **4**:1085-1089 (2009).
- [4] Iyer S.S., Xie Y.H., [Light Emission from Silicon](#), *Science*, **260**: 40-46(1993).
- [5] Canham L.T., [Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers](#), *Appl. Phys. Lett.*, **57**: 1046-1048 (1990).
- [6] Cullis A.G., Canham L.T., [Visible Light Emission Due to Quantum Size Effects in Highly Porous Crystalline Silicon](#), *Nature*, **335**: 335-338 (1991).
- [7] Wilson W.L., Szajowski P.F., Brus L.E., [Quantum Confinement in Size-Selected, Surface-Oxidized Silicon Nanocrystals](#), *Science*, **262**: 1242-1244 (1993).
- [8] Lu Z.H., Lockwood D.J., Baribeau J.-M., [Quantum Confinement and Light Emission in \$\text{SiO}_2/\text{Si}\$ Superlattices](#), *Nature*, **378**:258-260(1995).
- [9] Mangolini L., Thimsen E., Kortshagen U., [High-Yield Plasma Synthesis of Luminescent Silicon Nanocrystals](#), *Nano Lett.*, **5**: 655-659(2005).
- [10] DeSantis C.J., Sue A.C., Radmilovic A., Liu H., Losovyj Y.B., Skrabalak S.E., [Shaping the Synthesis and Assembly of Symmetrically Stellated au/pd Nanocrystals with Aromatic Additives.](#), *Nano Letters*, **14**(7): 4145-4150(2014).

- [11] Vach H., [Electron-Deficiency Aromaticity in Silicon Nanoclusters](#), *J. Chem. Theory Comput.*, **8**: 2088-2094 (2012).
- [12] Sergio Manzetti, Tian Lu, Hadi Behzadi, Mehdi D. Estrafil, Ha-Linh Thi Le, Holger Vach, [Intriguing Properties of Unusual Silicon Nanocrystals](#), *RSC Adv.*, **5**: 78192-78208 (2015).
- [13] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria H.B., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millam J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci C., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D. K., Rabuck A. D., K. Raghavachari, Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Baboul A. G., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Andres J. L., Gonzalez J., Head-Gordon M., Replogle E. S., Pople J. A., Gaussian 03, (2003).
- [14] Lee C., Yang W., Parr R. G., [Development of the Colle–Salvetti Correlation Energy Formula into a Functional of the Electron Density](#), *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **37**: 785–789 (1988).
- [15] Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A., [Self-Consistent Molecular Orbital Methods. Xx. A Basis Set for Correlated Wave Functions](#), *J. Chem. Phys.*, **72**: 650–654 (1980).
- [16] Yang W.H., Lu W.C., Ho K.M., Wang C.Z., [Hybrid Silicon–Carbon Nanostructures for Broadband Optical Absorption](#), *RSC Advances.*, **7**(13): 8070-8076(2017).
- [17] Voityuk A.A., Solà M., [Photoinduced Charge Separation in the Carbon Nano-Onion C60@C240.](#), *The Journal of Physical Chemistry*, **120**(29): 5798-804(2016).
- [18] Mayer I., [Charge, Bond Order and Valence in the Ab Initio Scf Theory](#), *Chem. Phys. Lett.*, **97**: 270-274 (1983).
- [19] Lu T., Chen F., [Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer](#), *J. Comput. Chem.*, **33**: 580–592 (2012).
- [20] Foroutan-Nejad C., Shahbazian S., Feixas F., P. Rashidi-Ranjbar, Sola M., [A Dissected Ring Current Model for Assessing Magnetic Aromaticity: A General Approach for both Organic and Inorganic Rings](#), *J. Comput. Chem.*, **32**: 2422-2431 (2011).
- [21] Lazzarotti P., [“Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”](#), Edited by Emsley J.W., Sutcliffe L.H., (Elsevier, Amsterdam,), Vol. 36, pp. 1–88 (2000).
- [22] Fallah-Bagher-Shaidaei, Hossein, Chaitanya S. Wannere, Clémence Corminboeuf, Ralph Puchta, Paul V.R. Schleyer. "Which NICS aromaticity Index for Planar π Rings is best?." *Organic Letters*, **8**: 863-866 (2006).
- [23] J. Poater, X. Fradera, M. Duran and M. Sola, [The Delocalization Index as an Electronic Aromaticity Criterion: Application to a Series of Planar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons](#), *Chem.–Eur. J.*, **9**: 400–406(2003).

- [24] Nick Sablon, wza Frank De Proft, wa Miquel Sola` b, Paul Geerlingsw ,[The Linear Response Kernel of Conceptual DFT as a Measure of Aromaticity](#), *Phys. Chem.Chem. Phys.*, **14**: 3960–3967(2012).
- [25] Behzadi H., Zahra khalilnia, [Aromatic-Like Behavior of Germanium Nanocrystals](#), *RSC Adv.*, **6**: 47434-47442 (2015).
- [26] Vach H., [Ultrastable Silicon Nanocrystals due to Electron Delocalization](#), *Nano Lett.*, **11**: 5477-5481 (2011).