

УДК 537.9

СТРУКТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ МОНОАНИОННЫХ ГАФНИЙ-ДОПИРОВАННЫХ КЛАСТЕРОВ ОЛОВА

© 2022 г. Н. А. Борщ^{1, *}, Н. С. Переславцева¹, С. И. Курганский²

¹Воронежский государственный технический университет, ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006 Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

*e-mail: n.a.borshch@ya.ru

Поступила в редакцию 09.06.2022 г.

После доработки 20.09.2022 г.

Принята к публикации 21.09.2022 г.

В работе представлены результаты компьютерного эксперимента в рамках теории функционала плотности по расчетам атомной структуры и электронного спектра кластеров HfSn_n^- ($n = 15-17$). На основе правил Уэйда–Мингоса установлены закономерности формирования моноанионных гафний-допированных кластеров олова, позволяющие оптимизировать прогностические исследования по поиску новых наноструктурированных материалов. Сравниваются результаты расчетов с использованием функционалов B3LYP, B3PW91 и PBE в комбинации с базисом SDD. Проведен анализ влияния функционала на результаты оптимизационных расчетов атомной структуры. Предложена оптимальная стратегия компьютерного эксперимента по моделированию пространственной структуры кластеров на основе олова, подтвержденная сопоставлением с известными экспериментальными данными.

Ключевые слова: атомные кластеры, теория функционала плотности, электронный спектр, правило Уэйда–Мингоса

DOI: 10.31857/S0002337X22120053

ВВЕДЕНИЕ

Проблема поиска новых функциональных материалов – одна из наиболее актуальных в последние десятилетия. Для качественного перехода к новым технологиям в различных сферах производства уже недостаточно традиционных материалов, необходимы радикально новые решения. Одним из наиболее динамично развивающихся направлений является поиск наноструктурированных материалов [1, 2]. Это материалы различной размерности, элементарными строительными блоками для которых служат атомные кластеры [2]. Поскольку свойства атомных кластеров легко варьировать, изменяя число атомов в них и/или атомный состав [3–8], то открываются широкие возможности для конструирования функциональных материалов с заданными свойствами под нужды той или иной производственной задачи.

Наноматериалы на основе олова рассматриваются как перспективные новые материалы. Например, наноклеточные кристаллы на основе олова обладают уникальными термоэлектрическими свойствами [9], одномерные наноструктуры на основе олова (наностержни, нанопроволоки) могут быть использованы для разработки газовых высокочув-

ствительных сенсоров [10], наночастицы олова используются для конструирования новых анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов [11]. Очевидно, что работы по синтезу таких материалов невозможны без достоверной информации о структуре и свойствах элементарных блоков, из которых эти материалы конструируются – атомных кластеров.

Экспериментальное исследование пространственной структуры и свойств атомных кластеров в настоящее время технически затруднительно, поэтому особое значение приобретает компьютерный эксперимент. Наиболее эффективным методом в таких экспериментах является теория функционала плотности (DFT), однако существует проблема – часто встречающаяся зависимость результатов расчетов от используемого DFT-функционала [12]. Поэтому важна возможность сравнить результаты расчета с соответствующими экспериментальными данными.

Для достоверного определения пространственной структуры можно комбинировать компьютерный DFT-эксперимент с методом фотоэлектронной спектроскопии [4, 5]. Известно достаточное количество работ, в которых представлены

фотоэлектронные спектры различных кластеров, в т.ч. кластеров олова [13]. Сопоставление рассчитанного электронного спектра каждого из наиболее стабильных изомеров кластера с его фотоэлектронным спектром позволяет определить, какие именно структуры были детектированы экспериментально, поскольку профиль электронного спектра значительно зависит от особенностей атомной структуры кластера.

В данной работе представлены результаты оптимизационных расчетов атомной структуры некоторых кластеров ряда HfSn_n^- , а именно, с $n = 15-17$. Для этих кластеров известны данные по исследованию электронного спектра методом фотоэлектронной спектроскопии [13], что позволяет сопоставить результаты компьютерного эксперимента и эксперимента прикладного, тем самым оценив адекватность расчетов. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием трех функционалов: B3LYP [14, 15], B3PW91 [16] и PBE [17, 18] в комбинации с базисом SDD [19, 20]. Это дало возможность проанализировать влияние выбора DFT-функционала на результаты оптимизационных расчетов атомной структуры, а сопоставление рассчитанных данных с известными экспериментальными [13] позволило предложить оптимальную стратегию компьютерного эксперимента по моделированию пространственной структуры кластеров на основе олова.

МЕТОД РАСЧЕТА

Для каждой оптимизированной структуры получались собственные значения энергии каждой молекулярной орбитали, т.е. энергетический спектр, в котором каждую молекулярную орбиталь можно представить в виде уровня. Теоретические спектры получались после того, как каждый энергетический уровень заменялся гауссовым распределением с полушириной 0.15 эВ и интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывались. Совмещение рассчитанных и экспериментальных спектров по энергетической шкале проводилось по положению верхней заполненной орбитали.

Средняя энергия связи E_b вычислялась по формуле

$$E_b = \frac{nE(\text{Sn}) + E^-(\text{Hf}) - E(\text{HfSn}_n^-)}{n+1},$$

где $E(\text{Sn})$ и $E^-(\text{Hf})$ – полные энергии свободного атома олова и аниона гафния соответственно, $E(\text{HfSn}_n^-)$ – полная энергия кластера, n – число атомов олова в кластере.

Для расчетов использовался программный комплекс Gaussian09 [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для кластеров HfSn_{15}^- получены шесть стабильных изомеров (рис. 1). Изомеры 15-ARH1, 15-ARH2 и 15-ARH3 можно рассматривать как *arachno*-многогранники Уэйда–Мингоса [22, 23], которые получаются удалением двух вершин из *closo*-многогранника с семнадцатью вершинами (см. рис. 1). Изомер 15-NIDO представляет собой *nido*-многогранник, он получается удалением одной вершины из *closo*-многогранника с шестнадцатью вершинами. Все эти изомеры можно отнести к дельтаэдрическим структурам, поскольку они представляют собой многогранники с преимущественно треугольными гранями. Атомы олова в этих структурах образуют по четыре или пять связей Sn–Sn. Еще два изомера кластера HfSn_{15}^- имеют призматическую структуру, которая может быть описана как сильно искаженная шестиугольная призма с атомом гафния внутри и с тремя дополнительными атомами олова. В изомере 15-PR1 два дополнительных атома олова формируют связи с одним основанием призмы, а один – с противоположным. В изомере 15-PR2 все три дополнительных атома расположены над одним основанием призмы. Большинство атомов олова в этих структурах формируют по три связи Sn–Sn, поэтому их можно отнести к трехсвязным структурам.

По результатам всех трех расчетов наиболее стабильными изомерами являются изомеры с дельтаэдрической структурой. Средние энергии связи в них близки по результатам B3PW91- и PBE-расчетов (см. табл. 1). Призматические изомеры, согласно этим расчетам, являются заметно менее стабильными, и можно предположить, что они не были детектированы экспериментально. По результатам B3LYP-расчета изомер 15-NIDO является основным, а изомеры 15-ARH1, 15-ARH2 и 15-ARH3 имеют несколько меньшие средние энергии связи. Энергия связи в изомере 15-PR1 при этом сопоставима с энергией связи в *arachno*-изомерах. Если на основании B3LYP-расчета делать вывод о том, какие структуры могут быть получены экспериментально, то нельзя исключить наблюдение наряду с дельтаэдрическими и призматического изомера 15-PR1.

Сопоставление рассчитанных электронных спектров каждого изомера кластера с фотоэлектронным спектром [13] показывает, что рассчитанные спектры каждой из дельтаэдрических структур хорошо согласуются с экспериментальным, а профиль их суммарного спектра практически идеально совпадает с профилем фотоэлектронного

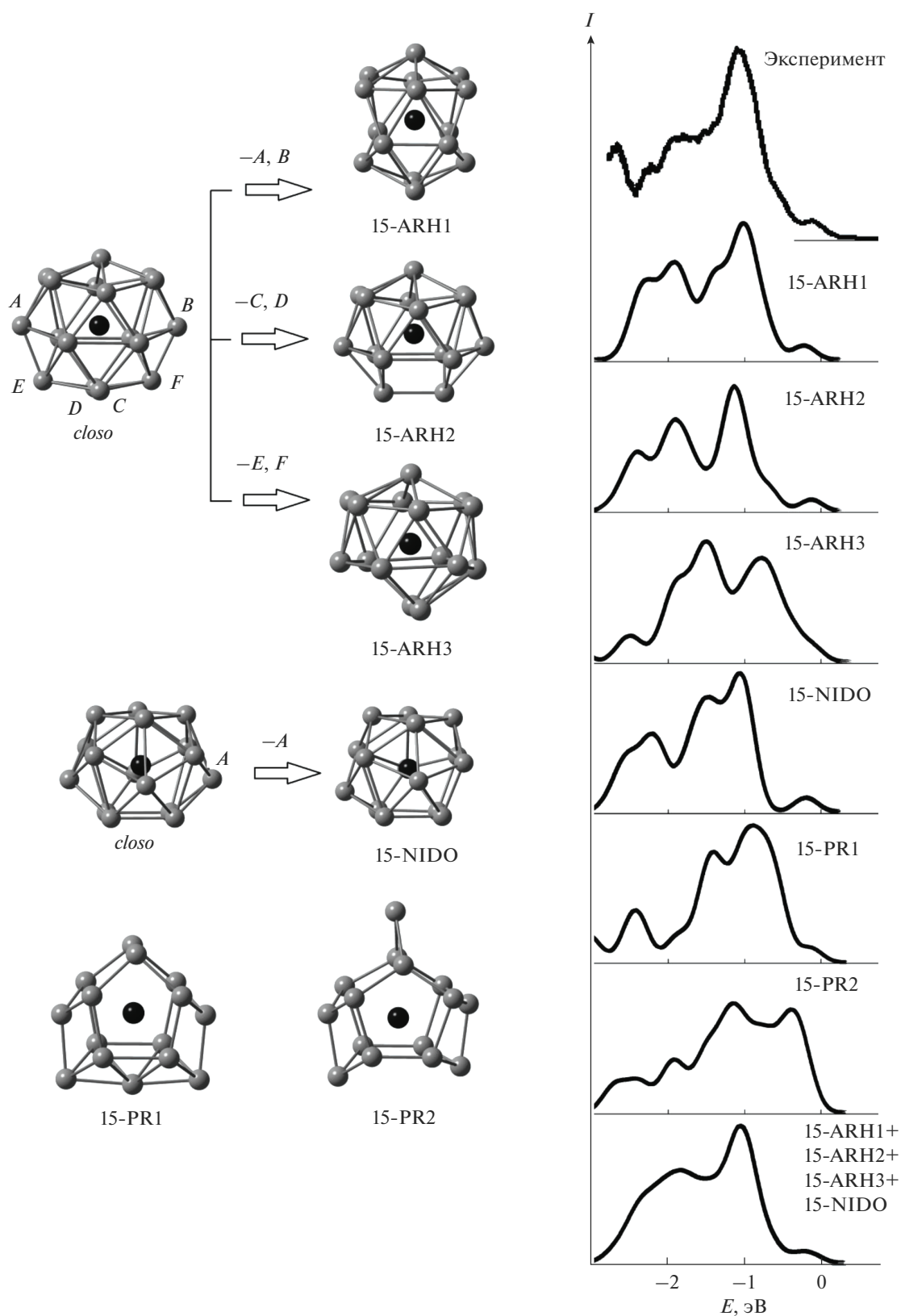


Рис. 1. Атомные структуры и схема формирования стабильных изомеров кластера HfSn_{15}^- , сопоставление их рассчитанных электронных спектров с экспериментальными [13]; черным цветом показан атом гафния, серым — атомы олова (связи Hf–Sn не показаны для упрощения рисунка).

Таблица 1. Разности средних энергий связи между основным и остальными изомерами по результатам расчетов с различными функционалами

Кластер	Изомер	$\Delta E_{\text{св}}$, эВ/атом		
		B3LYP	B3PW91	PBE
HfSn ₁₅ ⁻	ARH1	0.0096	0.0043	0.0027
	ARH2	0.0088	0.0006	0.0000
	ARH3	0.0109	0.0052	0.0025
	NIDO	0.0000	0.0000	0.0031
	PR1	0.0114	0.0206	0.0294
	PR2	0.0511	0.0800	0.0971
HfSn ₁₆ ⁻	NIDO	0.0086	0.0172	0.0173
	ARH	0.0078	0.0209	0.0290
	FK	0.0003	0.0000	0.0000
	PR1	0.0000	0.0264	0.0447
	PR2	0.0097	0.0255	0.0314
HfSn ₁₇ ⁻	ARH	0.0244	0.0028	0.0000
	NIDO1	0.0320	0.0041	0.0032
	NIDO2	0.0229	0.0001	0.0034
	PR	0.0000	0.0000	0.0173

спектра (рис. 1). Такое совпадение позволяет утверждать, что фотоэлектронный спектр [13] был получен в результате детектирования в эксперименте именно нескольких типов дельтаэдрических изомеров кластера HfSn₁₅⁻. Рассчитанный спектр призматического изомера 15-PR1 также неплохо согласуется с экспериментальным, поэтому нельзя исключить, что такие структуры также могут быть синтезированы.

Стабильные изомеры кластера HfSn₁₆⁻ показаны на рис. 2. Два из них являются эндоэдральными: 16-NIDO1 и 16-NIDO2. Эти изомеры являются *nido*-многогранниками, которые получаются после удаления одной вершины из *closo*-многогранника с семнадцатью вершинами. Изомер 16-NIDO1 тоже можно описать как искаженный многогранник Франка–Каспера с атомом гафния в центре. Еще три изомера кластера HfSn₁₆⁻ (16-PR1, 16-PR2 и 16-ARH) можно назвать квазиэндоэдральными – они представляют собой эндоструктуру из пятнадцати атомов олова с дополнительным атомом Sn, связь которого с атомом гафния существенно слабее, чем у остальных. Призматические изомеры 16-PR1 и 16-PR2 получают добавлением дополнительного атома олова к структуре, аналогичной кластеру 15-PR1. В изомере 16-PR1 дополнительный атом олова формирует две связи Sn–Sn с вершинными атомами, а в изоме-

ре 16-PR2 – пять связей с атомами передней (относительно рис. 2) грани. Изомер 16-ARH представляет собой структуру, аналогичную структуре 15-ARH3, с дополнительным атомом олова.

Согласно расчету с использованием B3LYP-функционала, наибольшая средняя энергия связи соответствует изомерам 16-PR1 и 16-NIDO1. В B3PW91- и PBE-расчетах 16-NIDO1 является основным изомером с небольшим энергетическим отрывом от изомера 16-NIDO2 и со значительным – от остальных. Сопоставление рассчитанного электронного спектра изомера 16-NIDO1 с фотоэлектронным [13] показывает их практически полное совпадение. Хорошо согласуется с экспериментальным также спектр изомера 16-NIDO2. Небольшие отличия профиля этого спектра от профиля фотоэлектронного спектра наблюдаются только у потолка валентной полосы. Учитывая, что по результатам всех трех расчетов разница в энергиях связи этого изомера и основных невелика, а в B3PW91- и PBE-расчетах это второй по стабильности изомер, можно предположить, что могут быть синтезированы и 16-NIDO1, и 16-NIDO2 изомеры. Их суммарный спектр также показан на рис. 2, где видно, что он хорошо согласуется с экспериментальным.

Рассчитанные спектры остальных изомеров значительно хуже согласуются с экспериментальным. На рис. 2 показан также суммарный спектр

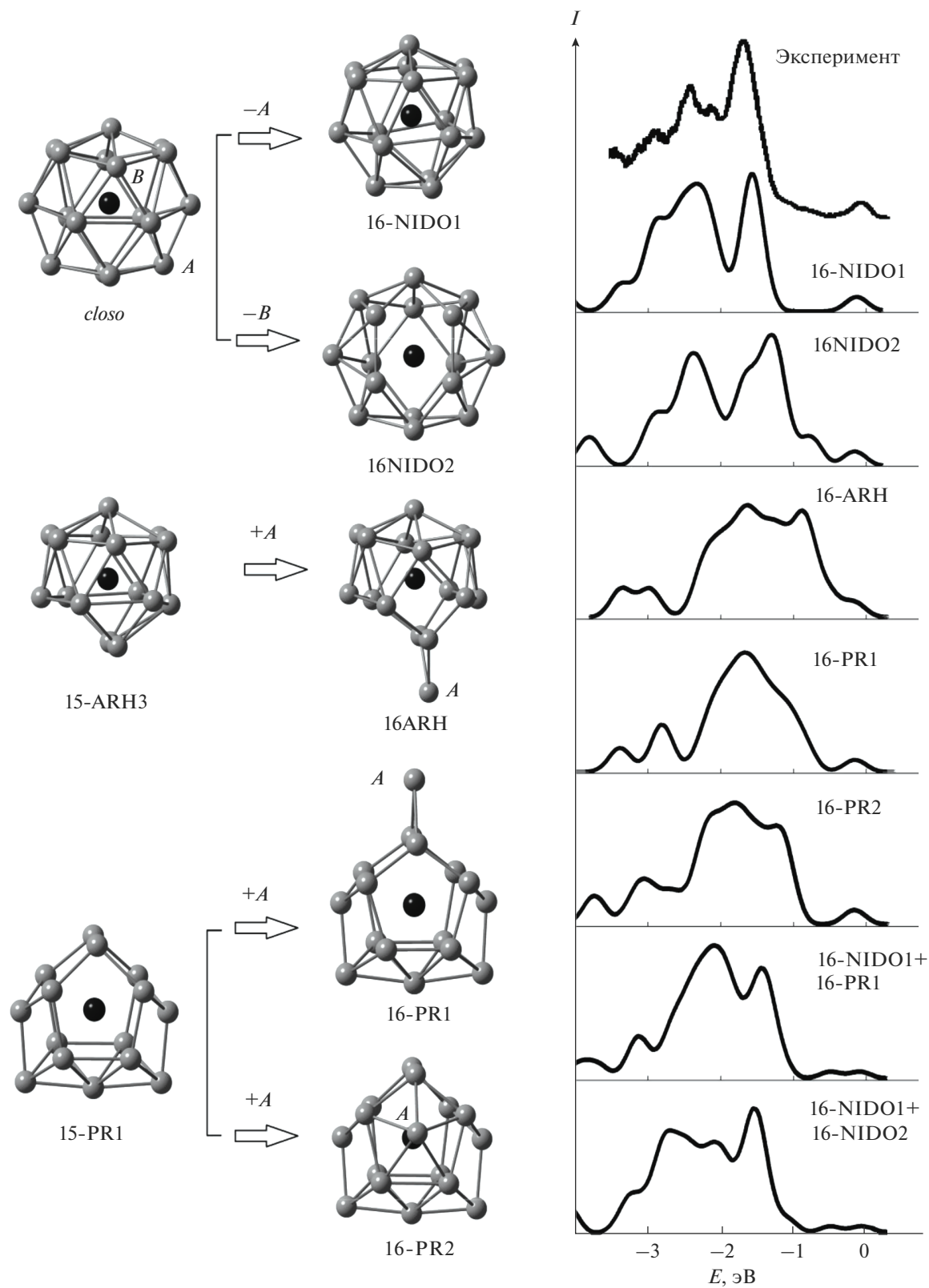


Рис. 2. Атомные структуры и схема формирования стабильных изомеров кластера HfSn_{16}^- , сопоставление их рассчитанных электронных спектров с экспериментальными [13]; черным цветом показан атом гафния, серым – атомы олова (связи Hf–Sn не показаны для упрощения рисунка).

изомеров 16-PR1 и 16-NIDO1, каждый из которых, согласно результатам V3LYP-расчета, равновероятно мог быть детектирован экспериментально. Как видно из рис. 2, суммарный спектр этих изомеров плохо согласуется с экспериментальным. Отличия касаются и энергетического положения особенностей, и их относительных интенсивностей. Поэтому можно заключить, что наблюдение в эксперименте изомера 16-PR1 наряду с изомером 16-NIDO1 все же маловероятно и результаты V3LYP-расчета содержат существенные неточности.

Для кластера HfSn_{17}^- получены четыре стабильных изомера (рис. 3). Один из них – изомер 17-NIDO1 – является эндоэдральным. Этот изомер имеет структуру *nido*-многогранника, который представляет собой *closo*-многогранник с восемнадцатью вершинами, из которого одна вершина удалена. Остальные изомеры (17-PR, 17-NIDO2, 17-ARH) являются квазиэндоэдральными и представляют собой эндоэдральные структуры из пятнадцати атомов олова, формирующих связи Hf–Sn, с двумя дополнительными атомами, для которых расстояние Hf–Sn существенно больше. Изомер 17-PR построен аналогично изомеру 16-PR и имеет в основе своей структуры призматический кластер 15-PR1. Изомеры 17-NIDO2 и 17-ARH получены добавлением двух дополнительных атомов олова к структурам, идентичным кластерам 15-NIDO1 и 15-ARH1 соответственно.

По результатам V3LYP-расчета основным изомером кластера HfSn_{17}^- является призматический изомер 17-PR, причем средняя энергия связи в нем существенно больше, чем в остальных. В расчете с использованием V3PW91-функционала изомеры 17-PR и 17-NIDO2 имеют практически равные средние энергии связи и оба могут считаться основными и равновероятно детектируемыми экспериментально. Средние энергии связи для кластеров 17-ARH и 17-NIDO1 лишь немного меньше, чем в основных, поэтому по результатам этого расчета можно предположить, что их наблюдение в эксперименте также возможно. В PBE-расчете средние энергии связи во всех рассматриваемых изомерах, кроме призматического 17-PR, примерно равны, поэтому, основываясь на этом расчете, можно заключить, что все эти структуры экспериментально равновероятны.

Наилучшее соответствие профилей рассчитанного и экспериментального спектров у изомеров 17-NIDO1 и 17-NIDO2 (рис. 3). Рассчитанный электронный спектр призматического изомера 17-PR, который является основным по результатам V3LYP-расчета, имеет общие особенности с фотоэлектронным [13], однако отличия также значительны. Это не позволяет подтвердить возни-

кающее на основе V3LYP-расчета предположение, что призматический изомер является единственным, детектируемым экспериментально. Наилучшее согласие с экспериментом показывают суммарные спектры нескольких изомеров: 17-NIDO1, 17-NIDO2 и 17-ARH, что соответствует результатам PBE-расчета, или всех четырех изомеров, что соответствует результатам V3PW91-расчета. Таким образом, исключать экспериментальное наблюдение призматической структуры нельзя, однако определено она не является единственно возможной.

Количество валентных электронов в анионных кластерах HfSn_n^- не удовлетворяет ни одному из правил Уэйда–Мингоса в $4n$ -модификации [22], однако находится ровно между значениями $4n + 4$ и $4n + 6$. Оказалось, что при формировании стабильных изомеров кластеров HfSn_n^- работают оба эти правила: часть основных изомеров имеет структуру *arachno*-многогранников, что характерно для систем с $4n + 6$ валентными электронами, а часть – структуру *nido*-многогранников, как системы с числом валентных электронов $4n + 4$. При $n \geq 15$ происходит постепенный переход от эндоэдральных структур к квазиэндоэдральным, и для кластеров HfSn_{16}^- и HfSn_{17}^- наряду с замкнутыми структурами могут быть синтезированы квазиэндоэдральные структуры. При этом в основе этих квазизамкнутых структур – многогранники, подобные изомерам кластера HfSn_{15}^- , к которым добавляются дополнительные атомы олова. Таким образом, в этих структурах атом гафния инкапсулирован внутри многогранника из пятнадцати атомов олова, а один или два дополнительных атома Sn расположены на существенно большем расстоянии от него, и для них связь Hf–Sn значительно ослаблена.

Результаты оптимизационных расчетов атомной структуры кластеров HfSn_n^- значительно зависят от используемого функционала. Наилучшее согласие с экспериментальными данными показывают результаты, полученные с использованием функционала V3PW91. Оптимизация пространственной структуры с применением V3LYP-функционала может приводить к завышению относительной энергии связи трехсвязных структур по сравнению с дельтаэдрическими. Использование PBE-функционала для оптимизационных расчетов, напротив, может приводить к завышению средних энергий связи в дельтаэдрических структурах относительно трехсвязных. Чтобы исключить эти ошибки, наиболее эффективной стратегией поиска основных изомеров кластеров является использование всех трех функционалов, а

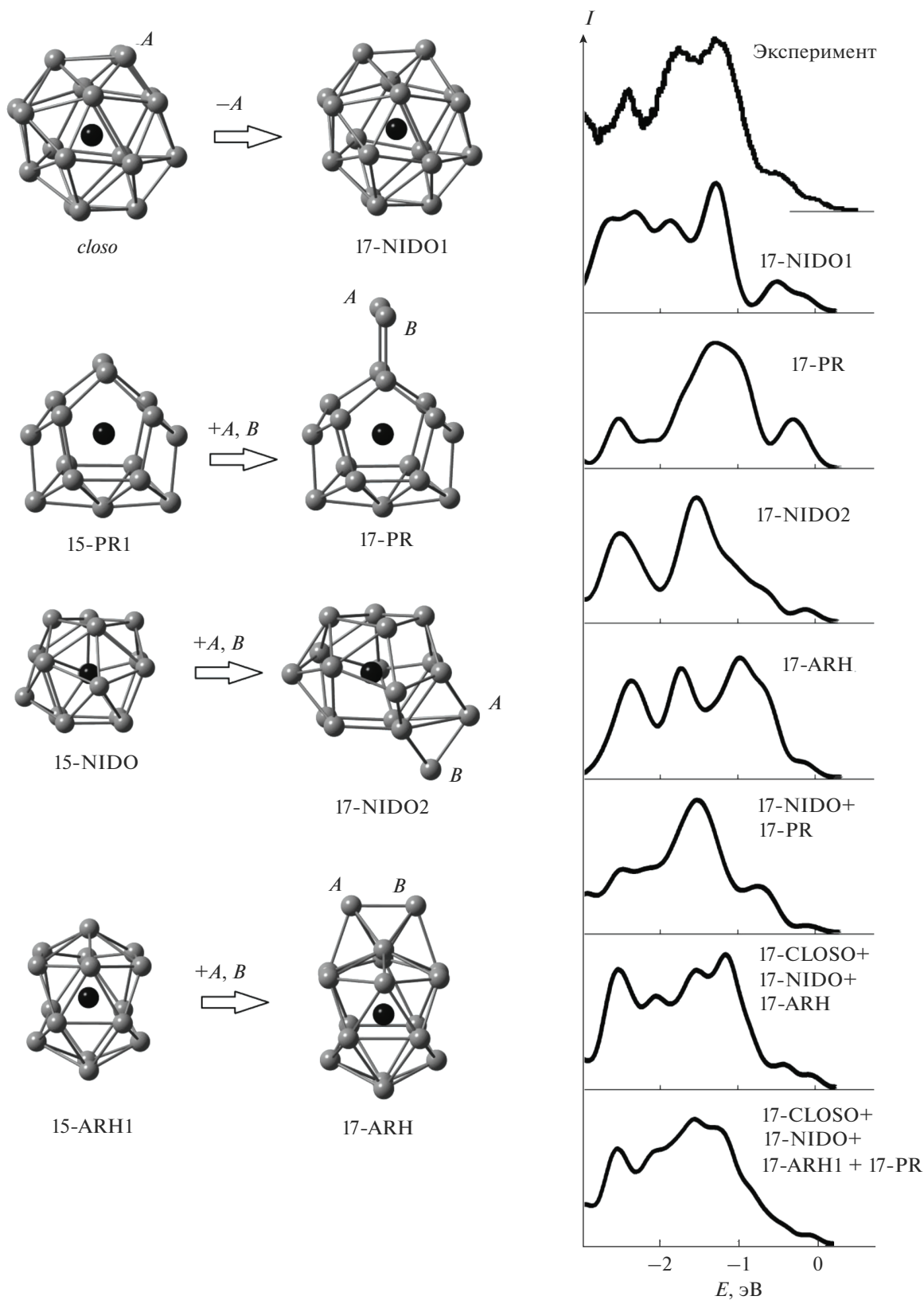


Рис. 3. Атомные структуры и схема формирования стабильных изомеров кластера HfSn_{17}^- , сопоставление их рассчитанных электронных спектров с экспериментальными [13]: черным цветом показан атом гафния, серым — атомы олова (связи Hf–Sn не показаны для упрощения рисунка).

интерпретация результатов должна проводиться с учетом их особенностей, описанных выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование наиболее стабильных изомеров кластеров HfSn_n^- ($n = 15-17$) может быть описано в рамках $4n$ -модификации правила Уэйда—Мингоса: часть основных изомеров имеет структуру *arachno*-многогранников, что характерно для систем с $4n + 6$ валентными электронами, а часть — структуру *nido*-многогранников, как системы с числом валентных электронов $4n + 4$. Эндокластеры со структурой *arachno*- или *nido*-многогранников могут служить основой для формирования более крупных кластеров.

Сравнение результатов, полученных в расчетах с различными функционалами, показывает, что наилучшее согласие с экспериментальными данными достигается при использовании функционала ВЗРW91. Применение РВЕ-функционала может приводить к завышению средних энергий связи в дельтаэдрических структурах относительно трехсвязных, а применение функционала ВЗLYP, наоборот, к их занижению.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 21-53-12042. Исследование в части расчетов плотностей состояний кластеров и интерпретации фотоэлектронных спектров выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-1351.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhu C., Yang G., Li H., Du D., Lin Y. Electrochemical Sensors and Biosensors Based on Nanomaterials and Nanostructures // *Anal. Chem.* 2015. V. 87. P. 230–249. <https://doi.org/10.1021/ac5039863>
2. Jena P., Sun Q. Super Atomic Clusters: Design Rules and Potential for Building Blocks of Materials // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. № 11. P. 5755–5870. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00524>
3. Shi S.-P., Zhao X.-F., Liu X.-Y., Lei D., Yan M., Jiang G. Structural and Electronic Properties in Titanium-Doped Stannum Clusters: Comparison with Their Anions and Cations // *J. Clust. Sci.* 2018. V. 29. P. 909–919. <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1384-4>
4. Борщ Н.А., Курганский С.И. Атомная структура и электронные свойства анионных германий-циркониевых кластеров // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 1. С. 3–10. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18010013>
5. Borshch N., Kurganskii S. Geometric Structure, Electron-energy Spectrum, and Growth of Anionic Scandium-Silicon Clusters ScSi_n^- ($n = 6-20$) // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. № 12. P. 124302-1–124302-8. <https://doi.org/10.1063/1.4896528>
6. Dai W.-S., Yang B., Yan S.-T., Xu H.-G., Xu X.-L., Zheng W.-J. Structural and Electronic Properties of $\text{LaSi}_n^{-/0}$ ($n = 2-6$) Clusters: Anion Photoelectron Spectroscopy and Density Functional Calculations // *J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 125. № 49. P. 10557–10567. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c08487>
7. Liu B., Wang X., Yang J. Comparative Research of Configuration, Stability and Electronic Properties of Cationic and Neutral $[\text{AuGe}_n]^\lambda$ and $[\text{Ge}_{n+1}]^\lambda$ ($n = 1-13$, $\lambda = 0, +1$) Nanoalloy Clusters // *Mater. Today Commun.* 2021. V. 26. P. 101989-1–101989-10. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101989>
8. 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 // *J. Clust. Sci.* 2018. V. 29. P. 301–311. <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3566-7>
9. Md. Hasan N., Wahid H., Nayan N., Mohamed Ali M.S. Inorganic Thermoelectric Materials: A Review // *Int. J. Energy Res.* 2020. V. 44. № 8. P. 6170–6222. <https://doi.org/10.1002/er.5313>
10. Abdulsattar M.A., Abed H.H., Jabbar R.H., Almaroof N.M. Effect of Formaldehyde Properties on SnO_2 Clusters Gas Sensitivity: A DFT Study // *J. Mol. Graph.* 2021. V. 102. P. 107791-1–107791-7. <https://doi.org/10.1016/j.jmngm.2020.107791>
11. Wang M., Zhang X., He X., Zhu B., Tang H., Wang C. In-situ Grown Flower-Like $\text{C@SnO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ Nanosheet Clusters on Cu Foam as High Performance Anode for Lithium-Ion Batteries // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 856. P. 158202-1–158202-10. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158202>
12. Борщ Н.А., Курганский С.И. Влияние переходных металлов IIIВ-группы на формирование замкнутых германиевых кластеров: компьютерный эксперимент в рамках теории функционала плотности // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2019. Т. 21. № 2. С. 182–190. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/756>
13. Atobe J., Koyasu K., Furuse S., Nakajima A. Anion Photoelectron Spectroscopy of Germanium and Tin Clusters Containing a Transition- or Lanthanide-Metal atom; MGe_n^- ($n = 8-20$) and MSn_n^- ($n = 15-17$) ($M = \text{Sc-V, Y-Nb, and Lu-Ta}$) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. P. 9403–9410. <https://doi.org/10.1039/C2CP23247B>
14. Becke A.D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior // *Phys. Rev. A.* 1988. V. 38. P. 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
15. 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.* 1988. V. 37. P. 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>

16. *Becke A.D.* Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648–5652.
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
17. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865–3868.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
18. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 1396(E).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>
19. *Andrae D., Häußermann U., Dolg M., Stoll H., Preuß H.* Energy-Adjusted Ab Initio Pseudopotentials for the 2nd and 3rd Row Transition-Elements // *Theor. Chem. Acc.* 1990. V. 77. P. 123–141.
<https://doi.org/10.1007/BF01114537>
20. *McLean A.D., Chandler G.S.* Contracted Gaussian-Basis Sets for Molecular Calculations. 1. 2nd Row Atoms, $Z = 11-18$ // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. P. 5639–5648.
<https://doi.org/10.1063/1.438980>
21. *Frisch M.J. et al.* Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
22. *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 // *J. Chem. Soc. D.* 1971. P. 792–793.
<https://doi.org/10.1039/C29710000792>
23. *Mingos D.A.* A General Theory for Cluster and Ring Compounds of the Main Group and Transition Elements // *Nature Phys. Sci.* 1972. V. 236. P. 99–102.
<https://doi.org/10.1038/physci236099a0>