

УДК 546.28

## АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ПРАВИЛА РОСТА МОНОАНИОННЫХ КРЕМНИЙ-ТАНТАЛОВЫХ КЛАСТЕРОВ $\text{TaSi}_n^-$ ( $n = 12-17$ )

© 2023 г. Н. А. Борщ<sup>1</sup>, \*, Н. С. Переславцева<sup>1</sup>, С. И. Курганский<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

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

Поступила в редакцию 10.07.2023 г.

После доработки 02.10.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Представлены результаты расчета атомной структуры и электронного спектра кластеров  $\text{TaSi}_n^-$  ( $n = 12-17$ ) в рамках теории функционала плотности с использованием трех различных функционалов. Рассматривается влияние выбора функционала на результаты оптимизации структуры кластеров. Приводится сравнение рассчитанных электронных спектров наиболее стабильных изомеров кластеров с экспериментальными фотоэлектронными спектрами, что позволяет определить адекватность метода расчета и установить структуры кластеров.

**Ключевые слова:** атомные кластеры, теория функционала плотности, фотоэлектронная спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S0002337X23110027, **EDN:** CWZQHO

### ВВЕДЕНИЕ

Для современных технологий необходимы качественно новые функциональные материалы. Эти материалы должны быть доступны технически и экономически и обладать легко варьруемыми свойствами. Кремний – это материал, который используется в электронной промышленности на протяжении десятилетий, поэтому очевидно, что многие экспериментальные и теоретические исследования по поиску новых материалов посвящены поиску неизвестных форм кремния. Одно из направлений такого поиска – получение и исследование нольмерных кремниевых структур, в т.ч. атомных кластеров на основе кремния. Особый интерес представляют кремниевые кластеры с замкнутой структурой, допированные атомами различных металлов. Свойства таких кластеров зависят как от числа атомов в них, так и от сорта атома металла [1–5]. Это позволяет рассматривать их как строительные блоки для формирования более крупных наноструктур: одномерных, двумерных или трехмерных [6].

Очевидно, что для этого необходимо знать структуры кремний-металлических кластеров и понимать основные закономерности их формирования. Экспериментальное исследование геометрии кластеров в настоящее время ограничено техническими возможностями, поэтому особое значение приобретают методы компьютерного

моделирования. Известно множество работ, в которых представлены результаты расчетов оптимальной структуры атомных кластеров [1–5], однако подтвердить адекватность этих результатов удается далеко не всегда. Практически существует единственный способ оценить, насколько вероятны рассчитанные структуры, – расчет их электронных спектров и сравнение с экспериментальными фотоэлектронными спектрами [7–9]. Это позволяет не только подтвердить адекватность того или иного расчета, но и сравнить результаты, полученные различными методами, и выбрать оптимальный.

В данной работе представлены результаты расчета атомной структуры и электронного спектра кластеров  $\text{TaSi}_n^-$  ( $n = 12-17$ ) в рамках теории функционала плотности с использованием трех функционалов – B3LYP [10–13], B3PW91 [14, 15] и PBE [16, 17] – с комбинированным базисом 6-311 +  $g(2d)$  для Si [18–20] и Jorge-TZP [21–24] для Ta. Рассматривается влияние выбора функционала на результаты оптимизации структуры кластеров. Приводится сравнение рассчитанных электронных спектров наиболее стабильных изомеров кластеров с экспериментальными фотоэлектронными спектрами [25], что позволяет определить адекватность метода расчета.

## ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Расчеты проводились с использованием пакета программ Gaussian 09 [26]. Для каждой оптимизированной структуры в результате расчета электронного спектра получались собственные значения энергии каждой молекулярной орбитали, т.е. энергетический спектр, в котором каждую молекулярную орбиталь можно представить в виде уровня. Для построения электронных спектров кластеров каждый энергетический уровень заменялся гауссовым распределением с полушириной 0.12 эВ и интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывались.

Средняя энергия связи  $E_b$  вычислялась по формуле

$$E_b = \frac{nE(\text{Si}) + E(\text{Ta}^-) - E(\text{TaSi}_n^-)}{n+1},$$

где  $E(\text{Si})$  и  $E(\text{Ta}^-)$  – полные энергии свободного атома кремния и аниона тантала соответственно,  $E(\text{TaSi}_n^-)$  – полная энергия кластера,  $n$  – число атомов кремния в кластере.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Закономерности формирования стабильных изомеров кластеров мы рассматривали в рамках  $4n$ -модификации правила Уэйда–Мингоса [27, 28]. Моноанионные кластеры  $\text{TaSi}_n^-$  имеют  $4n + 6$  валентных электронов, структуры их изомеров могут относиться к т.н. *arachno*-структурам, которые получаются удалением двух вершин из *closo*-многогранников [27, 28], являющихся стабильными изомерами кластеров с  $4n + 2$  электронами, т.е.  $\text{TaSi}_{n+2}^{3+}$ . Расчеты по оптимизации пространственной структуры трикатионных кластеров показали, что стабильными изомерами являются не только структуры, аналогичные *closo*-структурам, описанным для боранов и карборанов [27, 28], но и другие типы структур, причем не всегда эндоедральных. Далее они обозначены как *closo*-изомеры, однако это условное обозначение.

На рис. 1–6 показаны атомные структуры наиболее стабильных изомеров кластеров  $\text{TaSi}_n^-$  ( $n = 12–17$ ), схемы их формирования и сопоставление рассчитанных плотностей электронных состояний в каждом изомере с экспериментальным фотоэлектронным спектром [25]. Поскольку оказалось, что профиль плотности электронных состояний практически не зависит от метода расчета, то на рисунках приведены рассчитанные электронные спектры изомеров, полученные только методом V3PW91/6-311 +  $g(2d)$ -TZP. В табл. 1 при-

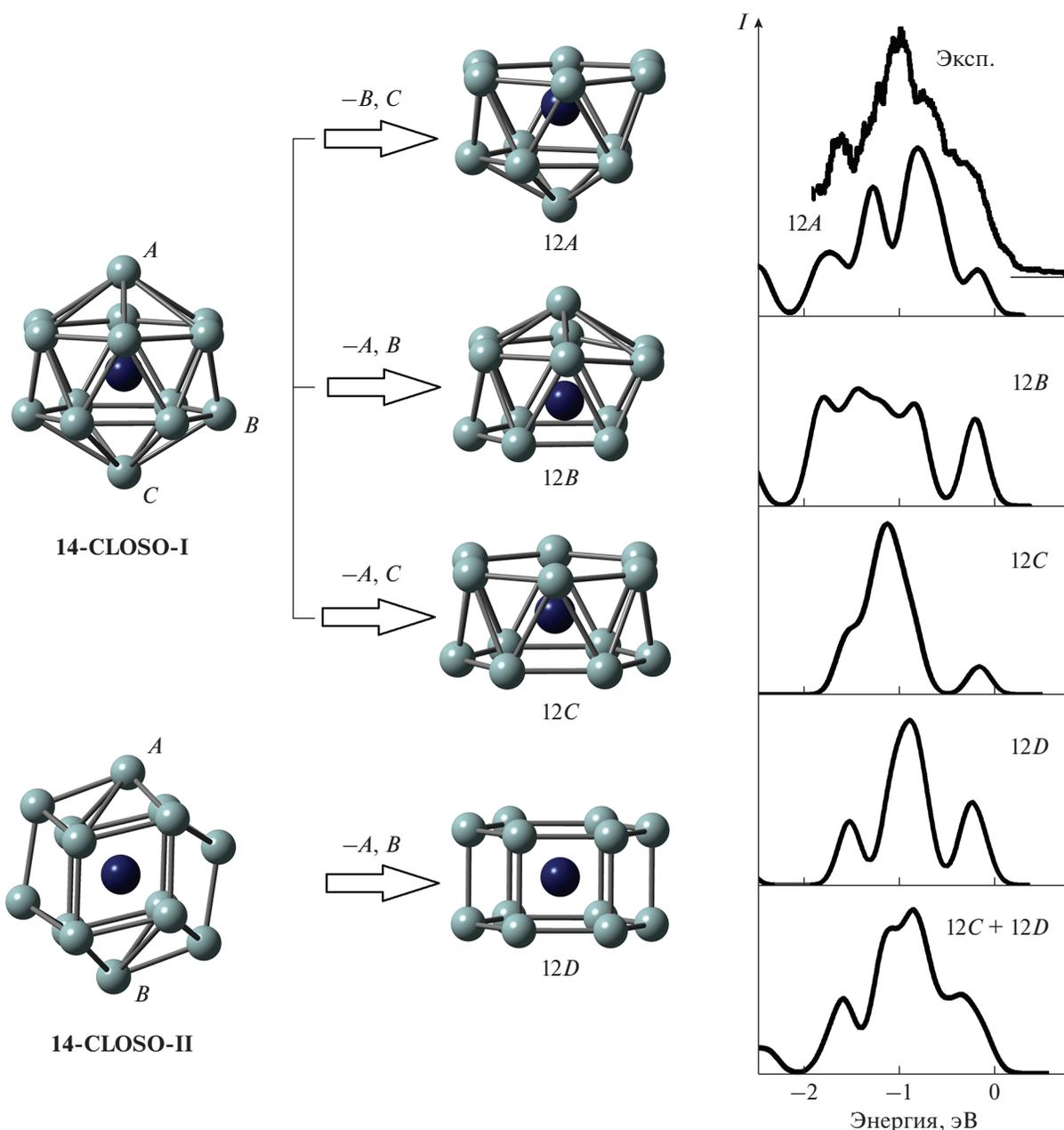
ведены разницы средних энергий связи между основным изомером кластера и его остальными структурами.

**TaSi<sub>14</sub><sup>-</sup>.** Для кластера  $\text{TaSi}_{12}^-$  получено четыре наиболее стабильных изомера. Изомеры 12A, 12B и 12C получают удалением двух атомов кремния из вершин *closo*-многогранника 14-CLOSO-I (см. рис. 1), а изомер 12D – удалением двух атомов кремния из вершин многогранника 14-CLOSO-II. При этом изомер 12C имеет структуру правильной шестиугольной антипризмы, а изомер 12D – структуру правильной шестиугольной призмы с атомом тантала в центре. Изомер 12C стабилен только в случае оптимизации с использованием функционалов V3PW91 и PBE. При оптимизации с использованием V3LYP-функционала стартовая структура антипризмы трансформируется в призматический изомер 12D. Изомер 12A является основным по результатам всех расчетов, причем в V3PW91- и PBE-расчетах – с существенным энергетическим отрывом от остальных. В V3LYP-расчете средние энергии связи в изомере 12A и в призматическом изомере 12D близки.

Рассчитанный электронный спектр 12A-изомера достаточно хорошо совпадает с экспериментальным фотоэлектронным [25] (см. рис. 1). Кроме того, рассчитанный спектр призматического изомера 12D и суммарный спектр изомеров 12A и 12D тоже хорошо согласуются с экспериментальным. Это позволяет утверждать, что в эксперименте возможно наблюдение кластеров  $\text{TaSi}_{12}^-$  со структурой как 12A, так и 12D.

**TaSi<sub>13</sub><sup>-</sup>.** Кластер  $\text{TaSi}_{13}^-$  имеет три стабильных изомера: 13A, 13B и 13C, которые получены удалением двух атомов кремния из *closo*-многогранника 15-CLOSO-I. Изомер 13C при этом имеет структуру искаженной шестиугольной антипризмы с дополнительным атомом кремния над одним из оснований. Еще один изомер, 13D, имеет структуру шестиугольной призмы с дополнительным атомом кремния над центром одного из оснований. Этот изомер был получен удалением двух вершин из *closo*-многогранника 15-CLOSO-II.

По результатам V3PW91- и PBE-расчетов наиболее стабильны изомеры 13A, 13B и 13C. Средние энергии связи в них имеют близкие значения. V3LYP-расчет показал, что основными можно считать изомеры 13B и 13C, а изомер со структурой антипризмы имеет значительно меньшую среднюю энергию связи. Как видно из рис. 2, наилучшее согласие с экспериментом [25] показывает рассчитанный спектр изомера 13C, а также суммарные спектры трех изомеров: 13A, 13B и 13C или 13B и 13C.



**Рис. 1.** Пространственные структуры и схема формирования стабильных изомеров кластера  $\text{TaSi}_{12}^-$ , сопоставление рассчитанных электронных спектров кластера с экспериментальным фотоэлектронным спектром [25]: серым цветом показаны атомы кремния, синим — атом тантала; связи Ta–Si в замкнутых структурах не показаны для упрощения рисунка.

**$\text{TaSi}_{14}^-$ .** Изомеры  $14A$  и  $14B$  получают удалением двух вершин из *closo*-многогранника  $16\text{-CLOSO-I}$ . При формировании изомера  $14A$  удалены две противоположные вершины на боковой поверхности многогранника, а при формировании изомера  $14B$  — две противоположные вершины в одном из оснований. Изомер  $14C$  можно назвать фуллереноподобным. Он формируется при удалении двух противоположных вершин из фуллереноподобного *closo*-многогранника  $16\text{-CLOSO-II}$ .

По результатам всех расчетов основным является изомер  $14A$ . Во всех расчетах, кроме расчета с использованием  $\text{B3LYP}$ -функционала, энергетический отрыв изомера  $14A$  от остальных радикально велик, что снижает вероятность наблюдения других структур в эксперименте до незначительной.  $\text{B3LYP}$ -расчет показал, что средняя энергия связи в фуллереноподобном изомере  $14C$  немного меньше, чем в основном, что не исключает его наблюдения в эксперименте.

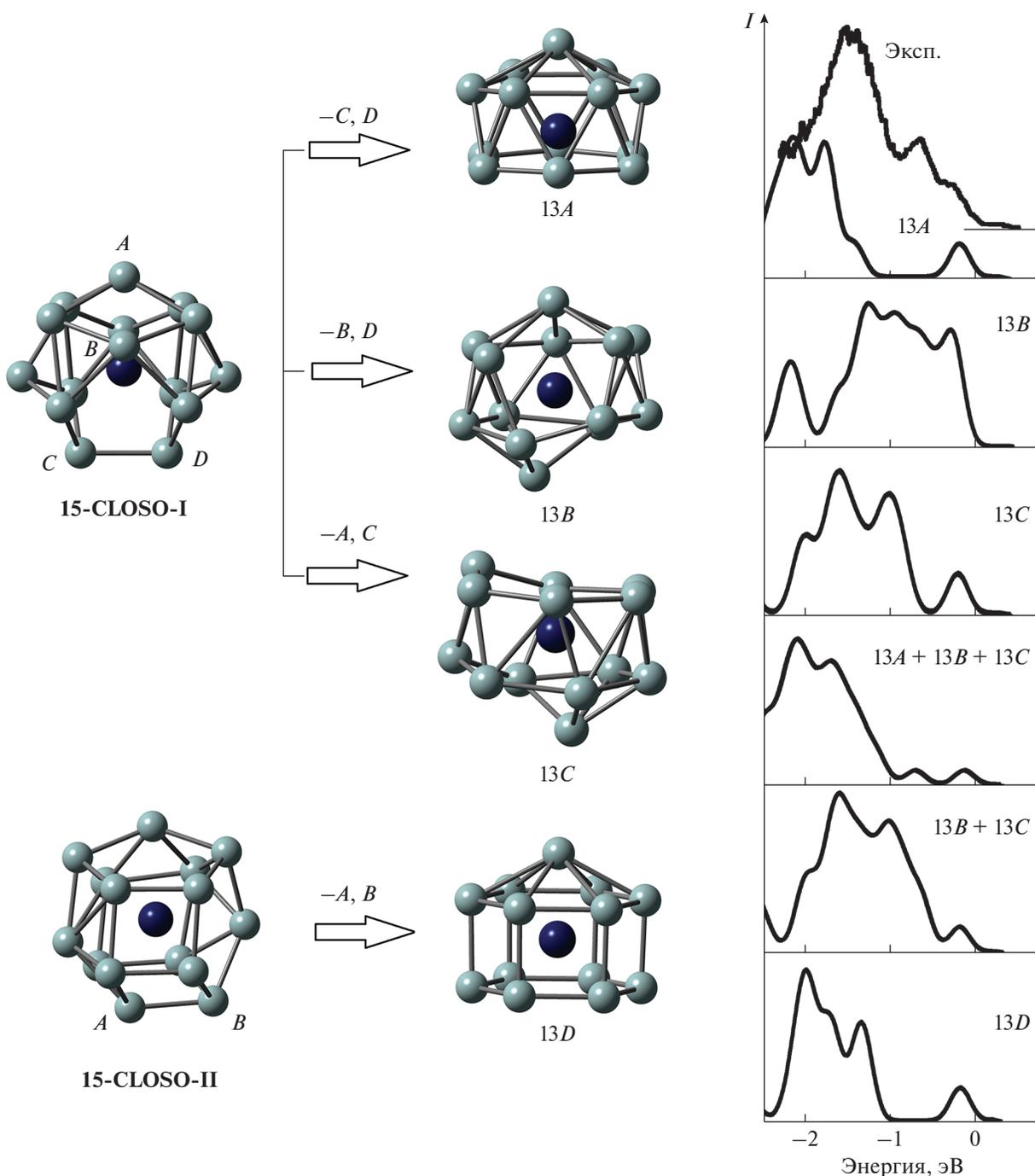


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для кластера  $TaSi_{13}$ .

На рис. 3 показано сопоставление рассчитанных электронных спектров различных изомеров кластера  $TaSi_{14}^-$  с экспериментальным фотоэлектронным спектром [25]. Наилучшее согласие с экспериментальным наблюдается у рассчитанных спектров изомеров 14A и 14B, однако наблюдение изомера 14B в эксперименте все же следует считать маловероятным, поскольку средняя энер-

гия связи в нем существенно меньше, чем в изомере 14A. Суммарный спектр изомеров 14A и 14C плохо согласуется с экспериментальным, поэтому результаты ВЗЛР-расчета оказываются наименее адекватными.

**$TaSi_{15}^-$ .** Для кластера  $TaSi_{15}^-$  получены шесть стабильных изомеров. Изомеры 15A, 15B и 15C по-

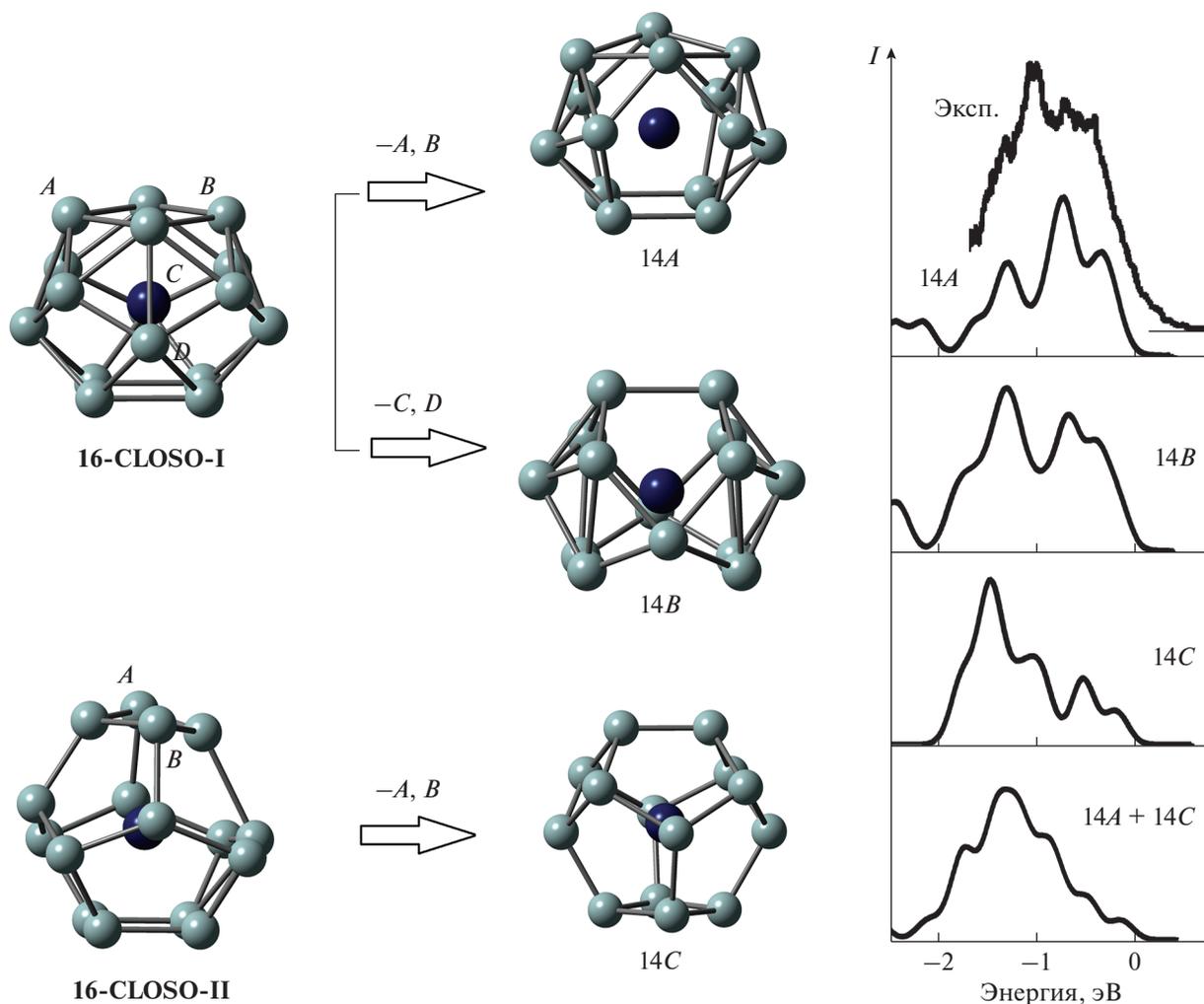


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для кластера  $\text{TaSi}_4^-$ .

лучаются удалением двух атомов кремния из вершин *closo*-многогранника 17-CLOSO-I. Эти изомеры можно отнести к дельтаэдрическим структурам, поскольку большинство граней в многогранниках 15A, 15B и 15C являются треугольными. Большинство атомов кремния в такой структуре образует по пять связей Si–Si. Изомеры 15D и 15E формируются путем удаления двух атомов кремния из структуры 17-CLOSO-II. Изомер 15F имеет фуллереноподобную структуру, которая получена удалением двух атомов кремния из структуры 17-CLOSO-III. Изомеры 15D, 15E и 15F имеют трехсвязную структуру – большинство атомов кремния в них формируют по три связи Si–Si.

Согласно расчетам с использованием любого из трех потенциалов, основными можно считать изомеры 15A, 15B и 15C, поскольку средние энергии связи в них практически равны. Фуллереноподобная структура 15F оказалась стабильна только

по результатам B3LYP-расчета, а при оптимизации с использованием других функционалов она трансформировалась в структуру 15B.

Поскольку качественно структуры 15A, 15B и 15C схожи, то и их рассчитанные электронные спектры имеют схожие профили, которые хорошо согласуются с экспериментальным фотоэлектронным спектром [25]. Кроме того, их суммарный спектр также совпадает с экспериментальным (рис. 4). Рассчитанные спектры трехсвязных структур 15D, 15E и 15F показывают значительно худшее согласие с экспериментальным спектром. Учитывая, что по результатам всех трех расчетов средние энергии связи в них значительно меньше, чем в изомерах 15A, 15B и 15C, можно утверждать, что формирование в эксперименте этих трехсвязных структур маловероятно.

$\text{TaSi}_{16}^-$ . Изомер 16A получен добавлением дополнительного атома кремния к структуре, ана-

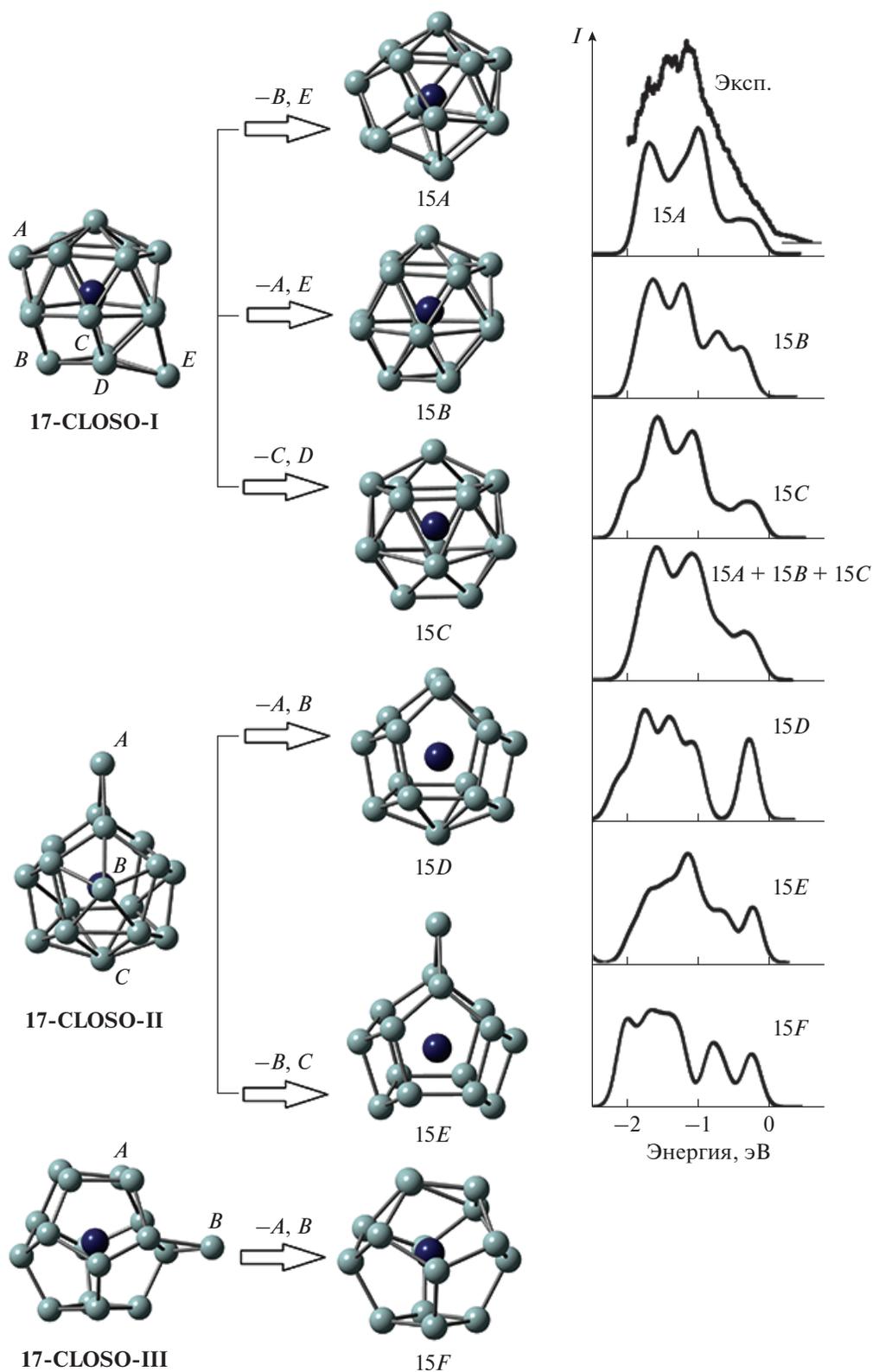


Рис. 4. То же, что на рис. 1, для кластера TaSi<sub>15</sub><sup>-</sup>.

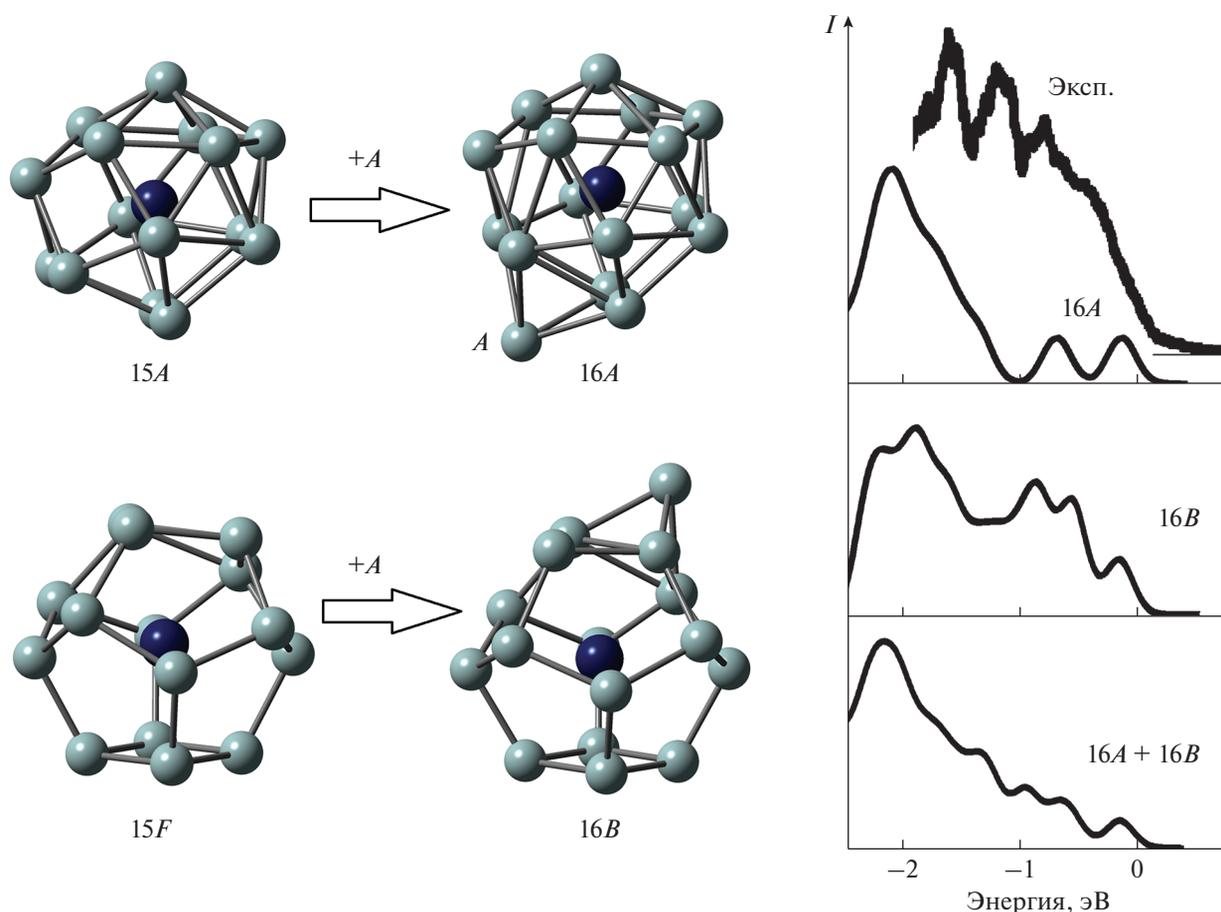


Рис. 5. То же, что на рис. 1, для кластера  $\text{TaSi}_{16}^-$ .

логичной структуре изомера  $15A$ , а изомер  $16B$  – к структуре, аналогичной структуре  $15F$  (рис. 5). Таким образом, при  $n = 16$  происходит переход от эндоэдральных структур к структурам, которые можно назвать квазиэндоэдральными. Они построены добавлением дополнительного атома кремния к замкнутой эндоэдральной структуре одного из изомеров кластера  $\text{TaSi}_{15}^-$ .

В расчете с использованием В3LYP-функционала основным изомером является фуллереноподобный изомер  $16B$ , причем энергия связи в нем значительно выше, чем в изомере  $16A$ . По результатам РВЕ-расчета, напротив, основным является изомер  $16A$ , и его энергия связи намного выше, чем в изомере  $16B$ . По результатам В3PW91-расчета изомеры  $16A$  и  $16B$  имеют близкие энергии связи, что приводит к выводу об их равновозможном наблюдении в эксперименте.

Сопоставление рассчитанных электронных спектров с экспериментальным [25] показывает, что спектры изомеров  $16A$  и  $16B$  по отдельности плохо согласуются с фотоэлектронным спектром,

тогда как их суммарный спектр показывает значительно лучшее соответствие экспериментальному. Таким образом, использование В3PW91-функционала для оптимизационного расчета позволяет получить более адекватные результаты.

**$\text{TaSi}_{17}^-$ .** Изомер  $17A$  получается добавлением двух атомов кремния к многограннику, подобному изомеру  $15B$ . Изомер  $17B$  можно назвать фуллереноподобным, поскольку он получается добавлением двух атомов кремния к фуллереноподобному изомеру  $15H$ .

В В3LYP-расчете основным изомером является фуллереноподобный изомер  $17B$ , причем с радикально большим энергетическим отрывом от изомера  $17A$ . В РВЕ-расчете основным является изомер  $17A$ , также с существенной разницей в энергиях связи с остальными изомерами. Таким образом, по результатам этих расчетов можно сделать вывод об однозначном преобладании в эксперименте одного из изомеров. Результаты расчета с использованием В3PW91-функционала показали, что средние энергии связи в изомерах  $17A$  и  $17B$

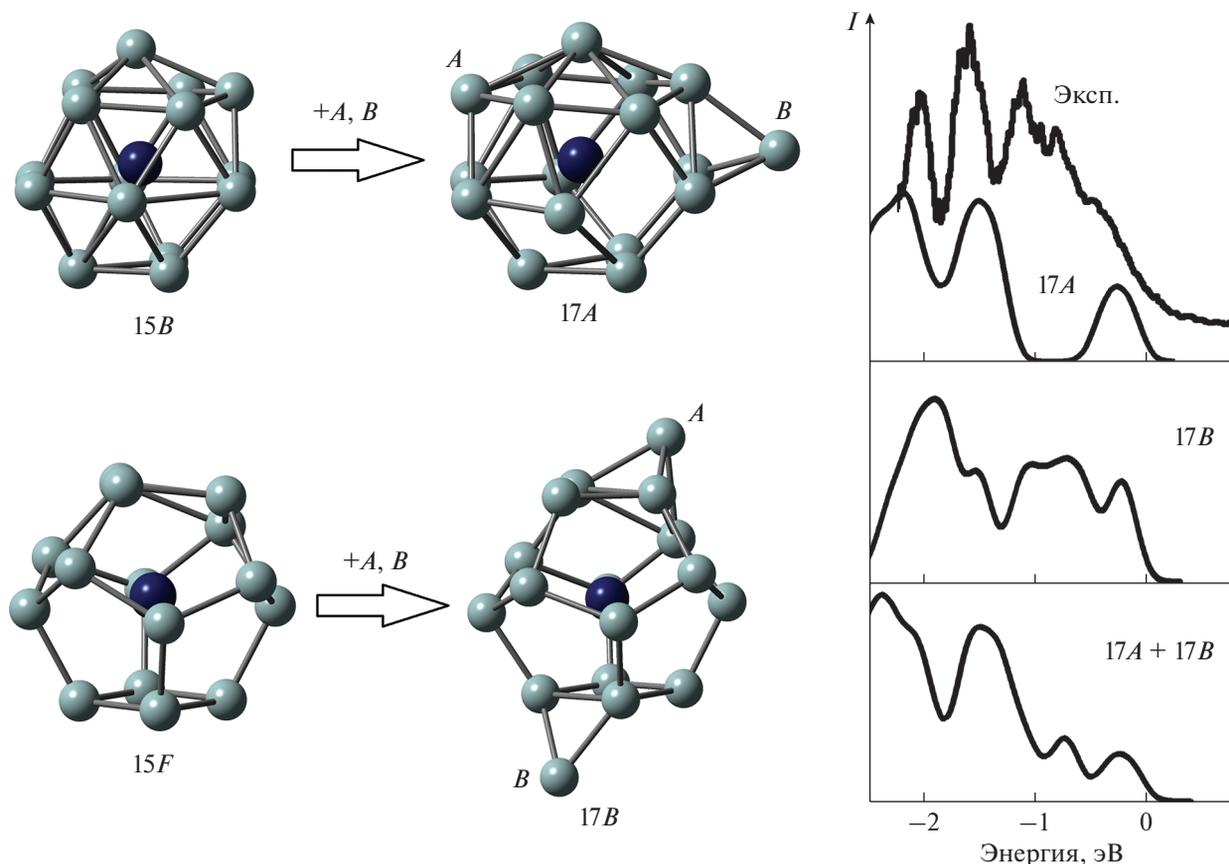


Рис. 6. То же, что на рис. 1, для кластера  $TaSi_{17}^-$ .

практически одинаковы, т.е. они оба могут с примерно равными вероятностями наблюдаться экспериментально.

Профили рассчитанной плотности электронных состояний как в изомере  $17A$ , так и в изомере  $17B$  плохо согласуются с экспериментальным фотоэлектронным спектром [25], поэтому вероятность того, что экспериментально был детектирован только один из этих изомеров, невысока. Наилучшее соответствие профилю экспериментального фотоэлектронного спектра показывает суммарный электронный спектр изомеров  $17A$  и  $17B$ . Это может означать, что экспериментально были детектированы оба этих изомера, т.е. наилучшее согласие с экспериментальными данными показывают результаты расчета с использованием ВЗРW91-функционала.

Представленные результаты расчета структуры основных изомеров кластеров  $TaSi_n^-$  значительно отличаются от опубликованных в [29]. Принципиальным отличием можно считать то, что основные изомеры в [29] имеют преимущественно трехсвязные структуры. Так, основной изомер кла-

стера  $TaSi_{12}^-$  имеет структуру шестиугольной призмы, а основные изомеры кластеров с  $n = 13-15$  получаются добавлением дополнительных атомов к ней. Дельтаэдрические изомеры кластеров  $TaSi_n^-$  с  $n = 12-15$ , согласно результатам [29], либо не представлены в числе стабильных изомеров, либо являются значительно менее стабильными, чем трехсвязные. Авторы [29] также приводят сопоставление рассчитанных электронных спектров стабильных изомеров с экспериментальными, но полученные в [29] фотоэлектронные спектры измерены в очень узком энергетическом интервале (шириной около 1.2 эВ) и не содержат каких-либо характерных особенностей, тогда как спектры, представленные в [25], измерены в значительно более широком энергетическом интервале и содержат специфические особенности тонкой структуры. Идентификация реальных структур и оценка адекватности метода расчета путем сравнения с такими малоинформативными спектрами [29] представляются затруднительными и неубедительными. Для оптимизации геометрии кластеров в [29] используется ВЗLYP-функцио-

**Таблица 1.** Разницы в средних энергиях связи между основным изомером и остальными в расчетах с использованием трех различных функционалов

$n$	Изомер	$E_{\text{св}}$ , эВ/атом		
		B3LYP	B3PW91	PBE
12	<i>A</i>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
	<i>B</i>	0.0248	0.0222	0.0187
	<i>C</i>	–	0.0669	0.0688
	<i>D</i>	0.0060	0.0314	0.0480
13	<i>A</i>	0.0005	0.0002	0.0062
	<i>B</i>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	0.0020
	<i>C</i>	0.0230	0.0058	<b>0.0000</b>
	<i>D</i>	0.0179	0.0253	0.0352
14	<i>A</i>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
	<i>B</i>	0.0398	0.0450	0.0472
	<i>C</i>	0.0155	0.0496	0.0697
15	<i>A</i>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
	<i>B</i>	0.0069	0.0113	0.0112
	<i>C</i>	0.0030	0.0042	0.0056
	<i>D</i>	0.0239	0.0570	–
	<i>E</i>	0.0523	0.1091	0.1361
	<i>F</i>	0.0505	–	–
16	<i>A</i>	0.0608	0.0124	<b>0.0000</b>
	<i>B</i>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	0.0236
17	<i>A</i>	0.0503	0.0026	<b>0.0000</b>
	<i>B</i>	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	0.0326

нал, который, как было показано выше, может давать результаты с завышенными средними энергиями связи трехсвязных структур относительно дельтаэдрических. Очевидно, именно это и привело к превалированию среди наиболее стабильных изомеров призматических структур.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование стабильных изомеров кластеров  $\text{TaSi}_n^-$  ( $n = 12–17$ ) может быть описано в рамках модификации правила Уэйда–Мингоса. Кластеры  $\text{TaSi}_n^{3+}$  с числом валентных электронов  $4n + 2$  являются аналогом *closo*-многогранников в правиле Уэйда–Мингоса и могут иметь несколько стабильных изомеров, в т.ч. со структурами, идентичными *closo*-многогранникам Уэйда–Мингоса. Моноанионные кластеры  $\text{TaSi}_n^-$  ( $n = 12–15$ ) с числом валентных электронов  $4n + 6$  имеют по не-

сколько стабильных изомеров, структуры которых формируются удалением двух атомов кремния из изомеров кластеров  $\text{TaSi}_{n+2}^{3+}$ . Все наиболее стабильные изомеры этих кластеров имеют эндоэдральную структуру. Стабильные изомеры кластеров  $\text{TaSi}_n^-$  ( $n = 16, 17$ ) получаются добавлением одного или двух дополнительных атомов кремния к стабильным изомерам кластера  $\text{TaSi}_{15}^-$ . Эти изомеры имеют квазиэндоэдральную структуру, в которой один или два атома кремния слабо связаны с атомом тантала.

Результаты расчетов по оптимизации пространственной структуры кластеров могут радикальным образом зависеть от выбора функционала. Так, использование B3LYP-функционала для оптимизации геометрии может приводить к завышению средней энергии связи в трехсвязных структурах относительно дельтаэдрических, т.е. тех, в которых атомы кремния имеют большее число

ближайших соседей. В свою очередь, использование РВЕ-функционала может приводить к завышению средней энергии связи в дельтаэдрических структурах. Сопоставление рассчитанных электронных спектров стабильных изомеров с экспериментальными фотоэлектронными спектрами показывает, что оптимальным выбором потенциала является ВЗРW91-функционал, однако для уточнения данных оптимизации следует проводить ее несколькими методами.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

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

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dong C., Yang J., Lu J. Structural and Electronic Properties of Nanosize Semiconductor  $\text{HfSi}_n^{0/-/2-}$  ( $n=6-16$ ) Material: a Double-Hybrid Density Functional Theory Investigation // *J. Mol. Model.* 2020. V. 26. P. 85-1-85-9. <https://doi.org/10.1007/s00894-020-04352-1>
2. Yang J., Wang J., Hao Y. Europium-Doped Silicon Clusters  $\text{EuSi}_n$  ( $n=3-11$ ) and Their Anions: Structures, Thermochemistry, Electron Affinities, and Magnetic Moments // *Theor. Chem. Acc.* 2015. V. 134. P. 81-1-81-11. <https://doi.org/10.1007/s00214-015-1684-9>
3. Liu Y., Yang J., Cheng L. Structural Stability and Evolution of Scandium-Doped Silicon Clusters: Evolution of Linked to Encapsulated Structures and Its Influence on the Prediction of Electron Affinities for  $\text{ScSi}_n$  ( $n=4-16$ ) Clusters // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 20. P. 12934-12940. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02159>
4. Xie X., Hao D., Yang J. Ytterbium Doped Silicon Clusters  $\text{YbSi}_n$  ( $n=4-10$ ) and Their Anions: Structures, Thermochemistry, and Electron Affinities // *Chem. Phys.* 2015. V. 461. P. 11-19. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.08.024>
5. Dong X., Yang Z., Yang J. Study on the Growth Behavior and Photoelectron Spectroscopy of Neodymium-Doped Silicon Nanoclusters  $\text{NdSi}_n^{0/-}$  ( $n=8-20$ ) with a Double-Hybrid Density Functional Theory // *J. Mol. Model.* 2021. V. 27. P. 27-1-27-11. <https://doi.org/10.1007/s00894-020-04637-5>
6. 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>
7. Borshch N., Kurganskii S. Geometric Structure, Electron-energy Spectrum, and Growth of Anionic Scandium-Silicon Clusters  $\text{ScSi}_n^-$  ( $n=6-20$ ) // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. № 12 P. 124302. <https://doi.org/10.1063/1.4896528>
8. Борщ Н.А., Курганский С.И. Анионные германий-ниобиевые кластеры: атомная структура, механизмы кластерообразования, электронные спектры // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 9. С. 1431-1438. <https://doi.org/10.1134/S0044453718090078>
9. Борщ Н.А., Курганский С.И. Пространственная структура, электронно-энергетический спектр и рост кластеров  $\text{HfSi}_n^-$  ( $n=6-20$ ) // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 8. С. 1028-1035. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18080032>
10. 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>
11. 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>
12. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: a Critical Analysis // *Can. J. Phys.* 1980. V. 58. P. 1200-1211. <https://doi.org/10.1139/p80-159>
13. 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 // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 11623-11627. <https://doi.org/10.1021/j100096a001>
14. 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>
15. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. P. 13244-13249. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
16. Perdew J.P., Ernzenhof M., Burke K. Rationale for Mixing Exact Exchange with Density Functional Approximations // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. P. 9982-9985. <https://doi.org/10.1063/1.472933>
17. Adamo C., Barone V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 110. P. 6158-6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>
18. Dobbs K.D., Hehre W.J. Molecular Orbital Theory of the Properties of Inorganic and Organometallic Compounds 5. Extended Basis Sets for First-Row Transition Metals // *J. Comput. Chem.* 1987. V. 8. P. 861-879. <https://doi.org/10.1002/jcc.540080614>
19. Gordon M.S., Binkley J.S., Pople J.A., Pietro W.J., Hehre W.J. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. 22. Small Split-Valence Basis Sets for Second-Row Elements // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. P. 2797-2803. <https://doi.org/10.1021/ja00374a017>
20. Rassolov V.A., Pople J.A., Ratner M.A., Windus T.L. 6-31G\* Basis Set for Atoms K Through Zn //

- J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 1223–1229.  
<https://doi.org/10.1063/1.476673>
21. *Martins L.S.C., Jorge F.E., Machado S.F.* All-Electron Segmented Contraction Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for the Fifth-Row Elements // *Mol. Phys.* 2015. V. 113. P. 3578–3586.  
<https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1040095>
  22. *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 // *J. Chem. Inf. Model.* 2019. V. 59. P. 4814–4820.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00725>
  23. *Feller D.* The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations // *J. Comput. Chem.* 1996. V. 17. P. 1571–1586.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199610\)17:13%3C1571::AID-JCC9%3E3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199610)17:13%3C1571::AID-JCC9%3E3.0.CO;2-P)
  24. *Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun L., Gurumoorathi V., Chase J., Li J., Windus T.L.* Basis Set Exchange: a Community Database for Computational Sciences // *J. Chem. Inf. Model.* 2007. V. 47. P. 1045–1052.  
<https://doi.org/10.1021/ci600510j>
  25. *Koyasu K., Atobe J., Furuse S., Nakajima A.* Anion Photoelectron Spectroscopy of Transition Metal- and Lanthanide Metal-Silicon Clusters:  $\text{MSi}_n^-$  ( $n = 6-20$ ) // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. P. 214301-1–214301-7.  
<https://doi.org/10.1063/1.3023080>
  26. *Frisch M.J. et al.* Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
  27. *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>
  28. *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>
  29. *Lu S.-J., Xu H.-G., Xu X.-L., Zheng W.-J.* Structural Evolution and Electronic Properties of  $\text{TaSi}_n^{-/0}$  ( $n = 2-15$ ) Clusters: Size-Selected Anion Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Calculations // *J. Chem. Phys. A.* 2020. V. 124. № 47. P. 9818–9831.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c09209>