

ТРЕХАТОМНЫЕ СВЯЗИ В КЛАСТЕРАХ *closo*-Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub>© 2020 г. С. Г. Семенов<sup>а</sup>, М. Е. Бедрина<sup>б,\*</sup>, В. А. Клемешев<sup>б</sup>, А. В. Титов<sup>а</sup><sup>а</sup> Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», мкр. Орлова роща 1, Гатчина, 188300 Россия<sup>б</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия  
\*e-mail: m.bedrina@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 декабря 2019 г.

После доработки 5 декабря 2019 г.

Принято к печати 19 декабря 2019 г.

Методом DFT PBE0 вычислены индексы связей и исследована локализация орбиталей в *n*-, *m*-, *o*-кластерах Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub>. Индексы  $K_{\text{SnSnSn}}$  (0.31–0.41) больше индексов  $K_{\text{SnSbSn}}$  (0.28–0.31);  $I_{\text{SnSn}} \leq 0.48$ ,  $I_{\text{SbSn}} \leq 0.50$  и  $I_{\text{SbSb}} \leq 0.59$ . Стабильность кластера со структурой искаженного икосаэдра обеспечивается тринадцатью связывающими электронными парами, которые заселяют 20 орбиталей, локализующихся вблизи треугольных граней. Заселенности трехцентровых орбиталей изменяются в пределах 1.91–1.97. Каждый атом сохраняет неподеленную электронную пару. Валентность олова (2.43–2.57) больше числа валентно-активных электронов, но меньше координационного числа. Валентность сурьмы (2.80–2.81) соответствует числу валентно-активных электронов. Энергия возрастает в ряду *n*- < *m*- < *o*-изомеров.

**Ключевые слова:** биметаллический кластер, олово, сурьма, электронодефицитная связь, индекс связи, валентность, DFT PBE0

DOI: 10.31857/S0044460X20050200

Олово – пластичный легкоплавкий металл. Естественно предположить, что наноразмерный оловянный кластер не сохраняет структуру макроскопического монокристалла серого или белого олова, а является наноклапелей с флуктуирующей компактной структурой без внутренней полости. Можно предположить, что металлический кластер будет донором электронов. Однако экспериментальные и теоретические исследования свидетельствуют о стабильности анионов (C<sub>5v</sub>)-Sn<sub>12</sub><sup>-</sup>, (I<sub>h</sub>)-Sn<sub>12</sub><sup>2-</sup> и (C<sub>3v</sub>)-K<sup>+</sup>Sn<sub>12</sub><sup>2-</sup> [1]. Стабилизация симметричной структуры электрически не заряженного полого кластера достигается не только акцептированием электронов, но и замещением двух атомов олова атомами висмута или сурьмы [2, 3].

С целью описания электронной структуры электронейтральных биметаллических полых кластеров *closo*-Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub> нами методом DFT PBE0 [4–6] с применением компьютерной программы GAUSSIAN-09 [6] и программы VALENCY-K [7] вычислены индексы химических связей и исследована локализация связывающих трехцентровых орбиталей.

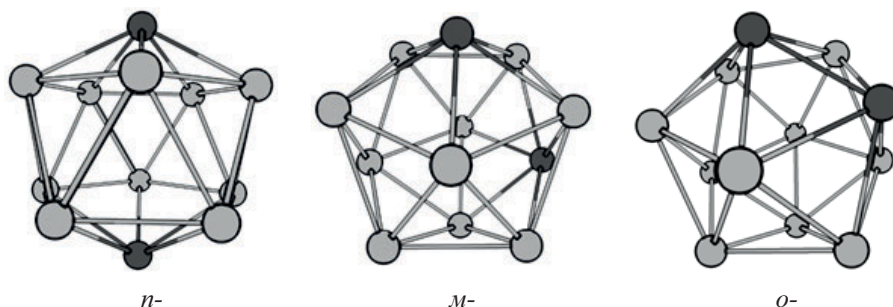
Взаимное расположение атомов олова и сурьмы в равновесных структурах *n*-, *m*-, *o*-изомеров с относительными энергиями 0.00, 0.02 и 0.35 эВ представлены на рисунке. Кластеры *m*-, *o*-Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub> обладают дипольными моментами 0.35 и 0.14 Д, направленными по оси симметрии от центра инерции к паре атомов сурьмы.

Индексы  $I_{\text{AB}}$ , определяемые формулой (1), соответствуют представлениям о кратностях химических связей атомов [8–11].

$$I_{\text{AB}} = \text{Tr}[(\text{PS})_{\text{AB}}(\text{PS})_{\text{BA}}] = \sum_a \sum_b (\text{PS})_{\text{ab}}(\text{PS})_{\text{ba}} \quad (1)$$

Поляризация и делокализация (трехцентровый или многоцентровый характер) связывающих орбиталей обуславливает нецелочисленность этих индексов;  $I_{\text{AB}} \approx 0$  означает отсутствие ковалентной связи А–В.

Предложенные в работах [12, 13] трехатомные индексы ( $I_{\text{ABC}} = I_{\text{BCA}} = I_{\text{CAB}}$ ) симметризуем отно-

Изомеры кластера *closo*-Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub>.

сительно нециклической перестановки номеров атомов и нормируем согласно формуле (2).

$$K_{ABC} = (27/16) (I_{ABC} + I_{ACB}) = (27/16) \text{Tr}[(PS)_{AB}(PS)_{BC}(PS)_{CA} + (PS)_{AC}(PS)_{CB}(PS)_{BA}] = (27/16) \sum_a \sum_b \sum_c [(PS)_{ab}(PS)_{bc}(PS)_{ca} + (PS)_{ac}(PS)_{cb}(PS)_{ba}]. \quad (2)$$

Индекс  $K_{ABC}$  позволяет выявить трехатомный характер химического взаимодействия атомов А, В, С. Его положительный знак означает электронную дефицитность связи ABC [12, 13].<sup>1</sup> Валентность атома (3) равна сумме индексов  $I_{AB}$  [9, 11].

$$V_A = \text{Tr}(2(PS)_{AA} - [(PS)_{AA}(PS)_{AA}]) = 2 \sum_a (PS)_{aa} - \sum_{a,a'} (PS)_{aa'} (PS)_{a'a}. \quad (3)$$

Здесь  $a, a', b$  и  $c$  – номера орбиталей, принадлежащих атомам А, В и С;  $S$  – метрическая матрица;  $P$  – матрица коэффициентов разложения электронной плотности по орбиталям всех атомов, составляющим базис  $\varphi(r)^2$ .

Максимальные и минимальные электронные заселенности  $n_i$  орбиталей [17, 18] определяются решением системы матричных уравнений (4), (5).

$$(SPS)_{\Omega\Omega} C_{\Omega_i} = n_i S_{\Omega\Omega} C_{\Omega_i}, \quad (4)$$

$$C_{\Omega_i}^+ S_{\Omega\Omega} C_{\Omega_j} = \delta_{ij}. \quad (5)$$

Здесь  $\omega$  нумерует орбитали, принадлежащие атому, паре атомов или атомной группе  $\Omega$ ;  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера.

<sup>1</sup> Нормировочный множитель выбран так, что в  $(D_{3h})\text{-H}_3^+$   $K_{\text{HHH}} = 1$ . Для электронодефицитной трехцентровой связи в катионе  $(D_{3h})\text{-C}_3\text{H}_3^+$  мы получили  $K_{\text{CCC}} = 0.75$ , для электроноизбыточной трехцентровой связи в  $\text{XeF}_2$  индексы  $I_{\text{XeF}} = 0.87$  и  $K_{\text{FXeF}} = -0.46$ .

<sup>2</sup> Нами используются сферические SDD орбитали валентных оболочек атомов и основные SDD псевдопотенциалы [5, 14–16].

Степень локализации орбитали  $\lambda_i(r) = \sum_{\omega} \varphi_{\omega}(r) C_{\omega_i}$  характеризуется близостью величины  $n_i$  к 2.000 и малостью величины  $v_i \approx 0$  [18]. При нулевом значении  $v_i$  орбиталь  $\lambda_i(r)$  называется натуральной и является собственной функцией линейного эрмитова оператора  $\hat{\rho}$ . Ядро  $\rho(r | r')$  оператора  $\hat{\rho}$  определяется формулой (6).

$$v_i = \int |\hat{\rho} \lambda_i(r) - n_i \lambda_i(r)|^2 d^3r, \\ \hat{\rho} \lambda_i(r) - n_i \lambda_i(r) = \int \rho(r | r') \lambda_i(r') d^3r' - n_i \lambda_i(r) = 0, \\ \rho(r | r') = \varphi(r) P \varphi^+(r') = \sum_A \sum_B \sum_a \sum_b \varphi_a(r) P_{ab} \varphi_b^*(r'). \quad (6)$$

Каждый атом в рассматриваемых кластерах обладает неподеленной электронной парой ( $n_1 = 1.993\text{--}1.998$ ) и связан с пятью соседними атомами. Связывающие орбитали ассоциируются не с ребрами многогранников равновесной конфигурации, изображенными на рисунке, а с их гранями.

Замещение атома олова на атом сурьмы уменьшает трехатомный индекс (см. таблицу), но увеличивает заселенность связывающей трехцентровой орбитали  $\lambda_b(r)$ , ассоциируемой с одной из граней полиэдра. В изомере *n*-Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub> заселенность  $n_b$  1.91 ( $v_b$  0.18) на гранях SnSnSn и  $n_b$  1.96 ( $v_b$  0.09) на гранях SnSbSn. В изомере *m*-Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub>  $n_b$  1.89–1.92 ( $v_b$  0.21–0.15) на гранях SnSnSn и  $n_b$  1.95–1.96 ( $v_b$  0.10–0.08) на гранях SnSbSn. В изомере *o*-Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub> на гранях SbSnSb заселенности связывающих трехцентровых орбиталей достигают величины  $n_b$  1.97 ( $v_b$  0.05).

Столбцы  $C_{\Omega_i}$ , соответствующие вырожденным собственным значениям  $n_i$ , можно смешивать между собой без нарушения равенства (4). При строгой локализации орбиталей неподеленных электронных пар  $\lambda_i(r)$  и связывающих орбиталей  $\lambda_b(r)$  это могло бы привести к ошибке в коэффициентах  $C_{\omega_i}$ , составляющих столбцы  $C_{\Omega_i}$ . Однако плохая локализуемость орбиталей  $\lambda_b(r)$  в обсуждаемых

Валентности атомов и индексы химических связей

АТОМ/СВЯЗЬ	<i>n</i> -Sb <sub>2</sub> Sn <sub>10</sub>	<i>m</i> -Sb <sub>2</sub> Sn <sub>10</sub>	<i>o</i> -Sb <sub>2</sub> Sn <sub>10</sub>
Валентности $V_A$			
Sn	2.49	2.43–2.57	2.39–2.56
Sb	2.81	2.80	2.79
Индексы $I_{AB}$			
SnSn	0.39, 0.43	0.32–0.48	0.36–0.45
SbSn	0.50	0.48–0.50	0.43–0.49
SbSb	–	–	0.59
Индексы $K_{ABC}$			
SnSnSn	0.40	0.38–0.41	0.31–0.40
SnSbSn	0.29	0.28–0.31	0.29, 0.31
SbSnSb	–	–	0.25

кластерах, проявляющаяся в различии заселенностей  $n_b$  и  $n_l$ , предотвращает смешивание связывающей орбитали  $\lambda_b(r)$  с орбиталями неподеленных электронных пар  $\lambda_l(r)$ . Это позволяет определять  $\lambda_b(r)$  в пространстве, включающем все базисные орбитали  $\varphi_a(r)$ , без перехода в подпространство, ортогональное подпространству орбиталей неподеленных электронных пар.

Дефицит заселенностей трехцентровых орбиталей ( $n_b < 2.00$ ) и превышение числа трехцентровых орбиталей над числом валентно активных электронных пар ( $13 < 20$ ) свидетельствуют о существенной делокализации химической связи. Делокализация электронодефицитной химической связи в кластерах *closo*-Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub> проявляется также в невысоких дробных индексах  $I_{SnSn} \leq 0.48$ ,  $I_{SbSn} \leq 0.50$  и  $I_{SbSb} \leq 0.59$ .

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cui L.-F., Huang X., Wang L.-M., Zubarev D. Yu., Boldyrev A.I., Li J., Wang L.-S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. N 26. P. 8390. doi 10.1021/ja062052f
- Heiles S., Johnston R.L., Schäfer R. // *J. Phys. Chem. (A)*. 2012. Vol. 116. N 29. P. 7756. doi 10.1021/jp304321u
- Zdetsis A.D. // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 131. N 22. P. 224310. doi 10.1063/1.3267046
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. N 18. P. 3865. doi 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- Adamo C., Barone V. // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110. N 13. P. 6158. doi 10.1063/1.478522
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E.,

Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09*, Rev. D.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2013.

- Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Клемешев В.А., Макарова М.В. // *Оптика и спектр.* 2014. Т. 117. № 4. С. 534. doi 10.7868/S0030403414100195; Semenov S.G., Bedrina M.E., Klemeshev V.A., Makarova M.V. // *Opt. & Spectrosc.* 2014. Vol. 117. N 4. P. 173. doi 10.1134/S0030400X14100191
- Giambiagi M., Giambiagi M., Grepel D.R., Heymann C.D. // *J. Chim. Phys.* 1975. Vol. 72. N 1. P. 15. doi 10.1051/jcp/1975720015
- Дмитриев И.С., Семенов С.Г. *Квантовая химия – ее прошлое и настоящее. Развитие электронных представлений о природе химической связи.* М.: Атомиздат, 1980. С. 147.
- Giambiagi M. de, Giambiagi M., Jorge F.E. // *Z. Naturforsch.* 1984. Vol. 39a. N 12. P. 1259.
- Mayer I. // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 1989. Vol. 55. N 1. P. 43. doi 10.1016/0166-1280(89)87037-X
- Giambiagi M., Giambiagi M.S., Mundim K.C. // *Struct. Chem.* 1990. Vol. 1. N 5. P. 423. doi 10.1007/BF00671228
- Sannigrahi A.B., Kar T. // *Chem. Phys. Lett.* 1990. Vol. 173. N 5-6. P. 569. doi 10.1016/0009-2614(90)87254-O
- Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. // *Theor. Chim. Acta.* 1989. Vol. 75. N 3. P. 173. doi 10.1007/BF00528565;
- Dolg M., Stoll H., Preuss H. // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 90. N 3. P. 1730. doi 10.1063/1.456066
- Andrae D., Häussermann U., Dolg M., Stoll H., Preuss H. // *Theor. Chim. Acta.* 1990. Vol. 77. N 2. P. 123. doi 10.1007/BF01114537
- Polák R. // *Int. J. Quant. Chem.* 1970. Vol. 4. N 3. P. 271. doi 10.1002/qua.560040305
- Семенов С.Г. // *ТЭХ.* 1987. Т. 53. № 4. С. 450; Semenov S.G. // *Theor. Exp. Chem.* 1988. Vol. 23. N 4. P. 422. doi 10.1007/BF00536360

## Triatomic Bonds in *closo*-Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub> Clusters

S. G. Semenov<sup>a</sup>, M. E. Bedrina<sup>b,\*</sup>, V. A. Klemeshev<sup>b</sup>, and A. V. Titov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> B.P. Konstantinov Petersburg Institute of Nuclear Physics, National Research Center “Kurchatov Institute”, Gatchina, 188300 Russia

<sup>b</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

\*e-mail: m.bedrina@mail.ru

Received December 5, 2019; revised December 5, 2019; accepted December 19, 2019

Using the DFT PBE0 method, bond indices were calculated and the localization of orbitals in *p*-, *m*-, *o*-clusters of Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub> was studied. The  $K_{\text{SnSnSn}}$  indices (0.31–0.41) are larger than the  $K_{\text{SnSbSn}}$  indices (0.28–0.31);  $I_{\text{SnSn}} \leq 0.48$ ,  $I_{\text{SbSn}} \leq 0.50$  and  $I_{\text{SbSb}} \leq 0.59$ . The stability of the cluster with the structure of a distorted icosahedron is ensured by thirteen binding electron pairs that populate 20 orbitals localized near triangular faces. The populations of three-center orbitals vary within 1.91–1.97. Each atom stores an unshared electron pair. The tin valency (2.43–2.57) is greater than the number of valence-active electrons, but less than the coordination number. Antimony valency (2.80–2.81) corresponds to the number of valence-active electrons. Energy increases in the series of *p*- < *m*- < *o*-isomers.

**Keywords:** bimetallic cluster, tin, antimony, electron-deficient bond, bond index, valency, DFT PBE0