

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ $X@Bi_kPb_m$, $Bi_kPb_m \cdot X$, $X@Sb_kSn_m$ И $Sb_kSn_m \cdot X$

© 2021 г. С. Г. Семенов^a, М. Е. Бедрина^{b,*}, В. А. Клемешев^b, А. В. Титов^a

^a Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», мкр. Орлова роща 1, Гатчина, 188300 Россия

^b Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

Поступило в Редакцию 4 ноября 2020 г.

После доработки 22 ноября 2020 г.

Принято к печати 1 декабря 2020 г.

Методом DFT PBE0 исследованы кластеры (I_h) -(Cd, Hg, Yb) $@(Pb_{12}, Sn_{12})$, (C_{5v}) -(Ag, Au) $@BiPb_{11}$, (C_{5v}) -Ag $@SbSn_{11}$, (D_{5d}) -(Ni, Pd, Pt) $@Bi_2Pb_{10}$, (D_{5d}) -Pd $@Sb_2Sn_{10}$, (C_{3v}) -(Pb₁₂, Sn₁₂)·(Pb, Sr, Ba), *closo*-Bi₂Pb₁₀, *closo*-Bi₂Pb₄, *closo*-Sb₂Sn₄, (I_h) -Bi₂₀, (I_h) -Kr $@Bi_{20}$ и (I_h) -Ni₁₂Bi₂₀. Структуры (I_h) -(Pb, Sr) $@(Pb_{12}, Sn_{12})$, (I_h) -Ba $@Pb_{12}$, (D_{5d}) -(He, Ne) $@Bi_2Pb_{10}$, (C_{3v}) -(Pb₁₂, Sn₁₂)·Yb, (C_{5v}) -(Pb₁₂, Sn₁₂)·Hg, (C_s) -BiPb₁₁·(Ag, Au), (C_s) -SbSn₁₁·Ag, (C_s) -*p*-Bi₂Pb₁₀·(Ni, Pd, Pt) и (C_s) -*p*-Sb₂Sn₁₀·Pd метастабильны; (I_h) -Ba $@Sn_{12}$ и (D_{5d}) -(Ar, Kr, Rn) $@Bi_2Pb_{10}$ – не стабильны. В кластере (I_h) -Ni₁₂Bi₂₀ атомы никеля образуют η⁵-связи с гранями додекаэдра Bi₂₀. В изомерах (D_{4h}) - и (C_{2v}) -(Bi, Sb)₂(Pb, Sn)₄ 6 орбиталей неподеленных электронных пар и 8 связывающих трехцентровых орбиталей с заселенностями 2.00 составляют линейно зависимый набор из 14 натуральных орбиталей. Степень окисления Ξ_X ассоциирована с заселенностями ортогональных орбиталей, локализованных вне атома X.

Ключевые слова: кластер, структура, стабильность, изомерия, степень окисления, линейно зависимые орбитали

DOI: 10.31857/S0044460X2102013X

Свинец и олово – пластичные легкоплавкие металлы. Можно было бы ожидать, что атомы Pb и Sn образуют нежесткие кластеры с флуктуирующей структурой без внутренней полости. Однако экспериментальные исследования и результаты квантово-химических расчетов свидетельствуют о стабильности свободных полых отрицательно заряженных кластеров (C_{3v}) -(Pb₁₂·K)⁻ и (C_{3v}) -(Sn₁₂·K)⁻ [1–3]. Высокая симметрия (I_h) получена при расчете структуры эндоэдрального комплекса Cd $@Sn_{12}$ методом DFT/PW [4].

Стабильность биметаллических кластеров *closo*-Bi₂Sn₄ [5], *closo*-Bi₂Sn₁₀ [5, 6] и эндоэдральных комплексов (D_{5d}) -(Pt, Pd) $@Bi_2Sn_{10}$ [6] позволяет предполагать стабильность их аналогов: *closo*-Sb₂Sn₄, *closo*-Bi₂Pb₄, *closo*-Sb₂Sn₁₀, *closo*-Bi₂Pb₁₀, (D_{5d}) -(Pt, Pd) $@Sb_2Sn_{10}$ и (D_{5d}) -(Pt, Pd) $@Bi_2Pb_{10}$. При оптимальном соотношении атомов различных

элементов (X, Bi, Sb, Pb, Sn) и заряда ξ возможно образование стабильных высоко симметричных структур биметаллических и триметаллических эндоэдральных комплексов $[X@Bi_kPb_{12-k}]^\xi$ и $[X@Sb_kSn_{12-k}]^\xi$. В составе кристаллов найдены икосаэдрические анионы $[Ni@Pb_{12}]^{2-}$, $[Pd@Pb_{12}]^2$, $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$ [7, 8] и катион $[Al@Pb_{12}]^+$ [9].

С целью уточнения места лютетия, лоуренсия, лантана и актиния в периодической системе гибридными методами DFT исследованы свободные эндоэдральные комплексы $[X@Pb_{12}]^{2-}$ и $[X@Sn_{12}]^{2-}$, составленные из анионов *closo*-[M₁₂]²⁻ (M = Pb, Sn) и ζ-зарядных катионов Lu, Lr (ζ = 0, 1, 2, 3), La и Ac (ζ = 3) [10]. При ζ = 3 комплексы $[X@M_{12}]^+$ имеют стабильную (I_h) -структуру, но при ζ < 3 для них получены наборы низко симметричных структур с близкими энергиями [10]. Вычисленные методом NPA [11] квантово-химические

заряды указанных четырех эндоатомов X (от -6.86 до -2.50 а. е. [10]) в стабильных комплексах $[X@M_{12}]^+$ меньше предполагаемой положительной степени окисления (+3).

Нами предпринят поиск высоко симметричных электрически нейтральных стабильных кластеров, включающих преимущественно атомы свинца и висмута или атомы сурьмы и олова, для чего были использованы квантово-химический метод DFT PBE0/SDD [12–19] и компьютерные программы GAUSSIAN-09 [19] и VALENCY-K [20, 21]. Исследованы свободные кластеры *closo*-Bi₂Pb₄, *closo*-Bi₂Pb₁₀ и Pb₁₃, эндоэдральные комплексы Sr@Pb₁₂, Ba@Pb₁₂, Cd@Pb₁₂, Hg@Pb₁₂, Yb@Pb₁₂, Ag@BiPb₁₁, Au@BiPb₁₁, Ni@*p*-Bi₂Pb₁₀, Pd@*p*-Bi₂Pb₁₀, Pt@*p*-Bi₂Pb₁₀, He@*p*-Bi₂Pb₁₀ и Ne@*p*-Bi₂Pb₁₀, экзоэдральные комплексы Pb₁₂·Sr, Pb₁₂·Ba, Pb₁₂·Cd, Pb₁₂·Hg, Pb₁₂·Yb, BiPb₁₁·Ag, BiPb₁₁·Au, *p*-Bi₂Pb₁₀·Ni, *p*-Bi₂Pb₁₀·Pd и *p*-Bi₂Pb₁₀·Pt, аналогичные кластеры и комплексы, включающие олово и сурьму вместо свинца и висмута, а также более крупные кластеры (I_h)-Bi₂₀, (I_h)-Kr@Bi₂₀ и (I_h)-Ni₁₂Bi₂₀.

Стабильность или метастабильность эндоэдральной структуры X@Ω относительно выхода атома X из полости полиэдра Ω на его внешнюю поверхность определяли по разности энергий экзоэдральной и эндоэдральной структур $E_{emb} = E(Ω·X) - E(X@Ω)$. Все энергии, в том числе барьеры заторможенного вращения E_{Γ} экзоатома X вокруг неоднородного по изотопам кластера Ω (или псевдотворнения однородного по изотопам комплекса Ω·X) вычисляли в гармоническом приближении с учетом нулевых колебаний. Распределение электрических зарядов характеризовали дипольным или квадрупольным моментом [22]. Величины квадрупольных моментов, находящиеся в выходных файлах программы GAUSSIAN-09 [19], умножали на 3 [23].

Особенности химических связей в кластерах описывали в терминах локализованных орбиталей (1) – линейных комбинаций ограниченного числа базисных орбиталей $\varphi_{\omega}(r)$.

$$\lambda_i(r) = \sum_{\omega \in \Phi} \varphi_{\omega}(r) C_{\omega i} = \varphi_{\Phi}(r) C_{\Phi i}. \quad (1)$$

Индексы ω и i – номера орбиталей атома (Φ = A), связанной трехатомной группы (Φ = AA'A'') или окружающей эндоатом оболочки (Φ = Ω);

$\varphi_{\Phi}(r)$ – строка орбиталей $\varphi_{\omega}(r)$. Коэффициенты $C_{\omega i}$, составляющие столбцы $C_{\Phi i}$, и экстремальные заселенности (2) определяли решением системы матричных уравнений (3), (4) [24].

$$n_i = \int \lambda_i^*(r) \hat{\rho} \lambda_i(r) d^3r, \quad (2)$$

$$(SPS)_{\Phi\Phi} C_{\Phi i} = S_{\Phi\Phi} C_{\Phi i} n_i, \quad (3)$$

$$(C_{\Phi i})^+ S_{\Phi\Phi} C_{\Phi j} = \delta_{ij}, \quad (4)$$

$$\hat{\rho} \lambda_i(r) = \int \rho(r | r') \lambda_i(r') d^3r', \quad (5)$$

$$\rho(r | r') = \sum_A \sum_B \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \varphi_{\alpha}(r) P_{\alpha\beta} \varphi_{\beta}^*(r') = \varphi(r) P \varphi^+(r'), \quad (6)$$

$$S = \int \varphi^+(r) \varphi(r) d^3r. \quad (7)$$

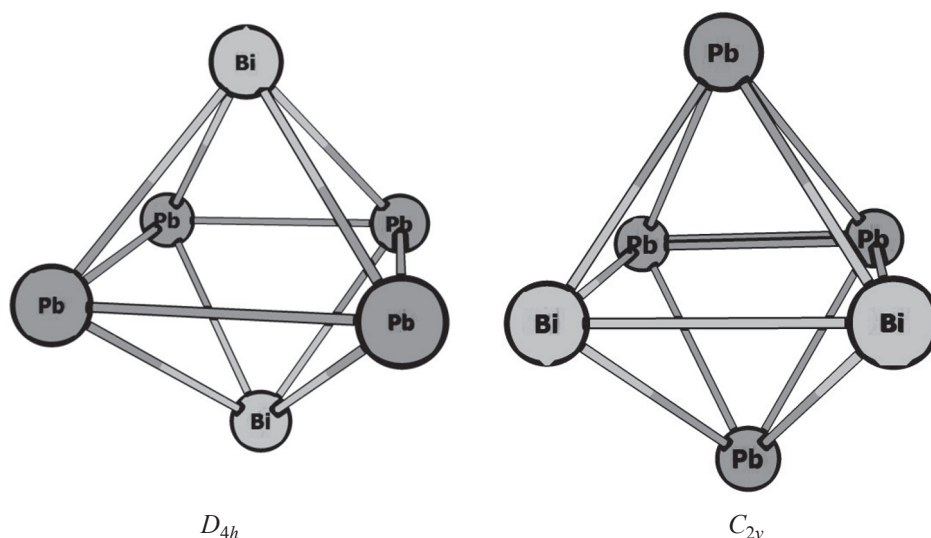
В формулах (2)–(7) $\rho(r | r')$ – ядро интегрального оператора $\hat{\rho} = \hat{\rho}^2/2$; $\rho(r | r')$ – электронная плотность; коэффициенты $P_{\alpha\beta}$ разложения (6) составляют матрицу P; α и β – номера орбиталей, принадлежащих атомам A и B соответственно; $S_{\Phi\Phi}$ – диагональный блок метрической матрицы, соответствующий фрагменту Φ; δ_{ij} – символ Кронекера; + и * – символы эрмитового и комплексного сопряжений. Столбцы $C_{\Phi i}$ и орбитали $\lambda_i(r)$ упорядочены в порядке уменьшения заселенностей n_i . Если $n_i = 2$, то орбиталь $\lambda_i(r)$ называется натуральной. Если $n_i \approx 2$, то мерой отклонения от натуральности служит величина (8) [25].

$$v_i = \int |\hat{\rho} \lambda_i(r) - n_i \lambda_i(r)|^2 d^3r = (2 - n_i) n_i. \quad (8)$$

Полную заселенность атома или атомной группы электронами легко получить суммированием n_i , но полная заселенность атомной группы отличается от суммы полных заселенностей атомов, составляющих эту группу, на величину заселенности перекрытия атомов в атомной группе.

Кластеры *closo*-Bi₂Pb₄ имеют структуру деформированного октаэдра (рис. 1). В изомере (D_{4h})-Bi₂Pb₄ ядра висмута расположены на оси симметрии четвертого порядка (z), ядра свинца – в плоскости симметрии xy. Высоко симметричная структура характеризуется длинами связей Pb–Pb 326 пм, Bi–Pb 314 пм и квадрупольным моментом -0.17 Д·Å.

Структура изомера (C_{2v})-Bi₂Pb₄ с непосредственно связанными атомами висмута характеризуется длинами связей Bi–Bi' 306 пм, Bi–Pb'' и Bi'–Pb'' 315 пм (грань BiBi'Pb''), Bi–Pb, Bi–Pb'' 315 пм и Pb–Pb'' 327 пм (грань BiPbPb''), Pb–Pb' 320 пм и Pb'–Pb'' 327 пм (грань PbPb'Pb''). Небольшой дипольный момент 0.292 Д направлен по оси симметрии от пары атомов висмута к центру кластера.

Рис. 1. Два изомера *closo*-Bi₂Pb₄.

Кластеры *closo*-Sb₂Sn₄ – аналоги кластеров *closo*-Bi₂Pb₄, однако изомер (*D*_{4h})-Sb₂Sn₄ при меньших длинах связей (Sn–Sn 323 пм и Sb–Sn 308 пм) характеризуется большой абсолютной величиной отрицательного квадрупольного момента (–19.45 Д·Å), а изомер (*C*_{2v})-Sb₂Sn₄ – длинами свя-

зей Sb–Sb' 299 пм, Sb–Sn'' и Sb'–Sn'' 309 пм (грань SbSb'Sn''), Sb–Sn, Sb–Sn'' 310 пм и Sn–Sn'' 324 пм (грань SbSnSn''), Sn–Sn' 314 пм и Sn'–Sn'' 324 пм (грань SnSn'Sn''). Его дипольный момент 1.325 Д направлен по оси симметрии от пары атомов сурьмы к центру кластера.

Таблица 1. Величины $n_l \approx n_b \approx 2$ и $\nu_b \approx 0$ для орбиталей λ_l и λ_b

Кластер	n_l	n_b	ν_b
(<i>D</i> _{4h})- и (<i>C</i> _{2v})-Sb ₂ Sn ₄	2.00	2.00	0.00
(<i>D</i> _{4h})- и (<i>C</i> _{2v})-Bi ₂ Pb ₄	2.00	2.00	0.00
<i>p</i> -Bi ₂ Pb ₁₀	2.00	1.93; 1.96 ^a	0.14; 0.08 ^a
(<i>I</i> _h)-[Pb ₁₂] ²⁻	2.00	1.94	0.11
(<i>I</i> _h)-[Pt@Pb ₁₂] ²⁻	2.00	1.92	0.16
(<i>I</i> _h)-Pb@Pb ₁₂	2.00	1.89	0.20
(<i>I</i> _h)-Sn@Sn ₁₂	2.00	1.82	0.33
(<i>I</i> _h)-Sr@Pb ₁₂	2.00	1.95	0.10
(<i>I</i> _h)-Sr@Sn ₁₂	2.00	1.91	0.16
(<i>I</i> _h)-Ba@Pb ₁₂	2.00	1.95	0.11
(<i>I</i> _h)-Yb@Pb ₁₂	2.00	1.95	0.10
(<i>I</i> _h)-Cd@Sn ₁₂	1.99	1.81	0.34
(<i>I</i> _h)-Cd@Pb ₁₂	2.00	1.90	0.18
(<i>I</i> _h)-Hg@Pb ₁₂	2.00	1.88	0.23
(<i>C</i> _{5v})-Ag@SbSn ₁₁	1.99–2.00	1.84–1.85, 1.90 ^a	0.28–0.29, 0.19 ^a
(<i>C</i> _{5v})-Ag@BiPb ₁₁	2.00	1.91, 1.95 ^a	0.17, 0.11 ^a
(<i>C</i> _{5v})-Au@BiPb ₁₁	2.00	1.89–1.90, 1.93 ^a	0.20–0.21, 0.13 ^a
(<i>D</i> _{5d})-Ni@Sb ₂ Sn ₁₀	2.00	1.85, 1.89 ^a	0.28, 0.21 ^a
(<i>D</i> _{5d})-Pd@Bi ₂ Pb ₁₀	1.99–2.00	1.85, 1.90 ^a	0.29, 0.18 ^a
(<i>D</i> _{5d})-Pd@Bi ₂ Pb ₁₀	1.99–2.00	1.91, 1.95 ^a	0.17, 0.10 ^a
(<i>D</i> _{5d})-Pt@Bi ₂ Pb ₁₀	2.00	1.90, 1.94 ^a	0.20, 0.12 ^a

^a Биметаллическая грань SnSbSn или PbBiPb.

Каждый из 6 атомов в кластерах *closo*-Bi₂Pb₄ и *closo*-Sb₂Sn₄ связан с четырьмя соседними атомами и обладает неподеленной электронной парой ($n_l = 2.00$). Валентные гибридные орбитали атомов в углах каждой из 8 треугольных граней составляют связывающую трехцентровую натуральную орбиталь – собственную функцию оператора $\hat{\rho}$ с заселенностью $n_b = 2.00$. Линейная зависимость локализованных натуральных орбиталей, очевидная вследствие превышения их числа над числом электронных пар ($6 + 8 > 13$), свидетельствует о делокализации химической связи в 6-атомном многограннике.

Кластеры *closo*-Bi₂Pb₁₀ имеют структуру искаженного икосаэдра. Высоко симметричный изомер (D_{5d})-*p*-Bi₂Pb₁₀ изображен на рис. 2. Ось симметрии пятого порядка (z) проходит через ядра атомов Bi¹ и Bi¹². Пять ядер (Pb², Pb³, Pb⁴, Pb⁵, Pb⁶) и пять ядер (Pb⁷, Pb⁸, Pb⁹, Pb¹⁰, Pb¹¹) расположены на окружностях, плоскости которых ортогональны оси z . Максимальное расстояние Pb⋯Pb 626 пм больше расстояния Bi⋯Bi 582 пм. Аналогичный кластер *p*-Sb₂Sn₁₀ имеет меньшие размеры (Sn⋯Sn 618 пм, Sb⋯Sb 578 пм), но большую абсолютную величину отрицательного квадрупольного момента.

Перестановка соседних атомов Pb и Bi в изомере *p*-Bi₂Pb₁₀ преобразует его в изомер *m*-Bi₂Pb₁₀, в котором атомы висмута сближены до 582 пм. В изомере *o*-Bi₂Pb₁₀ атомы висмута не разделены атомами свинца, и межъядерное расстояние Bi⋯Bi 312 пм можно отождествлять с ковалентным диаметром атома висмута в кластерах *closo*-Bi₂Pb₁₀. Относительные энергии *p*-, *m*- и *o*-изомеров: 0.00, 0.03 и 0.28 эВ. Равновесные структуры *m*- и *o*-Bi₂Pb₁₀ обладают одинаковой симметрией (C_{2v}). Их дипольные моменты 0.81 и 1.06 Д направлены по оси симметрии от центра кластера к атомам висмута.

В полых 12-атомных кластерах и в обсуждаемых ниже эндоэдральных комплексах каждый из 12 атомов оболочки обладает локализованной орбиталью с заселенностью $1.99 \leq n_l \leq 2.00$ и связан пятью валентными гибридными орбиталями с пятью соседними атомами. Заселенности связывающих трехцентровых орбиталей, локализованных на треугольных гранях правильного или де-

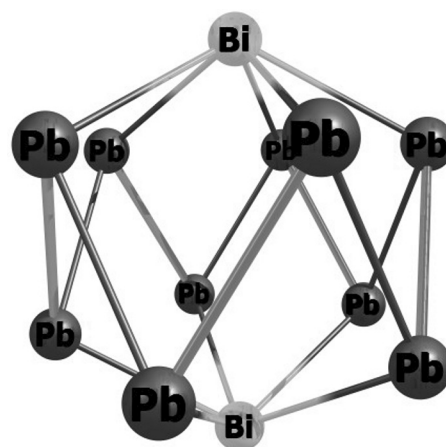


Рис. 2. Структура кластера *p*-Bi₂Pb₁₀.

формированного стабильного икосаэдра Bi_{*k*}Pb_{12-*k*} или Sb_{*k*}Sn_{12-*k*}, находятся в интервале $1.81 \leq n_b \leq 1.96$ (табл. 1). Дефицит заселенностей ($n_b < 2$) для трехцентровых связей атомов с координационным числом 5 и превышение числа локализованных связывающих трехцентровых орбиталей над числом валентно активных электронных пар ($20 > 13$) свидетельствуют о делокализации химических связей в полых кластерах и в оболочках, окружающих эндоатом.

В контексте обсуждения химической связи в рассматриваемых кластерах уместно отметить неоднозначность понятия «электронный дефицит». Электронодефицитным можно назвать любое химическое соединение, обладающее положительным сродством к электрону и способное к захвату электрона или нескольких электронов без распада и без изомеризации. Например, расчетная энергия электронодефицитного электрически незаряженного свободного кластера (C_{5v})-Pt@Pb₁₂ при его превращении в более симметричный свободный анион (D_{5d})-[Pt@Pb₁₂]²⁻ понижается на 3.06 эВ.

В квантовой химии электронодефицитными называют трехцентровые двухэлектронные связи, сменяющие обычные двухцентровые двухэлектронные связи, когда число валентных штрихов в структурной формуле больше числа связывающих электронных пар. К соединениям с такими связями относятся диборан В₂Н₆ и дикарба-*клозо*-бораны. *клозо*-Кластеры, в отличие от диборана, электронодефицитны не только в том смысле, что обладают трехцентровыми орбиталями, но и в том

Таблица 2. Структурные параметры кластеров $(I_h)\text{-X@M}_{12}$ и $M_{12}\cdot\text{X}$, энергии, дипольные моменты и барьеры псевдотворения

Кластер	r , пм		\varnothing_c^a , пм	E_{emb} , эВ	Кластер	X–M, пм	μ , Д	$E_{\text{Г}}$, эВ
	X–M	M–M						
Pb@Pb ₁₂	328	345	311	–0.23	Pb ₁₂ •Pb	308	2.88	0.250
Sn@Sn ₁₂	324	341	307	–1.15	Sn ₁₂ •Sn	303	3.07	0.303
Ba@Pb ₁₂	340	358	322	–3.42	Pb ₁₂ •Ba	339	13.85	0.293
Ba@Sn ₁₂ ^б	336	354	318	–4.19	Sn ₁₂ •Ba	336	16.07	0.302
Sr@Pb ₁₂	332	349	315	–0.82	Pb ₁₂ •Sr	326	12.00	0.297
Sr@Sn ₁₂	327	344	310	–1.46	Sn ₁₂ •Sr	322	14.42	0.311
Yb@Pb ₁₂	327	344	310	0.50	Pb ₁₂ •Yb	317	10.44	0.303
Yb@Sn ₁₂	320	337	303	0.20	Sn ₁₂ •Yb	311	12.76	0.318
Hg@Pb ₁₂	319	336	302	1.43	Pb ₁₂ •Hg	328	2.44	–
Hg@Sn ₁₂	313	329	297	1.80	Sn ₁₂ •Hg	303	4.53	–
Cd@Pb ₁₂	319	335	303	2.47	Pb ₁₂ •Cd	308	1.97	0.016
Cd@Sn ₁₂	312	329	295	2.76	Sn ₁₂ •Cd	296	3.98	–

^а Ковалентный (металлический) диаметр полости.

^б Нестабильная структура.

смысле, что число электронных пар в них меньше числа линейно зависимых локализованных натуральных орбиталей [25–27].

Биметаллические кластеры $(I_h)\text{-X@Pb}_{12}$ и $(I_h)\text{-X@Sn}_{12}$ формально получаются замещением центральных атомов Pb¹³ и Sn¹³ в гипотетических кластерах $(I_h)\text{-Pb@Pb}_{12}$ и $(I_h)\text{-Sn@Sn}_{12}$ другими эндоатомами. Метастабильная икосаэдрическая равновесная структура гомолептического кластера соответствует локальному минимуму потенциала взаимодействия 13 атомов свинца или олова. Кластеры $(I_h)\text{-Pb@Pb}_{12}$ и $(I_h)\text{-Sn@Sn}_{12}$ метастабильны, так как их энергии выше энергий полых изомеров $(C_{3v})\text{-Pb}_{12}\cdot\text{Pb}$ и $(C_{3v})\text{-Sn}_{12}\cdot\text{Sn}$.

В ряду эндоатомов X = Ba, Sr, Yb, Hg, Cd равновесные длины связей уменьшаются, и прочность эндоэдральной структуры возрастает (табл. 2). Совпадение симметрии стабильных или метастабильных эндоэдральных комплексов и симметрии полых двухзарядных анионов позволяет приписать эндоатомам свинца, стронция, бария, иттербия, ртути и кадмия степень окисления 2.

Энергия нестабильного гипотетического комплекса $(I_h)\text{-Ba@Sn}_{12}$ с тремя мнимыми волновыми числами в колебательном спектре и энергии метастабильных комплексов $(I_h)\text{-Ba@Pb}_{12}$, $(I_h)\text{-Sr@Sn}_{12}$ и $(I_h)\text{-Sr@Pb}_{12}$ выше энергий стабильных экзоэдральных комплексов $(C_{3v})\text{-Sn}_{12}\cdot\text{Ba}$, $(C_{3v})\text{-Pb}_{12}\cdot\text{Ba}$,

$(C_{3v})\text{-Sn}_{12}\cdot\text{Sr}$ и $(C_{3v})\text{-Pb}_{12}\cdot\text{Sr}$.¹ Перемещению экзотома с грани на соседнюю грань препятствует энергетический барьер $E_{\text{Г}} \sim 0.30$ эВ (7 ккал/моль).

Энергии эндоэдральных комплексов кадмия, ртути и иттербия ниже энергий экзоэдральных комплексов. Метастабильные экзоэдральные комплексы $(C_{3v})\text{-Pb}_{12}\cdot(\text{Cd}, \text{Yb})$ и $(C_{5v})\text{-Pb}_{12}\cdot\text{Hg}$ различаются структурой и симметрией. Атом ртути образует экзоэдральную связь с одним из 12 атомов свинца, а атомы кадмия и иттербия адсорбируются на одной из 20 граней кластера. Барьеры $E_{\text{Г}}$ заторможенного вращения или псевдотворения, вычисленные для метастабильных экзоэдральных комплексов, намного ниже энергетических барьеров, препятствующих перемещению экзотома с грани на соседнюю грань в стабильных экзоэдральных η³-комплексах. Для комплекса $(C_{3v})\text{-Pb}_{12}\cdot\text{Cd}$, по квантово-химической оценке, высота барьера $E_{\text{Г}} < 0.02$ эВ. Наибольшей для комплексов $(I_h)\text{-X@M}_{12}$ величиной E_{emb} 2.76 эВ характеризуется стабильный комплекс $(I_h)\text{-Cd@Sn}_{12}$, составленный из атомов нерастворимых друг в друге металлов.²

Серебру и золоту в триметаллических класте-

¹ Энергии свободных анионов $[\text{K@Pb}_{12}]^-$ и $[\text{K@Sn}_{12}]^-$ выше энергий свободных анионов $(C_{3v})\text{-}[\text{Pb}_{12}\cdot\text{K}]^-$ и $(C_{3v})\text{-}[\text{Sn}_{12}\cdot\text{K}]^-$ на 2.37 [1] и 3.1 эВ [2]; энергии свободных катионов $(I_h)\text{-}[\text{Lu@Pb}_{12}]^+$ и $(I_h)\text{-}[\text{Lu@Sn}_{12}]^+$ ниже энергий свободных катионов $(C_{3v})\text{-}[\text{Pb}_{12}\cdot\text{Lu}]^+$ и $(C_{3v})\text{-}[\text{Sn}_{12}\cdot\text{Lu}]^+$ на 2.10 и 1.33 эВ [10].

² Олово, кадмий, свинец и висмут в соотношении 1:1:2:4 образуют сплав Вуда с температурой плавления 70°C.

Таблица 3. Структурные параметры и дипольные моменты кластеров $(C_{5v})\text{-X@SbSn}_{11}$ и $(C_{5v})\text{-X@BiPb}_{11}$

Кластер	r, пм									μ, Д
	X–Bi ¹ , X–Sb ¹	X–Pb ¹² , X–Sn ¹²	X–Pb ² , X–Sn ²	X–Pb ¹¹ , X–Sn ¹¹	Bi ¹ –Pb ² , Sb ¹ –Sn ²	Pb ² –Pb ³ , Sn ² –Sn ³	Pb ² –Pb ⁷ , Sn ² –Sn ⁷	Pb ⁷ –Pb ¹¹ , Sn ⁷ –Sn ¹¹	Pb ¹¹ –Pb ¹² , Sn ¹¹ –Sn ¹²	
[SbSn ₁₁] [–]	–	–	–	–	314	324	324	320	320	–
[BiPb ₁₁] [–]	–	–	–	–	319	328	327	326	326	–
Ag@SbSn ₁₁	296	309	313	308	318	327	329	323	324	0.408
Ag@BiPb ₁₁	302	315	318	315	325	334	334	332	332	0.788
Au@BiPb ₁₁	302	315	318	315	325	334	334	331	331	0.768

рах $(C_{5v})\text{-X@BiPb}_{11}$ приписываем первую степень окисления. Вторую степень окисления эндоатомов серебра и золота³ исключаем ввиду отсутствия у них спиновой заселенности. Дипольные моменты кластеров $(C_{5v})\text{-Ag@BiPb}_{11}$ и $(C_{5v})\text{-Au@BiPb}_{11}$ направлены от эндоатома к атому висмута.

Энергии изомеров экзоэдральных η³-комплексов $(C_s)\text{-BiPb}_{11}\cdot\text{Ag}$ и $(C_s)\text{-BiPb}_{11}\cdot\text{Au}$ выше энергий эндоэдральных комплексов $(C_{5v})\text{-Ag@BiPb}_{11}$ и $(C_{5v})\text{-Au@BiPb}_{11}$ не менее чем на 2.22 и 2.80 эВ соответственно. Атомы Ag и Au в экзоэдральных изомерах связаны с треугольными гранями полого кластера *closo*-BiPb₁₁. Наименьшая энергия получена для изомера с наибольшим расстоянием между экзоатомом и атомом висмута.

Кластер $(C_{5v})\text{-Ag@SbSn}_{11}$ отличается от кластера $(C_{5v})\text{-Ag@BiPb}_{11}$ меньшими межъядерными расстояниями и меньшим дипольным моментом. Энергия E_{emb} 2.87 эВ, вычисленная для экзоэдрального изомера с максимальным расстоянием 689 пм между ядрами серебра и сурьмы, на 0.11 эВ (2.5 ккал/моль) меньше энергии E_{emb} 2.98 эВ, вычисленной для экзоэдрального изомера с минимальным расстоянием Ag–Sb 300 пм. Длины связей в кластере $(C_{5v})\text{-Ag@SbSn}_{11}$ и в кластерах (Ag, Au)@BiPb₁₁ больше, чем в свободных анионах [*closo*-SbSn₁₁][–] и [*closo*-BiPb₁₁][–] соответственно (табл. 3).

Симметрия кластеров $(D_{5d})\text{-He@Bi}_2\text{Pb}_{10}$, $(D_{5d})\text{-Ne@Bi}_2\text{Pb}_{10}$, $(D_{5d})\text{-Ni@Bi}_2\text{Pb}_{10}$, $(D_{5d})\text{-Pd@Bi}_2\text{Pb}_{10}$

³ Редкая для золота вторая степень окисления реализуется в катионе $(D_{4h})\text{-[AuXe}_4\text{]}^{2+}$ [28].

и $(D_{5d})\text{-Pt@Bi}_2\text{Pb}_{10}$ совпадает с симметрией полого нейтрального кластера *p*-Bi₂Pb₁₀. Поэтому степень окисления гелия, неона, никеля, палладия и платины в них мы считаем нулевой. Наименьшее волновое число в колебательных спектрах этих кластеров, за исключением включающего неон, равно 47 см^{–1}. Для кластера $(D_{5d})\text{-Ne@Bi}_2\text{Pb}_{10}$ оно на 3 см^{–1} меньше. Экзотермический эффект выхода неона из полости составляет 1.77 эВ (41 ккал/моль). Эндоатомы более тяжелых благородных газов разрушают оболочку *p*-Bi₂Pb₁₀: в колебательных спектрах гипотетических структур $(D_{5d})\text{-X@Bi}_2\text{Pb}_{10}$ пять (X = Ar) или семь (X = Kr, Rn) мнимых волновых чисел.

В ряду атомов X = Ne, He, Ni, Pd, Pt абсолютная величина отрицательного квадрупольного момента кластера $(D_{5d})\text{-X@Bi}_2\text{Pb}_{10}$ уменьшается (табл. 4), а энергия E_{emb} увеличивается. С выходом атома никеля, палладия и платины из полости стабильного кластера на внешние поверхности граней энергия увеличивается на 2.9–3.5 эВ. Кластер $(C_{5v})\text{-Pd@Sb}_2\text{Sn}_{10}$ отличается от кластера $(C_{5v})\text{-Pd@Bi}_2\text{Pb}_{10}$ меньшими межъядерными расстояниями и вдвое большим (по абсолютной величине) отрицательным квадрупольным моментом. Эндотермический эффект выхода палладия из полости *p*-Sb₂Sn₁₀ – $E_{\text{emb}} \sim 4$ эВ.

Применяемый метод определения степени окисления эндоатома подобен методу сопоставления химически связанных и свободных лигандов в исследовании комплексов $X(C_5H_5)_m(C_8H_8)_n$ [29]. Высоко симметричный плоский «ароматический»

Таблица 4. Структурные параметры и квадрупольные моменты кластеров (D_{5d})-X@Sb₂Sn₁₀ и (D_{5d})-X@Bi₂Pb₁₀

Кластер	r , пм					Θ , Д·Å
	X–Sb ¹ , X–Bi ¹	X–Sn ² , X–Pb ²	Sb ¹ –Sn ² , Bi ¹ –Pb ²	Sn ² –Sn ³ , Pb ² –Pb ³	Sn ² –Sn ⁷ , Pb ² –Pb ⁷	
Sb ₂ Sn ₁₀	289 ^a	309 ^a	323	323	328	–29.6
Pd@Sb ₂ Sn ₁₀	290	307	313	322	326	–15.0
Bi ₂ Pb ₁₀	291 ^a	313 ^a	318	329	329	–14.2
He@Bi ₂ Pb ₁₀	300	314	321	329	333	–12.6
Ne@Bi ₂ Pb ₁₀	304	317	325	332	338	–13.6
Ni@Bi ₂ Pb ₁₀	287	313	318	330	327	–10.3
Pd@Bi ₂ Pb ₁₀	296	315	321	330	331	–7.3
Pt@Bi ₂ Pb ₁₀	296	315	321	330	331	–6.7

^a Расстояние между атомным ядром и центром кластера.

8-атомный цикл в лиганде C₈H₈ без альтернирования длин связей увеличивает степень окисления атома металла на 2 единицы, плоский цикл со слабым альтернированием (3–4 пм) – на 1.5 единицы, плоский цикл с сильным альтернированием – на 1. Неплоский цикл, характерный для свободной молекулы C₈H₈, не влияет на степень окисления атома металла в комплексе. Пятиатомный цикл лиганда η⁵-C₅H₅, имеющий плоскую «ароматическую» структуру без альтернирования длин связей, увеличивает степень окисления атома металла на 1.

Симметричные комплексы [X@Bi_kPb_{12-k}]^ξ и [X@Sb_kSn_{12-k}]^ξ мы сопоставили с симметричными полыми кластерами [Bi_kPb_{12-k}]^{ξ'} и [Sb_kSn_{12-k}]^{ξ'}, варьируя целые числа k и ξ . При достижении стабильности, структурного соответствия и совпадения симметрии принимали в качестве степени окисления эндоатома X целое число $\Xi_X = \xi - \xi'$, не утверждая при этом, что величина Ξ_X тождественна заряду эндоатома в комплексе.

Требование структурного соответствия не допускает разрыва связей между атомами полового кластера при размещении внутри него атома или иона. Соответствие нарушается, например, в случае призматических структур (D_{5h})-P₁₀ и (D_{5h})-[Ti@(η⁵-P₅)₂]²⁻. Квантово-химический расчет, выполненный нами методом PBE0/сс-pVDZ, свидетельствует об увеличении межъядерного расстояния 230 пм между плоскими 5-атомными циклами в призме (D_{5h})-P₁₀ после внедрения иона титана до 354 пм (359 пм, по данным PCA [30]) и об уменьшении индексов межатомных связей [31]

от согласующейся с ординарной связью величины 0.95 до пренебрежимо малой величины 0.09. Кластер (D_{5h})-P₁₀ разрывается на два плоских 5-атомных «ароматических» цикла, связанных эндоатомом титана(0).⁴

Число ортогональных орбиталей с заселенностью $n_\omega \approx 2.0$ в стабильной оболочке из 12 атомов свинца или олова сохраняется при замещении одного или двух атомов оболочки атомами висмута или сурьмы.⁵ Например, для полых кластеров [Pb₁₂]²⁻, [BiPb₁₁]⁻ и Bi₂Pb₁₀ $n_\omega = 2$ ($\omega \leq 25$) и $n_\omega = 0$ ($\omega \geq 26$). Для [Pt@Pb₁₂]²⁻ $n_{25} = 1.95$ и $n_{26} = 0.49$, для Yb@Pb₁₂ $n_{25} = 1.97$ и $n_{26} = 0.45$, для Cd@Pb₁₂ $n_{25} = 1.89$ и $n_{26} = 0.21$, для Ag@BiPb₁₁ $n_{25} = 1.95$ и $n_{26} = 0.26$, для Pd@Bi₂Pb₁₀ $n_{25} = 1.97$ и $n_{26} = 0.48$, для Ne@Bi₂Pb₁₀ $n_{25} = 2.00$ и $n_{26} = 0.38$. Соответствующее $\omega = 25$ число электронов $25 \times 2 = 50$ совпадает с суммой зарядов атомных остовов в оболочке с двумя замещенными атомами (нулевая степень окисления Ξ_X эндоатома X) и превышает эту сумму на степень окисления $\Xi_X = 1$ в оболочке с одним замещенным атомом или на $\Xi_X = 2$ в гомолептической оболочке незаряженного комплекса.

Подсчет электронных пар в оболочке Ω с применением формулы (9) и метод структурного соответствия дают одни и те же целочисленные степе-

⁴ Вычисленные нами длины связей Ti–P совпали со средним экспериментальным значением 256 пм [30].

⁵ Локализованных вблизи ядер свинца или висмута орбиталей остова в базисе SDD нет. Электроны остова учтены посредством замены электрического потенциала ядра тяжелого атома псевдопотенциалом атомного остова [14–19] с меньшим кулоновским зарядом Z_A .

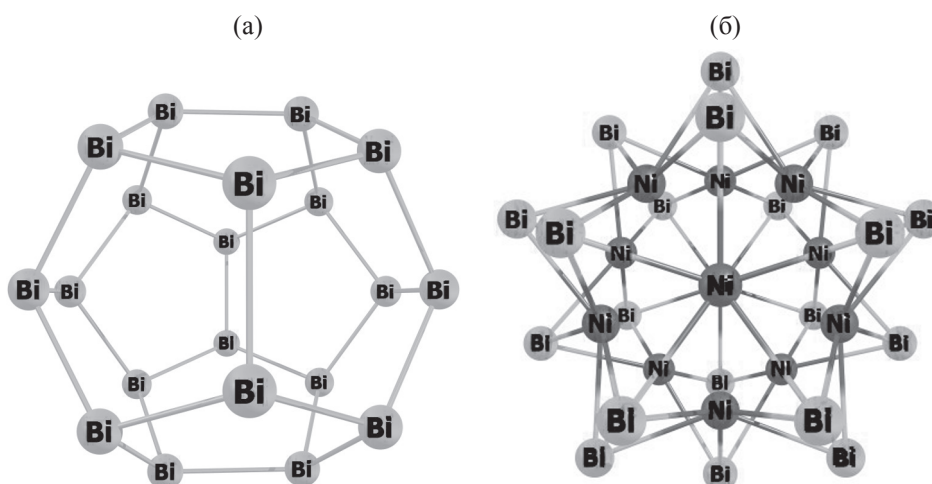


Рис. 3. Структуры кластеров (I_h) - Bi_{20} (а) и (I_h) - $\text{Ni}_{12}\text{Bi}_{20}$ (б) без центрального эндоатома.

ни окисления Ξ_X ⁶ эндоатомов X в комплексах $[\text{X}@ \text{Bi}_k\text{Pb}_{12-k}]^\xi$ и $[\text{X}@ \text{Sb}_k\text{Sn}_{12-k}]^\xi$.

$$\Xi_X = \xi + 2 \sum_{\omega \in \Omega} \text{Entire}(n_\omega / 2 + 0.2) - \sum_{\Lambda \in \Omega} Z_\Lambda. \quad (9)$$

Квантово-химическое исследование возможности замещения сверхтяжелым элементом предполагаемого природного аналога в кластерах или в эндоэдральных комплексах (без существенных структурных изменений и при сохранении заряда) может оказаться полезным при размещении гипотетических и вновь синтезированных сверхтяжелых атомов в периодической системе элементов. В частности, экзардон легко отличить от экартути, так как высоко симметричная стабильная структура (I_h) - $\text{Hg}@ \text{Pb}_{12}$ разрушается при замещении атома Hg атомом тяжелого благородного газа.

Отметим отличие обсуждаемых комплексов от эндоэдральных комплексов фуллеренов. Металлическая оболочка *closo*- $\text{Bi}_k\text{Pb}_{12-k}$ или *closo*- $\text{Sb}_k\text{Sn}_{12-k}$ имеет форму правильного или деформированного икосаэдра, и каждой треугольной грани в ней можно отнести трехцентровую связывающую орбиталь. Фуллерен – напряженный полиен в форме полиэдра с шестиугольными и пятиугольными гранями. Его ребрам соответствуют обычные

и двойные двуцентровые связи между атомами углерода. Вычитая из наибольшего вычисленного межъядерного расстояния 712 пм в бакминстерфуллере C_{60} длину ординарной связи C–C в алканах (154 пм [32]), получаем ковалентный диаметр полости \varnothing 558 пм; дважды вычитая ван-дер-ваальсов радиус атома углерода (171 пм [32]), получаем ван-дер-ваальсов диаметр полости \varnothing 370 пм. Последнее число дано в первой строке текста статьи [33]. Для сравнения приведем ван-дер-ваальсовы диаметры атомов инертных газов: He 297, Ne 310, Ar 370, Kr 400, Xe 440 пм [34].

Вследствие достаточно большого размера полости в фуллере минимуму потенциала межатомного взаимодействия может соответствовать либо связывание эндоатома с шестиугольной гранью или с ребром (деградированной связью C=C) [35–46], либо его локализация вблизи центра полости [46–48] силой отталкивания от углеродной оболочки.

Результаты наших расчетов противоречат утверждению, что «оба кластера Pb_{12}^{2-} и Sn_{12}^{2-} содержат полость с относительно большим диаметром 6.3 и 6.1 Å соответственно, который слегка меньше, чем внутренний диаметр клетки C_{60} (7 Å)» [10]. Для свободных кластеров (I_h) - $[\text{Pb}_{12}]^{2-}$ и (I_h) - $[\text{Sn}_{12}]^{2-}$, вычитая наименьшее межъядерное расстояние (удвоенный ковалентный радиус атома) из наибольшего межъядерного расстояния, мы вычислили ковалентные (металлические) диаметры полостей \varnothing 294 пм (2.94 Å) и \varnothing 289 пм (2.89 Å)

⁶ Буквенное обозначение Ξ мы заимствовали из работы [31], но отказались от предложенной в ней формулы, которая для эндоатомов X = Hg, Cd, Yb, Sr и Ba в кластерах $\text{X}@ \text{Pb}_{12}$ дала отрицательные степени окисления –3.1, –3.5, –4.8, –6.0 и –6.3 вместо целого положительного $\Xi_X = 2$, полученного по формуле (9).

соответственно. В полой сплюснутый икосаэдр $p\text{-Bi}_2\text{Pb}_{10}$ \varnothing 270 пм. Ван-дер-ваальсов диаметр полости \varnothing меньше ее ковалентного диаметра \varnothing , и даже атому гелия тесно внутри кластера $p\text{-Bi}_2\text{Pb}_{10}$.

Более похож на фуллерены кластер $(I_h)\text{-Bi}_{20}$ (рис. 3а). Величина \varnothing 538 пм в нем на 20 пм меньше, чем в бакминстерфуллере. Каждый атом висмута обладает неподеленной электронной парой ($n_l = 1.995$) и образует три связи Bi-Bi длиной 298.7 пм. Энергия этого кластера на 1.74 эВ ниже энергии двух призматических кластеров $(D_{5h})\text{-Bi}_{10}$ (Bi-Bi 302.5 пм в 5-атомных циклах и 306.6 пм между ними), на 2.40 эВ ниже энергии пяти тетраэдрических кластеров $(T_d)\text{-Bi}_4$ (Bi-Bi 300.5 пм), а энергия двух кластеров $(T_d)\text{-Bi}_4$ на 0.07 эВ ниже энергии кубического кластера $(O_h)\text{-Bi}_8$ (Bi-Bi 306.5 пм). Ковалентный диаметр вакантной полости в высоко симметричном кластере пропорционален расстоянию M-M между соседними ядрами оболочки с коэффициентом 1.80 для $(I_h)\text{-X@M}_{20}$ и с коэффициентом 0.90 для $(I_h)\text{-X@M}_{12}$.

В метастабильном комплексе $(I_h)\text{-Kr@Bi}_{20}$ диаметр занятой криптоном полости лишь на 1 пм больше диаметра вакантной полости. Внутри кластера $(I_h)\text{-Bi}_{20}$ можно разместить не только атом благородного газа, но и 12 атомов никеля. Атомы никеля имеют нулевые степени окисления Ξ_{Ni}^7 и располагаются под центрами пятиугольных граней додекаэдра $(I_h)\text{-Bi}_{20}$. Атомы висмута располагаются над центрами треугольных граней икосаэдра $(I_h)\text{-Ni}_{12}$ (см. рис. 3б). В η^5 -связях $\text{Bi}_5\text{-Ni}$ (или η^3 -связях $\text{Ni}_3\text{-Bi}$) межъядерные расстояния $r(\text{Ni-Bi})$ равны 272 пм. Связи Bi-Bi в кластере $(I_h)\text{-Ni}_{12}\text{Bi}_{20}$ на 9 пм длиннее, чем в кластере $(I_h)\text{-Bi}_{20}$. Межъядерные расстояния $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ (283 пм) меньше расстояний Bi-Bi (308 пм) в додекаэдре Bi_{20} . Кластер $(I_h)\text{-Ni}_{12}\text{Bi}_{20}$ имеет структурное сходство с анионом $[(I_h)\text{-As@Ni}_{12}\text{As}_{20}]^{3-}$ [49].

Результаты выполненных квантово-химических расчетов свидетельствуют о возможности внедрения атома в полость, размеры которой меньше размера атома. Эндоатом раздвигает атомы оболочки, создает в кластере полость необходимого объема. Допустимая для легких благородных газов (He, Ne) метастабильная структура $(D_{5d})\text{-Ng@Bi}_2\text{Pb}_{10}$

нестабильна для аргона и более тяжелых благородных газов. Эндоатом переходного металла или лантанида, образуя химические связи со всеми атомами металлической оболочки, компенсирует энергетические затраты на деформацию окружающей его многоатомной оболочки.

Наличие центрального атома не является необходимым условием стабильности и высокой симметрии металлической оболочки. Стабильны гомолептический полой кластер $(I_h)\text{-Bi}_{20}$ и биметаллические кластеры $\text{closo-Bi}_2\text{Pb}_{10}$, $\text{closo-Bi}_2\text{Pb}_4$, $\text{closo-Sb}_2\text{Sn}_4$ и $(I_h)\text{-Ni}_{12}\text{Bi}_{20}$ без центрального эндоатома. К удивительной особенности малых кластеров $(D_{4h})\text{-Bi}_2\text{Pb}_4$, $(C_{2v})\text{-Bi}_2\text{Pb}_4$, $(D_{4h})\text{-Sb}_2\text{Sn}_4$ и $(C_{2v})\text{-Sb}_2\text{Sn}_4$ относится линейная зависимость орбиталей неподеленных электронных пар и связывающих трехцентровых орбиталей, которые характеризуются электронными заселенностями 2.00 и составляют линейно зависимый набор из 14 натуральных орбиталей, не допускающий симметричной ортогонализации.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00225).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cui L.-F., Huang X., Wang L.-M., Li J., Wang L.-S. // J. Phys. Chem. (A). 2006. Vol. 110. N 34. P. 10169. doi 10.1021/jp063617x
2. 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
3. Spiekermann A., Hoffmann S.D., Fassler T.F. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Vol. 45. N 3. P. 3459. doi 10.1002/anie.200503916
4. Kumar V., Kawazoe Y. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. N 5. P. 859. doi 10.1063/1.1447315
5. Heiles S., Johnston R.L., Schäfer R. // J. Phys. Chem. (A). 2012. Vol. 116. N 29. P. 7756. doi 10.1021/jp304321u
6. Zdzetsis A.D. // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131. N 22. P. 224310. doi 10.1063/1.3267046

⁷ Степень окисления 0 получена по формуле (9). $\Omega = \text{Ni}_{11}\text{Bi}_{20}$; $n_1 2.00, \dots, n_{148} 2.00 > n_{149} 1.993 > n_{150} 0.553$.

7. *Esenturk E.N., Fettinger J., Eichhorn B.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. N 28. P. 9178. doi 10.1021/ja061842m
8. *Esenturk E.N., Fettinger J., Lam Y.-F., Eichhorn B.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. Vol. 43. N 16. P. 2132. doi 10.1002/anie.200353287
9. *Neukermans S., Janssens E., Chen Z.F., Silverans R.E., Schleyer P.v.R., Lievens P.* // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92. N 16. P. 163401. doi 10.1103/PhysRevLett.92.163401
10. *Joshi M., Chandrasekar A., Ghanty T.K.* // Phys. Chem. Chem. Physics. 2018. Vol. 20. N 22. P. 15253. doi 10.1039/c8cp01056k
11. *Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F.A.* // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83. N 2. P. 735. doi 10.1063/1.449486
12. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. N 18. P. 3865. doi 10.1103/PhysRevLett.77.3865
13. *Adamo C., Barone V.* // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. N 13. P. 6158. doi 10.1063/1.478522
14. *Fuentealba P., Preuss H., Stoll H., Szentpaly L.V.* // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 89. N 5. P. 418. doi 10.1016/0009-2614(82)80012-2
15. *Dolg M., Stoll H., Preuss H.* // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. N 3. P. 1730. doi 10.1063/1.456066
16. *Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H.* // Theor. Chim. Acta. 1989. Vol. 75. N 3. P. 173. doi 10.1007/BF00528565
17. *Andrae D., Häussermann U., Dolg M., Stoll H., Preuss H.* // Theor. Chim. Acta. 1990. Vol. 77. N 2. P. 123. doi 10.1007/BF01114537
18. *Bergner A., Dolg M., Kuechle W., Stoll H., Preuss H.* // Mol. Phys. 1993. Vol. 80. N 6. P. 1431. doi 10.1080/00268979300103121
19. *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.
20. *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
21. *Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Клемешев В.А., Титов А.В.* // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 5. С. 791. doi 10.31857/S0044460X20050200; *Semenov S.G., Bedrina M.E., Klemeshev V.A., Titov A.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 5. P. 877. doi 10.1134/S1070363220050205
22. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1973. Т. 2. С. 131.
23. *Семенов С.Г., Макарова М.В.* // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 9. С. 1465; *Semenov S.G., Makarova M.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 9. P. 1805. doi 10.1134/S107036321109012X
24. *Polák R.* // Int. J. Quant. Chem. 1970. Vol. 4. N 3. P. 271. doi 10.1002/qua.560040305
25. *Семенов С.Г.* // ТЭХ. 1987. Т. 23. № 4. С. 450; *Semenov S.G.* // Teor. Eksp. Khim. 1988. Vol. 23. N 4. P. 422. doi 10.1007/BF00536360
26. *Семенов С.Г.* // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. 1987. Вып. 2 (№ 11). С. 97.
27. *Семенов С.Г.* // ЖСХ. 1981. Т. 22. № 5. С. 164; *Semenov S.G.* // J. Struct. Chem. 1982. Vol. 22. N 5. P. 776.
28. *Seidel S., Seppelt K.* // Science. 2000. Vol. 290. N 5489. P. 117. doi 10.1126/science.290.5489.117
29. *Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Бузин А.Э., Титов А.В.* // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 7. С. 1069. doi 10.1134/S0044460X19060126; *Semenov S.G., Bedrina M.E., Buzin A.E., Titov A.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 7. P. 1422. doi 10.1134/S1070363219070120
30. *Urnezis E., Brennessel W.W., Cramer C.J., Ellis J.E., Schleyer P.v.R.* // Science. 2002. Vol. 295. N 5556. P. 832. doi 10.1126/science.1067325
31. *Giambiagi M. de, Giambiagi M., Jorge F.E.* // Z. Naturforsch. 1984. Bd 39a. N 12. S. 1259.
32. *Вилков Л.В., Мاستрюков В.С., Садова Н.И.* Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. С. 210.
33. *Hashikawa Y., Murata M., Wakamiya A., Murata Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138. N 12. P. 4096. doi 10.1021/jacs.5b12795
34. *Баран Ю.С.* // Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. С. 12.
35. *Popov A.A., Yang S., Dunsch L.* // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. N 8. P. 5989. doi 10.1021/cr300297r
36. *Lu J., Zhang X., Zhao X., Nagase S., Kobayashi K.* // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 332. N 3–4. P. 219. doi 10.1016/S0009-2614(00)01274-4

37. Suzuki S., Kushida M., Atamiya S., Okada S., Nakao K. // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 327. N 5-6. P. 291. doi 10.1016/S0009-2614(00)00887-3
38. Javan M.B., Tajabor N., Behdani M., Rokn-Abadi M.R. // Physica (B). 2010. Vol. 405. N 24. P. 4937. doi 10.1016/j.physb.2010.09.035
39. Gao X., Sun B., Zhao Y., Chen B.-Z., Gao X. // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. N 20. P. 9561. doi 10.1039/c4dt03766a
40. Семенов С.Г., Макарова М.В. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 648; Semenov S.G., Makarova M.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 4. P. 889. doi 10.1134/S1070363215040210
41. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Макарова М.В., Титов А.В. // ЖСХ. 2017. Т. 58. N 3. С. 475. doi 10.15372/JSC20170304; Semenov S.G., Bedrina M.E., Makarova M.V., Titov A.V. // J. Struct. Chem. 2017. Vol. 58. N 3. P. 447. doi 10.1134/S0022476617030040
42. Семенов С.Г., Макарова М.В. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 648; Semenov S.G., Makarova M.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 4. P. 889. doi 10.1134/S1070363215040210
43. Захарова А.В., Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Титов А.В. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 2. С. 320. doi 10.31857/S0044460X20020201; Zakharova A.V., Semenov S.G., Bedrina M.E., Titov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 2. P. 287. doi 10.1134/S1070363220020206
44. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Титов А.В. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 4. С. 613. doi 10.31857/S0044460X20040174; Semenov S.G., Bedrina M.E., Titov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 4. P. 667. doi 10.1134/S1070363220040172
45. Weidinger A., Weiblinger M., Pietzak B., Almada Murphy T. // Appl. Phys. (A). 1998. Vol. 66. N 3. P. 287. doi 10.1007/s003390050668
46. Ito S., Takeda A., Miyazaki T., Yokoyama Y., Saunders M., Cross R.J., Takagi H., Berthet P., Dragoe N. // J. Phys. Chem. (B). 2004. Vol. 108. N 10. P. 3191. doi 10.1021/jp037108w
47. Estrada-Salas R.E., Valladares A.A. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 2008. Vol. 869. N 1-3. P. 1. doi 10.1016/j.theochem.2008.08.017
48. Семенов С.Г., Макарова М.В. // Оптика и спектр. 2015. Т. 118. № 1. С. 50; Semenov S.G., Makarova M.V. // Opt. Spectrosc. 2015. Vol. 118. N 1. P. 46. doi 10.1134/S0030400X1501021X
49. Moses M.J., Fettinger J.C., Eichhorn B.W. // Science. 2003. Vol. 300. N 5620. P. 778. doi 10.1126/science.1082342

Quantum Chemical Study of $X@Bi_kPb_m$, $Bi_kPb_m \cdot X$, $X@Sb_kSn_m$, and $Sb_kSn_m \cdot X$ Clusters

S. G. Semenov^a, M. E. Bedrina^{b,*}, V. A. Klemeshev^b, and A. V. Titov^a

^a B.P. Konstantinov Petersburg Institute of Nuclear Physics, National Research Center "Kurchatov Institute", Gatchina, 188300 Russia

^b St. Petersburg State University, Saint Petersburg, 199034 Russia

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

Received November 4, 2020; revised November 22, 2020; accepted December 1, 2020

(I_h) -(Cd, Hg, Yb)@ (Pb_{12}, Sn_{12}) , (C_{5v}) -(Ag, Au)@ $BiPb_{11}$, (C_{5v}) -Ag@ $SbSn_{11}$, (D_{5d}) -(Ni, Pd, Pt)@ Bi_2Pb_{10} , (D_{5d}) -Pd@ Sb_2Sn_{10} , (C_{3v}) -(Pb₁₂, Sn₁₂)·(Pb, Sr, Ba), *closo*- Bi_2Pb_{10} , *closo*- Bi_2Pb_4 , *closo*- Sb_2Sn_4 , (I_h) - Bi_{20} , (I_h) -Kr@ Bi_{20} and (I_h) - $Ni_{12}Bi_{20}$. Structures (I_h) -(Pb, Sr)@ (Pb_{12}, Sn_{12}) , (I_h) -Ba@ Pb_{12} , (D_{5d}) -(He, Ne)@ Bi_2Pb_{10} , (C_{3v}) -(Pb₁₂, Sn₁₂)·Yb, (C_{5v}) -(Pb₁₂, Sn₁₂)·Hg, (C_s) - $BiPb_{11}$ ·(Ag, Au), (C_s) - $SbSn_{11}$ ·Ag, (C_s) -*p*- Bi_2Pb_{10} ·(Ni, Pd, Pt), and (C_s) -*p*- Sb_2Sn_{10} ·Pd clusters are metastable; (I_h) -Ba@ Sn_{12} and (D_{5d}) -(Ar, Kr, Rn)@ Bi_2Pb_{10} structures are not stable. In the (I_h) - $Ni_{12}Bi_{20}$ cluster, nickel atoms form η^5 -bonds with the faces of the Bi_{20} dodecahedron. In isomers (D_{4h}) - and (C_{2v}) -(Bi, Sb)₂(Pb, Sn)₄, 6 orbitals of lone electron pairs and 8 bonding three-center orbitals with populations of 2.00 make up a linearly dependent set of 14 natural orbitals. The oxidation state Ξ_X is associated with the populations of orthogonal orbitals located outside the X atom.

Keywords: cluster, structure, stability, isomerism, oxidation state, linearly dependent orbitals