

УДК 546.28

АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ПРАВИЛА РОСТА МОНОАНИОННЫХ КРЕМНИЙ-ТАНТАЛОВЫХ КЛАСТЕРОВ TaSi_n^- ($n = 12–17$)

© 2023 г. Н. А. Борщ^{1, *}, Н. С. Переславцева¹, С. И. Курганский²¹Воронежский государственный технический университет, ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006 Россия²Воронежский 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 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 варьируемыми 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 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 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. 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 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 B3PW91/6-311 + $g(2d)$ -TZP. В табл. 1 при-

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

TaSi₁₄[−]. Для кластера TaSi_{12}^- получено четыре наиболее стабильных изомера. Изомеры 12A, 12B и 12C получаются 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 B3PW91 и PBE. При оптимизации с использованием B3LYP-функционала стартовая структура антипризмы трансформируется в призматический изомер 12D. Изомер 12A является основным по результатам всех расчетов, причем в B3PW91- и PBE-расчетах — с существенным энергетическим отрывом от остальных. В B3LYP-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 TaSi_{12}^- со структурой как 12A, так и 12D.

TaSi₁₃[−]. Кластер 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 B3PW91- и PBE-расчетов наиболее стабильны изомеры 13A, 13B и 13C. Средние энергии связи в них имеют близкие значения. B3LYP-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.

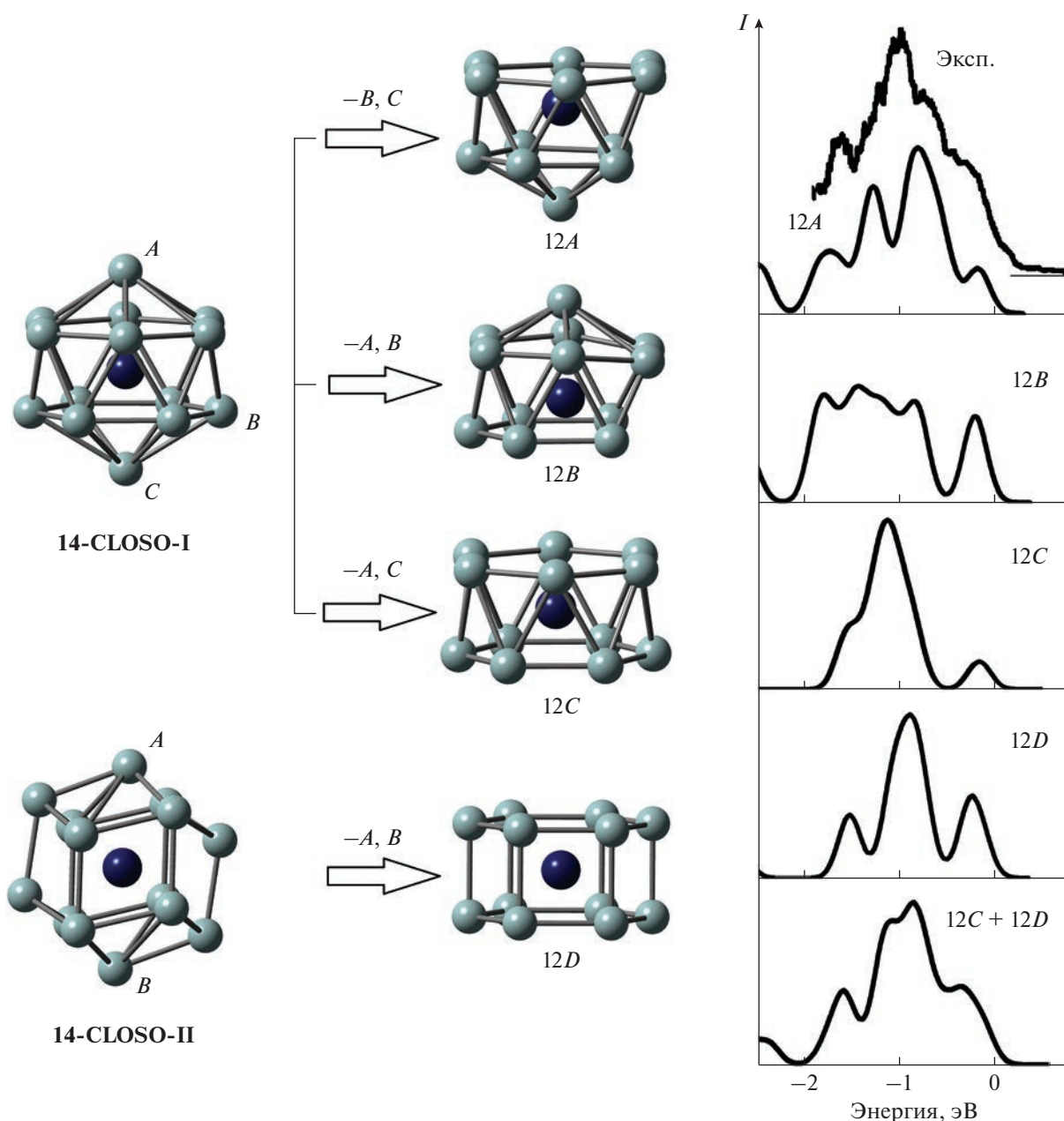


Рис. 1. Пространственные структуры и схема формирования стабильных изомеров кластера TaSi_{14}^- , сопоставление рассчитанных электронных спектров кластера с экспериментальным фотоэлектронным спектром [25]: серым цветом показаны атомы кремния, синим — атом тантала; связи Ta—Si в замкнутых структурах не показаны для упрощения рисунка.

TaSi_{14}^- . Изомеры 14A и 14B получаются удалением двух вершин из *closo*-многогранника 16-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-CLOSO-II.

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

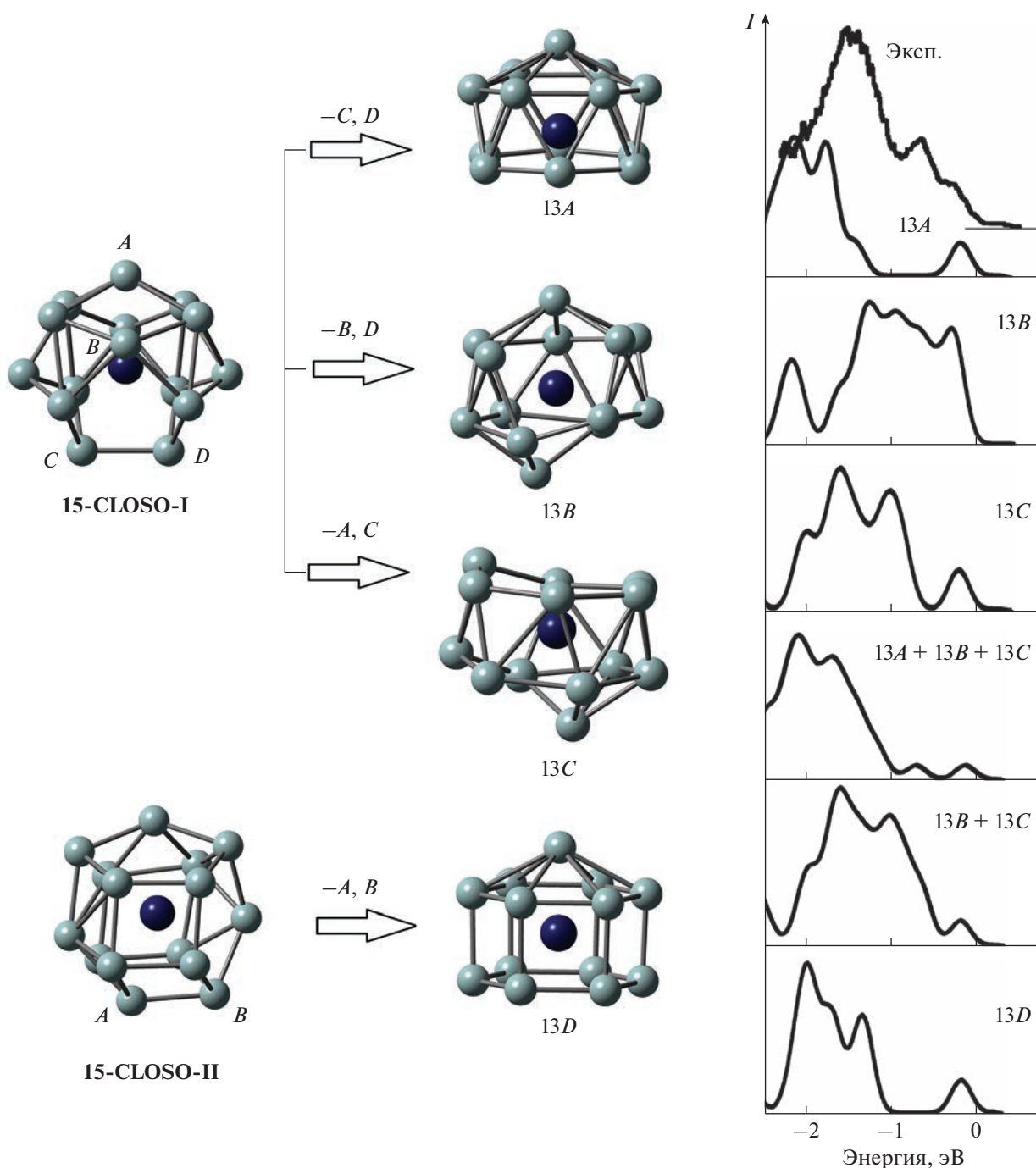


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для кластера TaSi_{13} .

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 B3LYP-расчета оказываются наименее адекватными.

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

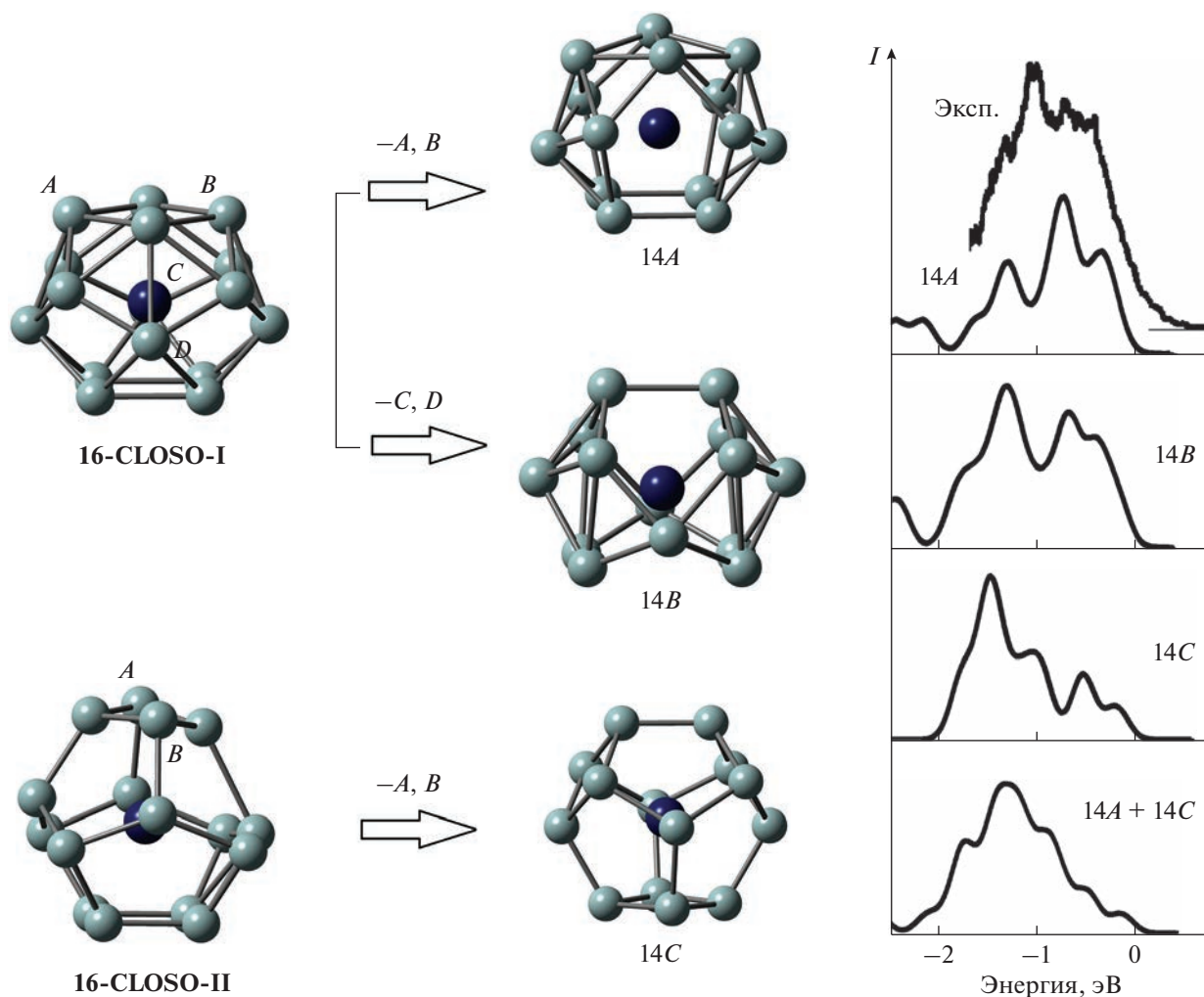


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для кластера TaSi₄⁻.

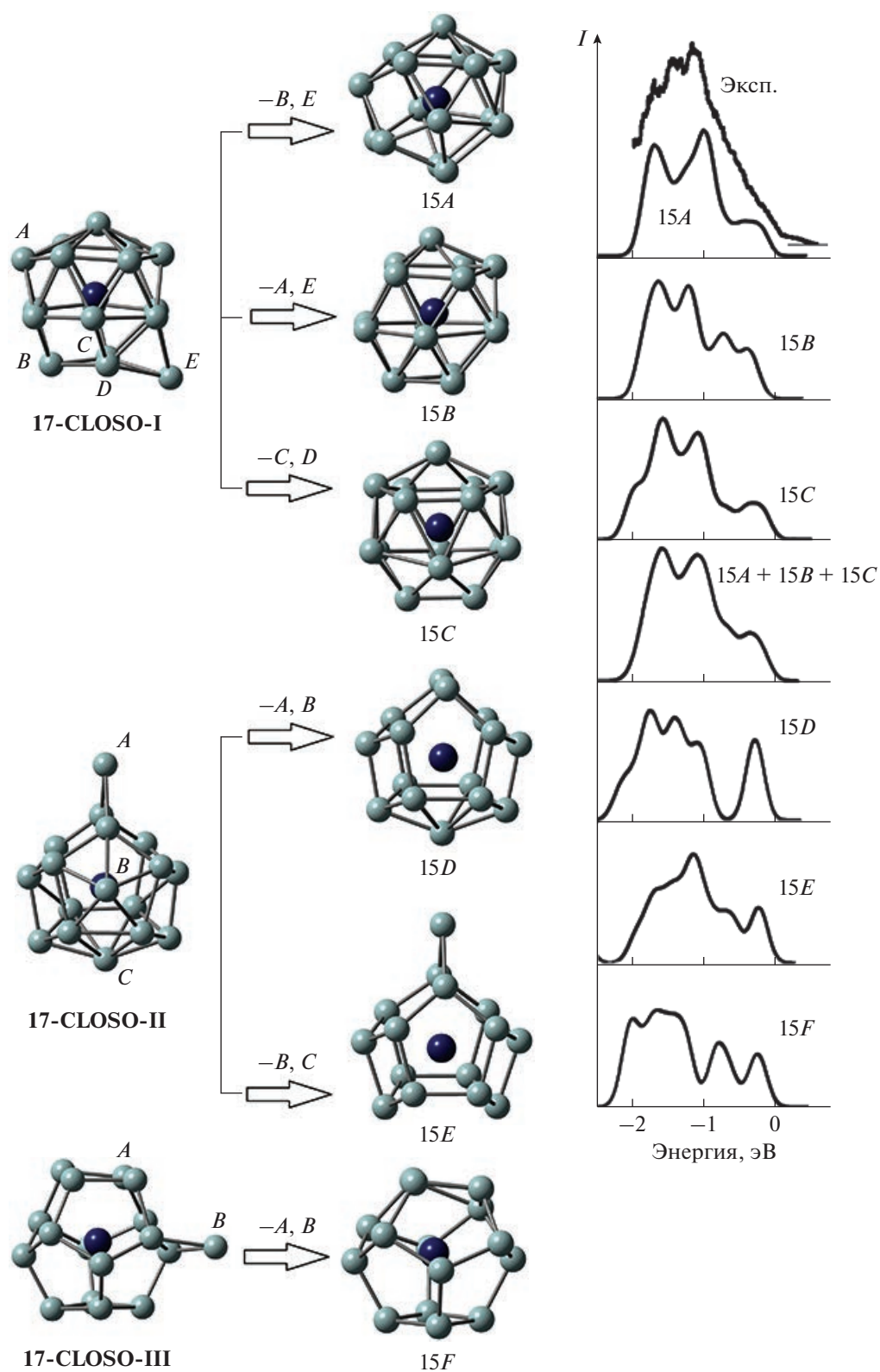
лучаются удалением двух атомов кремния из вершин *closo*-многогранника 17-CLOSO-I. Эти изомеры можно отнести к дельтаэдрическим структурам, поскольку большинство граней в многогранниках 15A, 15B и 15C являются треугольными. Большинство атомов кремния в такой структуре образует по пять связей Si–Si. Изомеры 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.

TaSi₄⁻. Изомер 16A получен добавлением дополнительного атома кремния к структуре, ана-

Рис. 4. То же, что на рис. 1, для кластера TaSi_{15}^- .

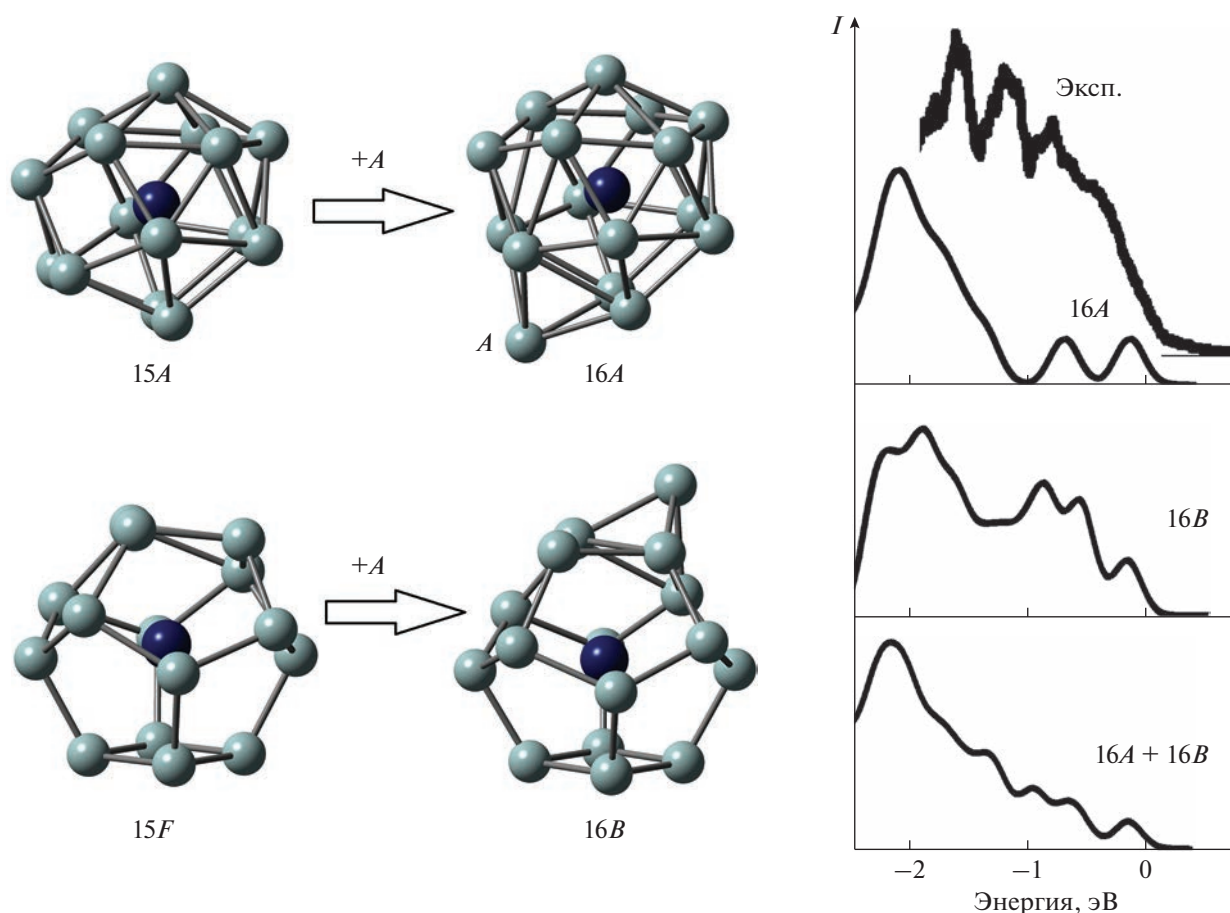


Рис. 5. То же, что на рис. 1, для кластера TaSi_{16}^- .

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 эндоструктуре одного из изомеров кластера TaSi_{15}^- .

В расчете с использованием B3LYP-функционала основным изомером является фуллереноподобный изомер $16B$, причем энергия связи в нем значительно выше, чем в изомере $16A$. По результатам PBE-расчета, напротив, основным является изомер $16A$, и его энергия связи намного выше, чем в изомере $16B$. По результатам B3PW91-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 B3PW91-функционала для оптимизационного расчета позволяет получить более адекватные результаты.

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 B3LYP-расчете основным изомером является фуллереноподобный изомер $17B$, причем с радикально большим энергетическим отрывом от изомера $17A$. В PBE-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 B3PW91-функционала показали, что средние энергии связи в изомерах $17A$ и $17B$

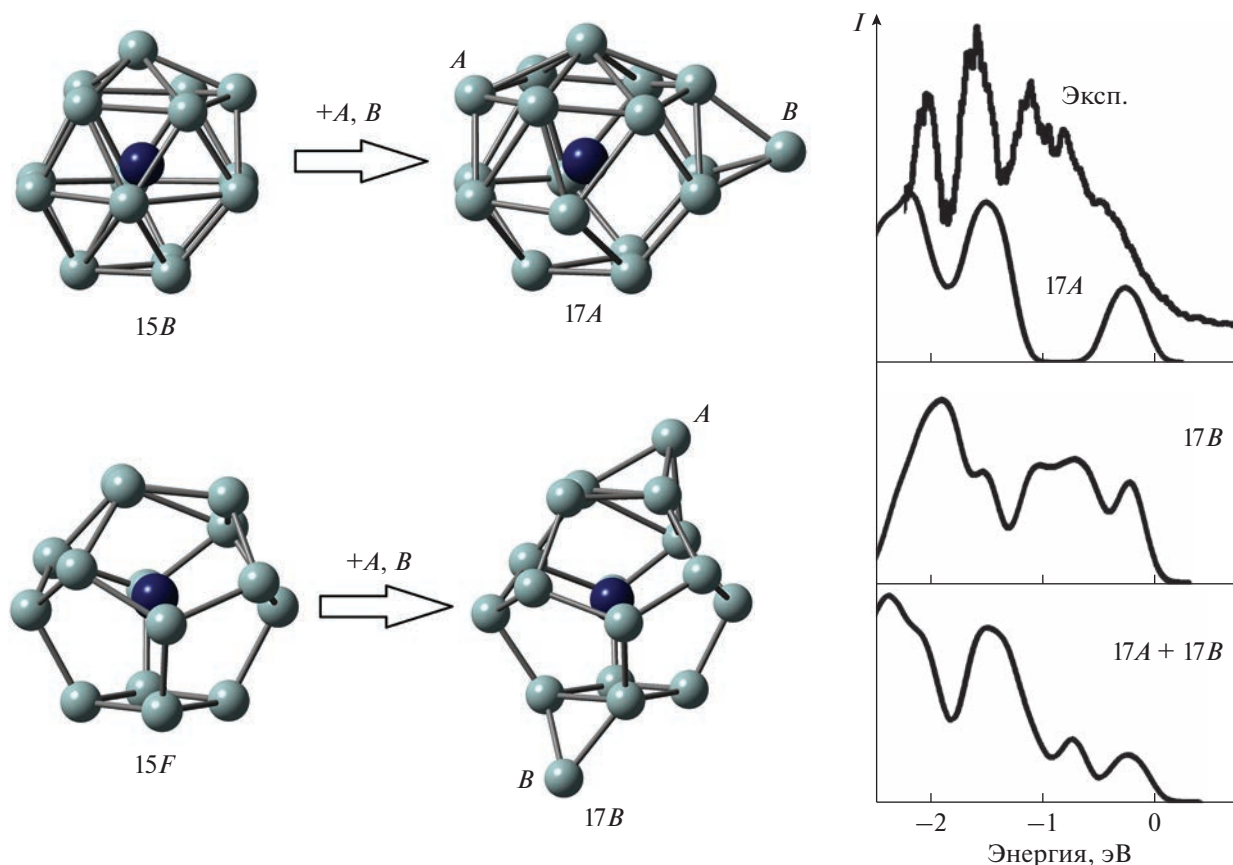


Рис. 6. То же, что на рис. 1, для кластера TaSi_{17}^- .

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	$E_{\text{св}}, \text{эВ/атом}$		
		B3LYP	B3PW91	PBE
12	<i>A</i>	0.0000	0.0000	0.0000
	<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>	0.0000	0.0000	0.0020
	<i>C</i>	0.0230	0.0058	0.0000
	<i>D</i>	0.0179	0.0253	0.0352
14	<i>A</i>	0.0000	0.0000	0.0000
	<i>B</i>	0.0398	0.0450	0.0472
	<i>C</i>	0.0155	0.0496	0.0697
15	<i>A</i>	0.0000	0.0000	0.0000
	<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	0.0000
	<i>B</i>	0.0000	0.0000	0.0236
17	<i>A</i>	0.0503	0.0026	0.0000
	<i>B</i>	0.0000	0.0000	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 TaSi_n^- ($n = 12\text{--}17$) может быть описано в рамках модификации правила Уэйда—Мингоса. Кластеры 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 TaSi_n^- ($n = 12\text{--}15$) с числом валентных электронов $4n + 6$ имеют по не-

сколько стабильных изомеров, структуры которых формируются удалением двух атомов кремния из изомеров кластеров TaSi_{n+2}^{3+} . Все наиболее стабильные изомеры этих кластеров имеют эндоэдральную структуру. Стабильные изомеры кластеров TaSi_n^- ($n = 16, 17$) получаются добавлением одного или двух дополнительных атомов кремния к стабильным изомерам кластера 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 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 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 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 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 HfSi_n^- ($n=6-20$) // *Журн. неорганической химии.* 2018. Т. 63. № 8. С. 1028–1035. <https://doi.org/10.1134/S00444537X18080032>
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., Ernzerhof 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., Gurnumoorathi 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: 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>