

ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ *эндо*-АТОМА МЫШЬЯКА И ИНДЕКСЫ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ В КЛАСТЕРАХ $[\text{As}@\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}]^{3-/0}$, As_{20} , $\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}$, $\text{As}@\text{C}_{60}$ И $\text{As}@\text{C}_{70}$

© 2023 г. С. Г. Семенов¹, М. Е. Бедрина^{2*}, В. А. Клемешев²

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

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

Поступило в редакцию 2 сентября 2022 г.

После доработки 2 сентября 2022 г.

Принято к печати 6 октября 2022 г.

Методом DFT PBE0/SDD вычислены длины и индексы связей в кластерах As_{20} , $\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}$, $[\text{As}@\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}]^{3-}$, $\text{As}@\text{C}_{60}$ и $\text{As}@\text{C}_{70}$. Степени окисления и восстановления *эндо*-атома и оболочки выражены через заселенности одноэлектронных состояний, локализованных в этих компонентах комплексов. Каждый атом As в кластерах обладает совершенно локализованной неподеленной электронной парой. *эндо*-Атом мышьяка внутри фуллеренов сохраняет электронную конфигурацию и спин основного состояния свободного атома As. Внутри оболочки $[\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}]^{6-}$ он имеет степень окисления 3+. Ковалентной связи *эндо*-атома с оболочкой в кластерах нет. Индексы связей опровергают мнение о «луковичной» структуре $[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{3-}$: атомы никеля не связаны между собой, индексы связей As–As в три раза меньше чем в As_{20} .

Ключевые слова: кластер, эндоэдральный комплекс, структура, атомный радиус, степень окисления/восстановления, индексы связей

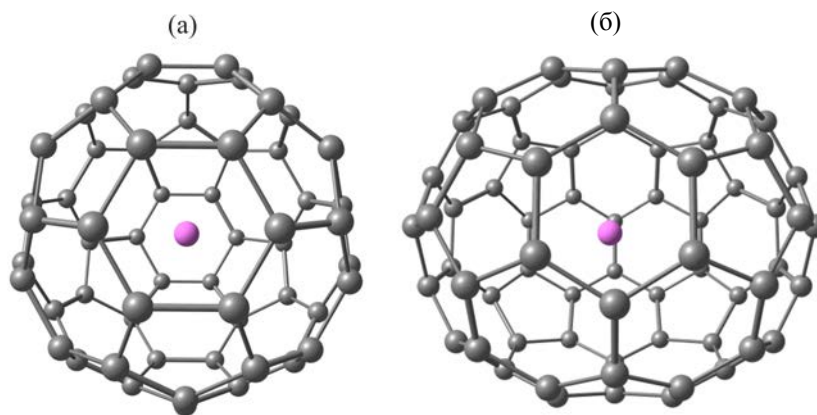
DOI: 10.31857/S0044460X23020191, EDN: QDADCY

В работе [1] изучен диамагнитный эндоэдральный комплекс $[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{3-}$, состоящий из взаимопроникающих полиэдрических кластеров As_{20} и Ni_{12} . Предложенная авторами «луковичная» формула была воспроизведена при расчетах структурных параметров и колебательных спектров комплексов $(I_h)\text{--}[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{\zeta}$ с зарядами (ζ) 0 и 3– [2, 3]. Было отмечено наличие ковалентной связи оболочечных атомов мышьяка с атомами никеля в комплексе $\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}$ [3].

Распределение электронов между тремя концентрическими фрагментами комплекса оказалось неожиданно сложной проблемой [4]. Центральному атому мышьяка в комплексе $[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{3-}$ был приписан заряд 3–; икосаэдру Ni_{12} были переданы 40 электронов – все неподеленные элек-

тронные пары от двадцати оболочечных атомов мышьяка [5].

С целью более точного и однозначного описания особенностей электронной структуры нами определены степени окисления/восстановления *эндо*-атома и индексы межатомных связей в этом необычном химическом соединении и в его свободных гипотетических компонентах (As_{20} , $\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}$) и, для сравнения, в комплексах $\text{As}@\text{C}_{60}$ и $\text{As}@\text{C}_{70}$. Проблему распределения электронов удалось решить после корректной фрагментации комплекса и квантово-химической интерпретации понятия о степени окисления/восстановления атома и многоатомного фрагмента в химическом соединении по разработанной нами методике.

Рис. 1. As@C₆₀ (а) и As@C₇₀ (б).

Структурные параметры, ИК спектры, атомные заряды q_X [6, 7], дипольные моменты μ и индексы межатомных связей I_{XA} [8, 9] вычислены квантово-химическим методом гибридного функционала электронной плотности (U)PBE0/SDD [10, 11] с применением компьютерных программ GAUSSIAN-09 [11] и VALENCY-K [12, 13].¹

Степень окисления (Ξ_X) или восстановления ($-\Xi_X$) *эндо*-атома X и степень окисления (Ξ_Ω) или восстановления ($-\Xi_\Omega$) оболочки Ω (окружающей в комплексе $[X@_\Omega]^\xi$ *эндо*-атом X с зарядом внутриатомного остова Z_X) выражены нами через заселенности локализованных одноэлектронных состояний n_i по формулам (1)–(6).

$$(\text{SPS})_{XX} C_{Xj} = S_{XX} C_{Xj} n_j, \quad (1)$$

$$(C_{Xj})^+ S_{XX} C_{Xj'} = \delta_{jj'}, \quad (2)$$

$$\Xi_X = Z_X - \sum_{j \in X} \text{Entire}(n_j + \varepsilon), \quad (3)$$

$$(\text{SPS})_{\Omega\Omega} C_{\Omega\omega} = S_{\Omega\Omega} C_{\Omega\omega} n_\omega, \quad (4)$$

$$(C_{\Omega\omega})^+ S_{\Omega\Omega} C_{\Omega\omega'} = \delta_{\omega\omega'}, \quad (5)$$

$$\Xi_\Omega = \sum_{A \in \Omega} Z_A - \sum_{\omega \in \Omega} \text{Entire}(n_\omega + \varepsilon). \quad (6)$$

Матрицу P составляют коэффициенты разложения электронной плотности ρ по произведениям атомных спинорбиталей; S – метрическая матрица;

¹ Вычисления выполнены на факультете прикладной математики – процессов управления Санкт-Петербургского государственного университета.

S_{XX} и $S_{\Omega\Omega}$ – ее блоки, соответствующие *эндо*-атому X и оболочке Ω ; δ – символ Кронекера; ε – малый параметр, численное значение которого обеспечивает сбалансированность степеней окисления/восстановления компонентов комплекса ($\Xi_X + \Xi_\Omega = \xi$). Принцип Паули ограничивает величины заселенностей n неравенством $0 \leq n \leq 1$. Пара спин-орбиталей с заселенностями 1.00, преобразующихся друг в друга при действии крамерсова оператора обращения времени, описывает состояние неподделенной электронной пары.

Внедрение атома в вакантную полость кластера во многих случаях влечет существенное изменение его электронной структуры вследствие электронного перехода и сильного электростатического и/или ковалентного взаимодействия с атомами кластера, структура которого также меняется. В других случаях кластер обладает достаточно низкой химической активностью и позволяет изолированному в полости атому сохранять высокореакционное основное состояние в конденсированной среде.

В комплексах As@C₆₀ [14, 15] и As@C₇₀ (рис. 1) мышьяк сохраняет конфигурацию и спин электронного состояния свободного атома. Его ядро располагается в центре молекулы C₆₀ на расстоянии 356 пм от каждого из шестидесяти ядер углерода. Расстояния между ядрами соседних атомов C=C 140 пм и C–C 146 пм не отличаются от расстояний в полном бакминстерфуллере. В равновесной структуре As@C₇₀ ядро As смещено отно-

сительно центра квазиэллипсоидной углеродной оболочки C_{70} на ± 11 пм, и равновесные межъядерные расстояния $As \cdots C$ варьируются в пределах от 358 до 427 пм.

Высокосимметричной структуре с ядром As в центре фуллерена (D_{5h})- C_{70} соответствует седловая точка потенциала межатомного взаимодействия², которая на 0.014 эВ выше минимумов. При учете «нулевых» колебаний энергетический барьер между минимумами становится пренебрежимо малым. Ядро As делокализовано в малой области пространства между двумя эквивалентными минимумами на оси симметрии. Зеркально-поворотные преобразования и повороты, выпадающие из точечной группы D_{5h} вследствие смещения ядра As относительно центра симметрии, в сочетании со структурными переходами из одного минимума в другой минимум переносятся в группу симметрии флуктуирующего комплекса $As@C_{70}$, дополняя ее до группы, изоморфной группе симметрии переходной структуры.

Очень слабая спиновая поляризация углеродных оболочек тремя неспаренными электронами *эндо*-атома проявляется в расчетной величине квадрата спина $\langle \hat{S}^2 \rangle = 3.7502$ а. е., которая на 0.005% больше собственного значения оператора $\hat{S}^2$ для квартетного состояния.

Для спин-орбиталей *s*-типа, описывающих неподеленную электронную пару *эндо*-атома мышьяка в комплексах $As@C_m$, и для неспаренных спин-орбиталей *p*-типа получены заселенности 1.000 и 0.999 соответственно. Заселенности спин-орбиталей, локализованных в углеродной оболочке, также близки к единице: $0.998 \leq n \leq 1.000$. При малом параметре ε , удовлетворяющем условию $0.002 < \varepsilon < 0.579$, формулы (1) – (6) дают нулевые степени окисления/восстановления *эндо*-атома As и углеродной оболочки C_m . Нижняя граница указанного интервала величин ε – допущенная погрешность в локализации (0.2%).

ИК спектры комплексов $As@C_m$ очень близки к ИК спектрам полых фуллеренов C_m . Наименьшее волновое число 95 см^{-1} для $As@C_{60}$ и наименьшие волновые числа 44, 94 и 98 см^{-1} для $As@C_{70}$ соот-

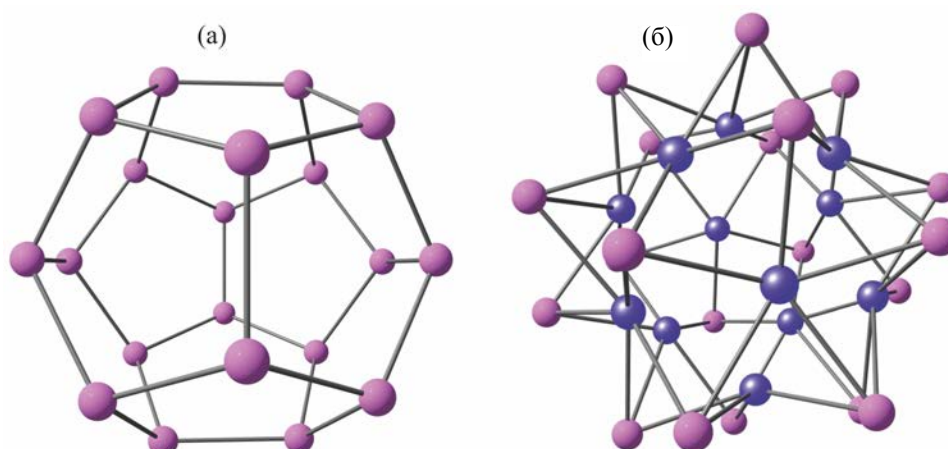
ветствуют колебаниям *эндо*-атома As. Вследствие нулевых степеней окисления ($\Xi_{As} = 0$) и малости зарядов ($|q_{As}| < 0.1$ а. е.; $\mu < 0.008$ Д) эти колебания имеют интегральную интенсивность менее 0.005 км/моль и в ИК спектрах не заметны.

Инвариантность углеродных оболочек C_{60} и C_{70} , небольшой эндотермический эффект внедрения в них атома As (0.46 и 0.17 эВ соответственно) и положение *эндо*-атома в центре или вблизи центра полости позволяют оценить ван-дер-ваальсов диаметр сжатого углеродной оболочкой, но химически не связанного атома мышьяка. Он больше ван-дер-ваальсова диаметра полости 370 пм в 60-атомной оболочке [13, 16]. Оценка длинной оси неоднородно сжатого 70-атомной оболочкой атома As (431 пм) получена нами посредством сопоставления длины полиэдра $As@C_{70}$ со смещением ядра As относительно центра полости и ван-дер-ваальсовым радиусом атома углерода. Известен ван-дер-ваальсов диаметр химически связанного бесспинового атома As: 400 пм (радиус 200 пм [17]).

В качестве ковалентного диаметра атома мышьяка можно принять равновесное расстояние между соседними ядрами 253 пм в полой оболочке ($^1A_g/I_h$)- As_{20} (рис. 2а). Сопоставление этой величины с ковалентным диаметром полости в бакминстерфуллерене $\varnothing 558$ пм [13] приводит к выводу об отсутствии в $As@C_m$ химических связей мышьяк–углерод. Расположение *эндо*-атома в центре полости бакминстерфуллерена C_{60} уравнивает силы его отталкивания от шестидесяти окружающих атомов углерода. Флуктуации *эндо*-атома относительно центра полости фуллерена C_{70} обусловлены его притяжением к наиболее удаленным друг от друга атомам углерода.

Ван-дер-ваальсов диаметр полости в As_{20} получен нами вычитанием ван-дер-ваальсова диаметра химически связанного бесспинового атома As 400 пм из наибольшего межъядерного расстояния $As \cdots As$ 708 пм. Этот диаметр, 308 пм, больше диаметра гелия 297 пм [18], близок к диаметру неона 310 пм [18] и меньше диаметра аргона 370 пм [18]. Вычитая из 708 пм длину ковалентной связи As–As 253 пм, получаем ковалентный диаметр полости $\varnothing 455$ пм. Если ковалентный диаметр *эндо*-атома X

² Седловая точка характеризуется мнимым волновым числом $\nu -i95 \text{ см}^{-1}$ в колебательном спектре комплекса и квадрупольным моментом $\Theta_{zz} -159 \text{ Д} \cdot \text{пм}$.

Рис. 2. As_{20} (а) и $\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}$ (б).

превышает величину $\emptyset$, то энергия, затраченная на растяжение 20-атомной оболочки, должна компенсироваться энергией образования связей $\text{X}-\text{As}$.

При размещении внутри оболочки As_{20} двенадцати атомов никеля каждый атом Ni располагается под центром пятиугольной грани додекаэдра As_{20} , и каждый атом As располагается над центром треугольной грани икосаэдра Ni_{12} (рис. 2б). Индексы связей I_{NiAs} 0.68 намного больше индексов I_{AsAs} 0.28 и I_{NiNi} 0.08. Непосредственных связей $\text{Ni}-\text{Ni}$ в $\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}$ нет, а индексы растянутых ковалентных связей между атомами мышьяка в три раза меньше чем в полый оболочке As_{20} . Расчетный ИК спектр гипотетического кластера $\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}$ состоит из трех полос при 99, 210 и 278 см^{-1} с интегральными интенсивностями 9.2, 1.6 и 77.2 км/моль соответственно, в то время как ИК спектр полый оболочки As_{20} состоит из единственной полосы при 170 см^{-1} с интегральной интенсивностью 10.8 км/моль .

Ковалентный диаметр полости в $\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}$ мы оценили, вычитая из наибольшего межъядерного расстояния $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ 524 пм длину связи $\text{Ni}-\text{Ni}$ в арсениде никеля [19]: $\emptyset = 524 - 252 = 272$ пм. В комплексе $[\text{As}@\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}]^{3-}$ величина $\emptyset$ уменьшается до 256 пм. Ван-дер-ваальсов радиус меньше этой величины. Полость внутри кластера $\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}$ слишком мала для аниона As^{3-} , не существующего даже в свободном состоянии. Очевидна необходимость переноса электронов от внедренного гипо-

тетического аниона As^{3-} к атомам электроноакцепторной оболочки.

Однако, величина $\Xi_{\text{X}} = -3$, полученная для $[\text{As}@\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}]^{3-}$ по формулам (1)–(3) с достаточным большим параметром ε ($0.077 < \varepsilon < 0.645$), соответствует образованию эндоэдрального комплекса из $\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}$ и As^{3-} без переноса электронов. Формулы (4)–(6) в таком интервале величин ε дают ненулевую степень восстановления оболочки ($\Xi_{\Omega} = -6$ или $\Xi_{\Omega} = -8$) и нарушение зарядового баланса: $\Xi_{\text{X}} + \Xi_{\Omega} = -9$ или -11 вместо $\xi = -3$. Предположение о трехзарядном *эндо*-анионе и нулевой степени окисления оболочки $\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}$ не согласуется и с расчетными ИК спектрами. Полоса малой интенсивности при 210 см^{-1} замещается более интенсивными полосами при 207, 209, 212 и 226 см^{-1} между двумя крайними полосами вырожденных колебаний при 98 и 274 см^{-1} , которые без существенного смещения также увеличивают свою интенсивность.

При меньших величинах параметра ε ($0.005 < \varepsilon < 0.077$) формулы (1)–(3) дают $\Xi_{\text{X}} = +3$, а формулы (4)–(6) при $0.046 \leq \varepsilon < 0.146$ дают $\Xi_{\Omega} = -6$. Баланс ($\Xi_{\text{X}} + \Xi_{\Omega} = -3$) степеней окисления *эндо*-атома ($\Xi_{\text{X}} = +3$) и восстановления оболочки ($-\Xi_{\Omega} = 6$), определяемых непротиворечивым образом по формулам (1)–(6), достигается в более узком интервале $0.046 \leq \varepsilon \leq 0.077$. Степень окисления *эндо*-атома $\Xi_{\text{X}} = +3$ немного меньше малли-

Таблица 1. Равновесные структурные параметры и индексы связей

Атомы	As ₂₀	Ni ₁₂ As ₂₀	As@Ni ₁₂ As ₂₀	[As@Ni ₁₂ As ₂₀] ³⁻
Межъядерные расстояния в оболочке и расстояния ядер от центра, пм				
Ni–Ni	–	276	269	267
As–As	253	277	277	277 (275.2±2.5 [1])
Ni–As	–	240	241	242 (239.6±0.8 [1])
Ni	–	262	256	254 (255.8±1.2 [1])
As	354	388	388	388
Индексы химических связей				
Ni–Ni	–	0.08	0.07	0.08
As–As	0.81	0.28	0.30	0.32
Ni–As	–	0.68	0.70	0.74

кеновского заряда $q_X + 3.2$ а. е. Перенос электронов в оболочку сопровождается увеличением интегральных интенсивностей всех полос ИК спектра.

Дезионизация свободного кластера $As^{3+}@[Ni_{12}As_{20}]^{6-} \rightarrow As^{3+}@[Ni_{12}As_{20}]^{3-}$ повышает его энергию на 2.48 эВ.³ Три электрона отрываются от оболочки $[Ni_{12}As_{20}]^{6-}$, окружающей As^{3+} , и возникающая в ней спиновая заселенность распределяется между атомами As ($20 \cdot 0.063$ а. е.) и Ni ($12 \cdot 0.136$ а. е.) в $[Ni_{12}As_{20}]^{3-}$. Состояние *эндо*-атома мышьяка характеризуется спиновой заселенностью 0.11 а. е., малликеновским зарядом $q_X = +3.0$ а. е. и степенью окисления $\Xi_X = +3$ ($0.039 \leq \varepsilon \leq 0.050$). Квадрат спина комплекса $\langle \hat{S}^2 \rangle = 3.765$ а. е. на 0.4% больше собственного значения оператора $\hat{S}^2$ в квартетном состоянии.

Структурные параметры и индексы межатомных связей в 32-атомных гетеролептических оболочках, окружающих вакантную полость и центральный атом мышьяка, различаются незначительно (табл. 1). Индексы связей I_{NiAs} и I_{AsAs} в комплексе $As^{3+}@[Ni_{12}As_{20}]^{6-}$ увеличены до 0.74 и

0.32 соответственно. Индексы I_{NiNi} сохраняют малую величину 0.08, не совместимую с предположением о существовании в полости кластера $[As_{20}]^{\xi}$ меньшего кластера $[As@Ni_{12}]^{(\xi+3)-}$. Пренебрежимо малые индексы связей *эндо*-атома мышьяка, в сумме составляющие 0.01, являются основанием для формальной фрагментации комплекса.

Уменьшение индексов связей I_{NiAs} , I_{AsAs} и I_{NiNi} (на 5%, 9% и 12% соответственно) при дезионизации свидетельствует об ослаблении всех химических связей в электронейтральном комплексе.

Таким образом, комплексы $[As@Ni_{12}As_{20}]^{3-}$ и $As@Ni_{12}As_{20}$ нельзя называть «луковичными». Общепринятые трехкомпонентные формулы $[As@Ni_{12}@As_{20}]^{3-}$ и $As@Ni_{12}@As_{20}$ так же некорректны, как, например, для гексаметил-λ⁶-теллана $Te(CH_3)_6$ некорректна формула $Te@C_6@H_{18}$. Атомы Ni непосредственно не связаны между собой, а индексы связей $As \cdots As$ почти в три раза меньше чем в полой гомолептической оболочке As_{20} . Характерное для любой гетеролептической оболочки различие расстояний от центра до оболочечных ядер, в $[As@Ni_{12}As_{20}]^{3-}$ меньше чем в гексаниобатном или гексатанталатном анионе и в гомолептической оболочке комплекса $As@C_{70}$.

Пренебрежимо малые индексы связей *эндо*-атома (в сумме 0.0), свидетельствуют об отсутствии ковалентного взаимодействия с оболочечными атомами и применимости формулы $[As@Ni_{12}As_{20}]^{\xi}$ без разделения заряда ξ между компонентами или формул $As^{3+}@[Ni_{12}As_{20}]^{6-}$ и $As^{3+}@[Ni_{12}As_{20}]^{3-}$, в которых даны заряды компонентов.

³ В этилендиаминах с диэлектрической проницаемостью 13.5 [4] эффект намного больше. По Борну [20] с радиусом $R_{vdw} = 388 + 200 = 588$ пм мы получили энергию сольватации трехзарядного аниона -10.20 эВ. Многоферная модель (PCM [11, 21, 22]) дала -10.15 эВ с сокращением расстояния между центром и ядрами As на 0.5 пм, но с сохранением электронной структуры. Заданный нами радиус центральной сферы $R = 380$ пм препятствует внедрению растворителя (диэлектрического континуума) внутрь комплекса и соответствует условию $d^k V(R)/dR^k = 0$ ($k = 1, \dots, \infty$), где $V(R)$ – объем полости в растворителе или любая расчетная характеристика [23].

Заселенности локализованных одноэлектронных состояний во всех исследованных нами кластерах равны 1.00. Все атомы мышьяка обладают совершенно локализованной неподеленной электронной парой. Двадцать атомов мышьяка, входящих в гетеролитическую оболочку, не отдают свои электронные пары и не делятся ими с атомами никеля.

Ван-дер-ваальсов диаметр сжатого углеродной оболочкой, но химически не связанного с ней атома мышьяка в квартетном спиновом состоянии отличается от эмпирического ван-дер-ваальсова диаметра химически связанного бесспинового атома As не более чем на 30 пм.

Предлагаемая нами интерпретация широко пространственного в общей химии понятия о степени окисления позволяет однозначно определять заряды атомов X и многоатомных фрагментов Ω в молекулярном ионе или электрически неоднородном химическом соединении $X\Omega$ при любом спине без заданного параметра точности локализации одноэлектронных состояний. Интервал значений этого параметра вычисляется вместе со степенью окисления и другими характеристиками электронной структуры. В предыдущем нашем исследовании эндоэдральных комплексов с гетеролептическими оболочками [13] необходимости в таком усовершенствовании теории не было.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бедрина Марина Евгеньевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9731-4134>

Клемешев Владимир Алексеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8531-070X>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moses M.J., Fetting J.C., Eichhorn B.W.* // Science. 2003. Vol. 300. N 5620. P. 778. doi 10.1126/science.1082342
2. *Liu H.-T., Li J.-M.* // Chin. Phys. 2005. Vol. 14. N 10. P. 1974. doi 10.1088/1009-1963/14/10/010
3. *Baruah T., Zope R.R., Richardson S.L., Pederson M.R.* // Phys. Rev. (B). 2003. Vol. 68. N 24. P. 241404. doi 10.1103/PhysRevB.68.241404
4. *MacLeod Carey D., Morales-Verdejo C., Munoz-Castro A.* // Chem. Phys. Lett. 2015. Vol. 638. P. 99. doi 10.1016/j.cplett.2015.08.039
5. *King R.B., Zhao J.* // Chem. Commun. 2006. N 40. P. 4204. doi 10.1039/B607895H
6. *McWeeny R.* // J. Chem. Phys. 1951. Vol. 19. N 12. P. 1614. doi 10.1063/1.1748146
7. *Mulliken R.S.* // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23. N 10. P. 1833. doi 10.1063/1.1740588
8. *Giambiagi M., Giambiagi M., Grempele D.R., Heymann C.D.* // J. Chim. Phys. 1975. Vol. 72. N 1. P. 15. doi 10.1051/jcp/1975720015
9. *Giambiagi M. de, Giambiagi M., Jorge F.E.* // Z. Naturforsch. 1984. Vol. 39a. N 12. P. 1259.
10. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. N 18. P. 3865. doi 10.1103/PhysRevLett.77.3865
11. *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. C.01. Wallingford CT, Gaussian, Inc., 2013.
12. *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
13. *Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Клемешев В.А., Титов А.В.* // ЖОХ 2021. Т. 91. Вып. 2. С. 290. doi 10.31857/S0044460X2102013X; *Semenov S.G., Bedrina M.E., Klemeshev V.A., Titov A.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. P. 241. doi 10.1134/S1070363221020134

14. *BelBruno J.J.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostruct. 2002. Vol. 10. N 1. P. 23. doi 10.1081/FST-120002927
15. *Tsetseris L.* // J. Phys. Chem. (C). 2011. Vol. 115. P. 3528. doi 10.1021/jp108277v
16. *Hashikawa Y., Murata M., Wakamiya A., Murata Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138. N 12. P. 4096. doi 10.1021/jacs.5b12795
17. *Вилков Л.В., Матрюков В.С., Садова Н.И.* Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. С. 210.
18. *Бараш Ю.С.* Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. С. 12.
19. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 2. С. 501.
20. *Born M.* // Z. Phys. 1920. Bd 1. S. 45. doi 10.1007/BF01881023
21. *Tomasi J., Persico M.* // Chem. Rev. 1994. Vol. 94. N 7. P. 2027. doi 10.1021/cr00031a013
22. *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. N 8. P. 2999. doi 10.1021/cr9904009
23. *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

Electronic State of Arsenic *endo*-Atom and Indices of Interatomic Bonds in $[\text{As}@\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}]^{3-/0}$, As_{20} , $\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}$, $\text{As}@\text{C}_{60}$, and $\text{As}@\text{C}_{70}$ Clusters

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

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

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

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

Received September 2, 2022; revised September 2, 2022; accepted October 6, 2022

The DFT PBE0/SDD method was used to calculate bond lengths and bond indices in As_{20} , $\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}$, $[\text{As}@\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}]^{3-}$, $\text{As}@\text{C}_{60}$ and $\text{As}@\text{C}_{70}$ clusters. The degrees of oxidation and reduction of the *endo*-atom and the shell are expressed in terms of the populations of one-electron states localized in these components of the complexes. Each As atom in clusters has a entirely localized lone electron pair. The arsenic atom inside fullerenes retains the electronic configuration and spin of the ground state of the free As atom. Inside the $[\text{Ni}_{12}\text{As}_{20}]^{6-}$ shell, it has an oxidation state of 3+. There is no covalent bond between the *endo*-atom and the shell in clusters. The bond indices refute the opinion about the “onion” structure of $[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{3-}$: the nickel atoms are not bonded to each other, the As-As bond indices are three times lower than in As_{20} .

Keywords: cluster, endohedral complex, structure, atomic radius, oxidation/reduction number, bond indices