

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54.022;546.59

ЗАВИСИМОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА  
ОТ СТРУКТУРЫ И ДОПИРОВАНИЯ *5d*-ЭЛЕМЕНТАМИ

© 2019 г. В. Г. Яржемский<sup>1</sup>, Ю. А. Дьяков<sup>2</sup>, А. Д. Изотов<sup>1</sup>, В. О. Изотова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Genomics Research Center, Academia Sinica, 128 Academia Road, Sect. 2, Taipei 115, Taiwan

Поступила в редакцию 08.04.2019 г.

После доработки 15.04.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Методами квантовой химии исследовано взаимодействие тиоловой терминальной группы с кластерами золота и интерметаллическими кластерами Au<sub>12</sub>M. Установлено, что энергия присоединения группы SH минимальна для известных наиболее стабильных кластеров, которые не меняют структуру при присоединении группы SH. Наибольшая энергия присоединения тиоловой терминальной группы сопровождается изменениями структуры исходного кластера.

*Ключевые слова:* кластеры золота, *5d*-элементы, тиоловая группа, длины связей, квантовая химия

DOI: 10.1134/S0044457X19100180

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы и кластеры золота обладают широким спектром функциональных свойств, таких как каталитическая активность [1], люминесценция [2], способность к формированию самоорганизующихся слоев с тиоловой терминальной группой [3]. Благодаря уникальным химическим свойствам кластеры золота находят применение в наномедицине и нанотехнологиях [4]. Химические свойства кластеров золота определяются как структурой кластеров, так и взаимодействием атомов золота с лигандами [5] и между лигандами [6]. Особенности взаимодействия в кластерах золота обусловлены релятивистскими эффектами, которые сдвигают уровень *5d*<sub>5/2</sub> в сторону меньших энергий связи [7], вследствие чего в металлическом золоте *d*-орбитали частично находятся на уровне Ферми, что было установлено методом фотоэлектронной спектроскопии [8] и теоретически получено для золотых кластеров [9]. Согласно теоретическим расчетам, наиболее стабильные кластеры Au<sub>*n*</sub> (*n* < 13) в основном имеют плоскую или близкую к плоской структуру [10–13]. Плоская структура таких кластеров была подтверждена сравнением теоретических и экспериментальных частот колебаний [14]. Переход от плоских структур к объемным клеточным кластерам происходит при *n* = 13–16 [15, 16].

Кластеры Au<sub>16–18,20</sub> были получены экспериментально, а их полая клеточная структура была установлена теоретически [17, 18]. Ароматическое электронное строение получено теоретиче-

ски для симметричных клеточных структур Au<sub>18</sub>, Au<sub>20</sub>, Au<sub>32</sub>, Au<sub>42</sub>, Au<sub>50</sub> и Au<sub>72</sub> [19] и предложена формула  $k = 2N^2$  (*N* = 3, 4, 5 и 6) для числа атомов в подобных кластерах. Икосаэдрическая структура кластера Au<sub>32</sub> подтверждена экспериментальными данными и теоретическими расчетами [20]. Релятивистским методом функционала электронной плотности установлено, что среди кластеров Au<sub>33–42</sub> наименьшую энергию имеют низкосимметричные структуры с симметричным тетраэдрическим четырехатомным ядром [21]. Структуры золотых кластеров состоят из элементарных блоков Au<sub>3</sub> и Au<sub>4</sub>, и имеются три основных типа координации отдельных атомов [22].

Экспериментально полученные структуры кластеров Au<sub>*n*</sub>L<sub>*x*</sub>, где L – акцепторный лиганд, имеют симметричное ядро, окруженное менее симметричной оболочкой, непосредственно взаимодействующей с лигандами [23–25]. Кластер Au<sub>102</sub>L<sub>44</sub> состоит из центрального ядра Au<sub>49</sub>, двух аксиальных групп Au<sub>20</sub> и одной экваториальной группы Au<sub>13</sub> [23]. Ядро Au<sub>15</sub> кластера Au<sub>23</sub>L<sub>6</sub> представляет собой центрированный кубоктаэдр с двумя атомами на противоположных гранях [24]. Кластер Au<sub>68</sub>L<sub>32</sub> [25] состоит из центрированного кубоктаэдра, окруженного оболочкой Au<sub>24</sub>. Строение кластера Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> можно представить как центрированный икосаэдр Au<sub>13</sub>, окруженный двенадцатью атомами Au, расположенными шестью парами по трем взаимно перпендикулярным осям второго порядка икосаэдра [26]. Объемный кластер Au<sub>25</sub> был также синтезирован с другими ли-

гандами [27]. Недавние расчеты показали, что наиболее стабильный кластер  $Au_{17}^+$  состоит из кубического ядра  $Au_{13}$ , окруженного тетраэдрической оболочкой  $Au_4$  [28]. Таким образом, в отличие от нейтральных кластеров золота как теоретические, так и экспериментальные результаты показывают, что наиболее устойчивые кластеры золота с положительным зарядом имеют симметричное объемное ядро [23–28].

Икосаэдрические кластеры  $WAu_{12}$  и  $MoAu_{12}$  с заполненной 18-электронной оболочкой  $a_{1g}^2 t_{1u}^6 h_g^{10}$  теоретически предсказаны и идентифицированы экспериментально [29, 30]. При замене центрального атома W на Ta или Re число электронов в кластере меняется и структура икосаэдра искажается. Это 18-электронное правило было распространено на кластеры с зарядом  $-1$  ( $M = V, Nb$  и  $Ta$ ) [31],  $+2$  и  $-2$  [32, 33]. 18-Электронная конфигурация может быть достигнута также присоединением одного или двух атомов галогена к кластерам  $ReAu_{12}$  и  $OsAu_{12}$  и атомов водорода к кластерам  $HfAu_{12}$  и  $TaAu_{12}$  [34]. Таким образом, изменение химических свойств в ряду  $MAu_{12}$  ( $M = Hf, Ta, W, Re, Os$ ) подобно изменениям химических свойств атомов вблизи Ar. У кластеров с числом электронов  $< 18$  больше энергия присоединения водорода, т.е. они подобны галогенам, а у кластеров с числом электронов  $> 18$  больше энергия присоединения галогена, т.е. они подобны щелочным металлам. Для объемных кластеров золота были установлены магические числа  $n = 18, 34, 58, 92, 138$ , соответствующие наиболее стабильным кластерам, причем химические свойства кластеров с числом электронов меньше магического подобны галогенам, а химические свойства кластеров с числом электронов больше магического подобны щелочным металлам [35]. Было установлено также, что присоединение нескольких атомов Pt к кластеру  $WAu_{12}$  приводит к еще большей стабилизации и расщеплению энергий орбиталей [36].

Поскольку большинство функциональных групп, присоединяемых к кластерам золота, имеет тиоловую терминальную группу [3], наибольший интерес представляет исследование возможности модификации энергии присоединения этой группы к кластерам золота. В настоящей работе теоретически изучена зависимость энергии присоединения тиоловой терминальной группы от структуры кластеров золота, а также возможность изменения этой энергии путем допирования кластера  $Au_n$   $5d$ -элементами.

## МЕТОД РАСЧЕТА

Квантово-химические расчеты проводили по программе Gaussian 09 [37] с использованием функ-

ционала  $b3lyp$  и базиса  $lan2dz$  для всех атомов, кроме S, для которого использовали базис  $6-31G(d)$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе мы исследовали присоединение лигандов SH к некоторым из известных стабильных кластеров золота и к кластерам, состоящим из  $5d$ -элемента, окруженного 12 атомами Au. На рис. 1–5 приведены стабильные, по данным расчетов, кластеры  $MAu_{12}$  и  $MAu_{12}(SH)_n$  ( $M = Hf, Ta, W, Re, Os$ ). Критерием стабильности служило отсутствие мнимых частот колебаний. 18-Электронный кластер  $WAu_{12}$  имеет структуру икосаэдра (рис. 3а), в то время как кластеры  $Au_{12}Hf$ ,  $Au_{12}Ta$ ,  $Au_{12}Re$  и  $Au_{12}Os$  с числом валентных электронов, отличным от 18, имеют структуру искаженного кубооктаэдра (рис. 1а, 2а, 4а и 5а), в котором длины четырех связей в экваториальной плоскости больше длин восьми связей, направленных к верхней и нижней граням. На рис. 1б, 2б, 3б, 4б, 4в и 5б, 5в приведены те же кластеры с одной или двумя группами SH. Изменения структуры после присоединения группы SH существенны во всех случаях, кроме  $WAu_{12}$ . Присоединение одной группы SH к кластеру  $ReAu_{12}$  и двух групп SH к кластеру  $OsAu_{12}$  уменьшает эффективное число электронов на центральном кластере и приближает его к 18. Из рис. 4 и 5 видно, что присоединение SH меняет структуру кластеров  $ReAu_{12}$  и  $OsAu_{12}$  и приближает ее к икосаэдрической. В отличие от кластеров с положительным зарядом [32, 33], имеющих точные 18-электронные конфигурации, кластеры с лигандами не являются идеально симметричными, тем не менее статистическая обработка длин связей, представленных в табл. 1, показывает, что стандартное отклонение от средней длины связи уменьшается на порядок в кластерах с квази-18-электронным ядром по сравнению с кластерами с таким же центральным атомом, но с числом электронов, отличным от 18. Из табл. 1 также видно, что средняя длина связи между центральным атомом и атомами золота, не взаимодействующими с лигандами, уменьшается в квази-18-электронных кластерах с лигандами по сравнению с кластерами  $MAu_{12}$ .

Расчеты показали, что этот эффект не зависит от количества связей, которые образует атом S с атомами Au. Энергия присоединения SH также не зависит от числа связей, которые образует атом S с кластером (табл. 2). Экспериментальное значение длины связи Au–S (2.3 Å) [25] близко к теоретическому значению длины связи S с одним атомом Au (табл. 1). Результаты для 18-электронного кластера  $WAu_{12}$  также согласуются с правилом 18-электронов: кластер является идеальным икосаэдром, но кластер  $WAu_{12}(SH)_2$  немного искажен (рис. 3, табл. 2).

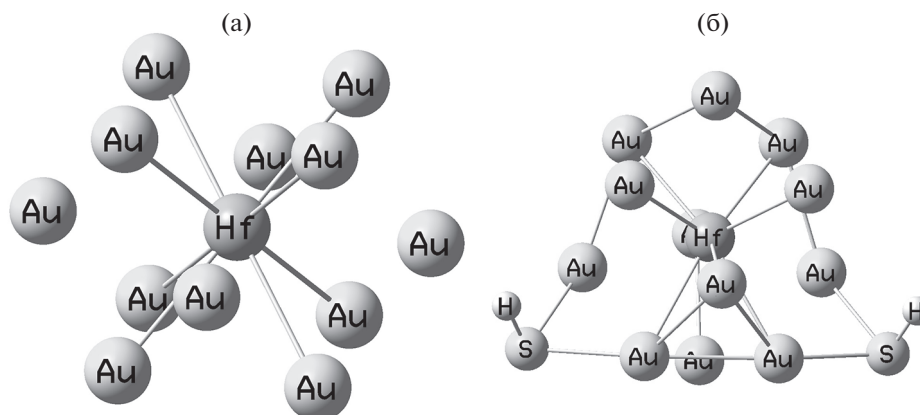


Рис. 1. Кластеры HfAu<sub>12</sub> (показаны 8 самых коротких связей Au–Hf) (а) и HfAu<sub>12</sub>(SH)<sub>2</sub> (б).

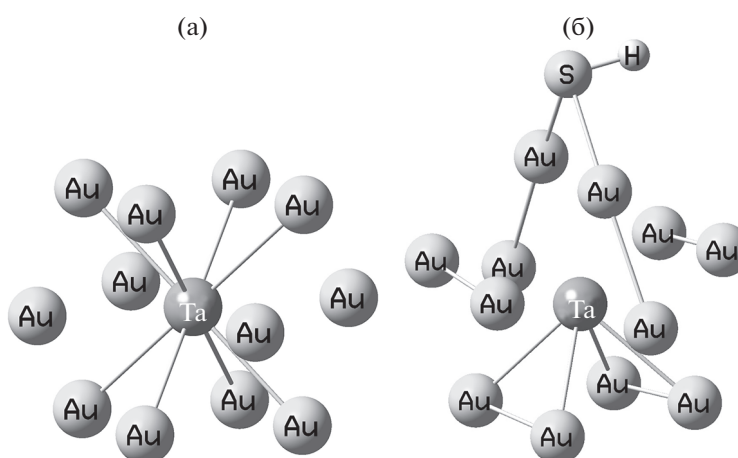


Рис. 2. Кластеры TaAu<sub>12</sub> (показаны 8 самых коротких связей Au–Ta) (а) и TaAu<sub>12</sub>SH (б).

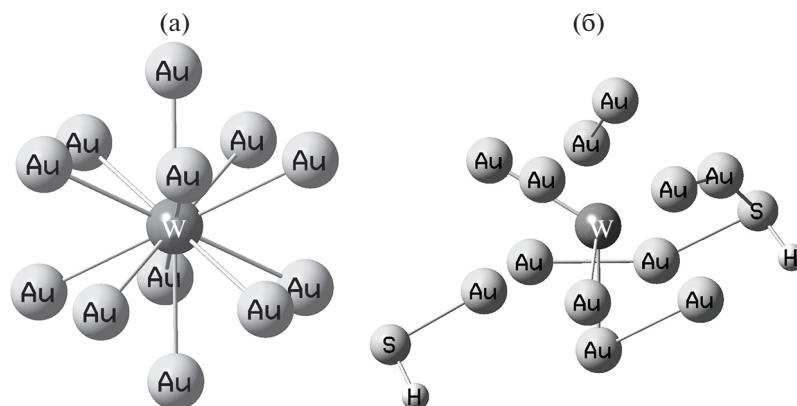
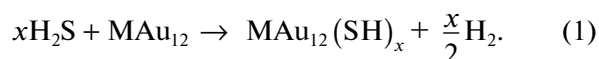
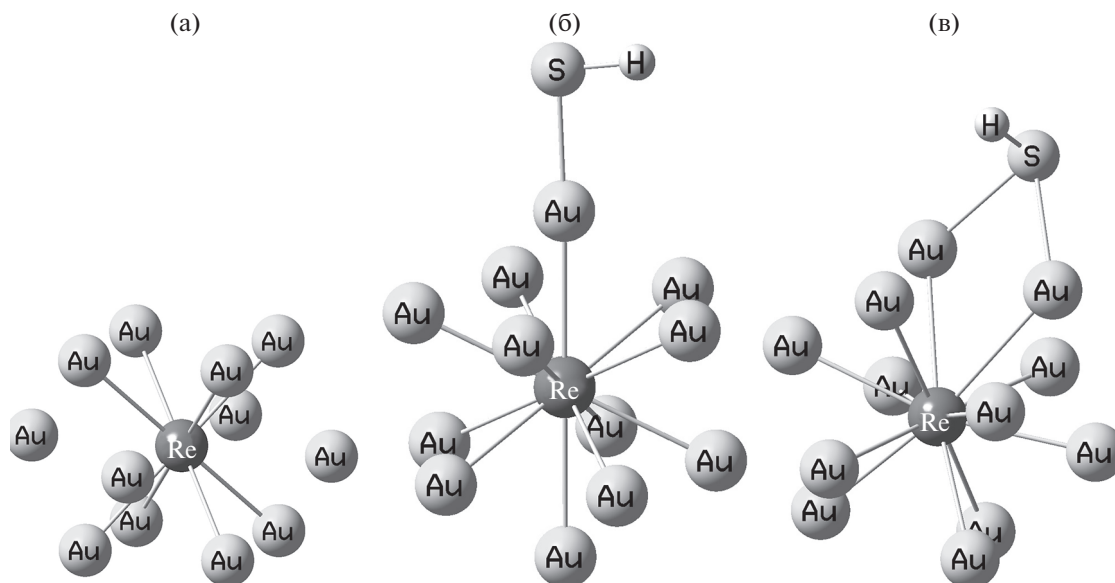


Рис. 3. Кластеры WAu<sub>12</sub> симметрии  $I_h$  (а) и WAu<sub>12</sub>(SH)<sub>2</sub> (б).

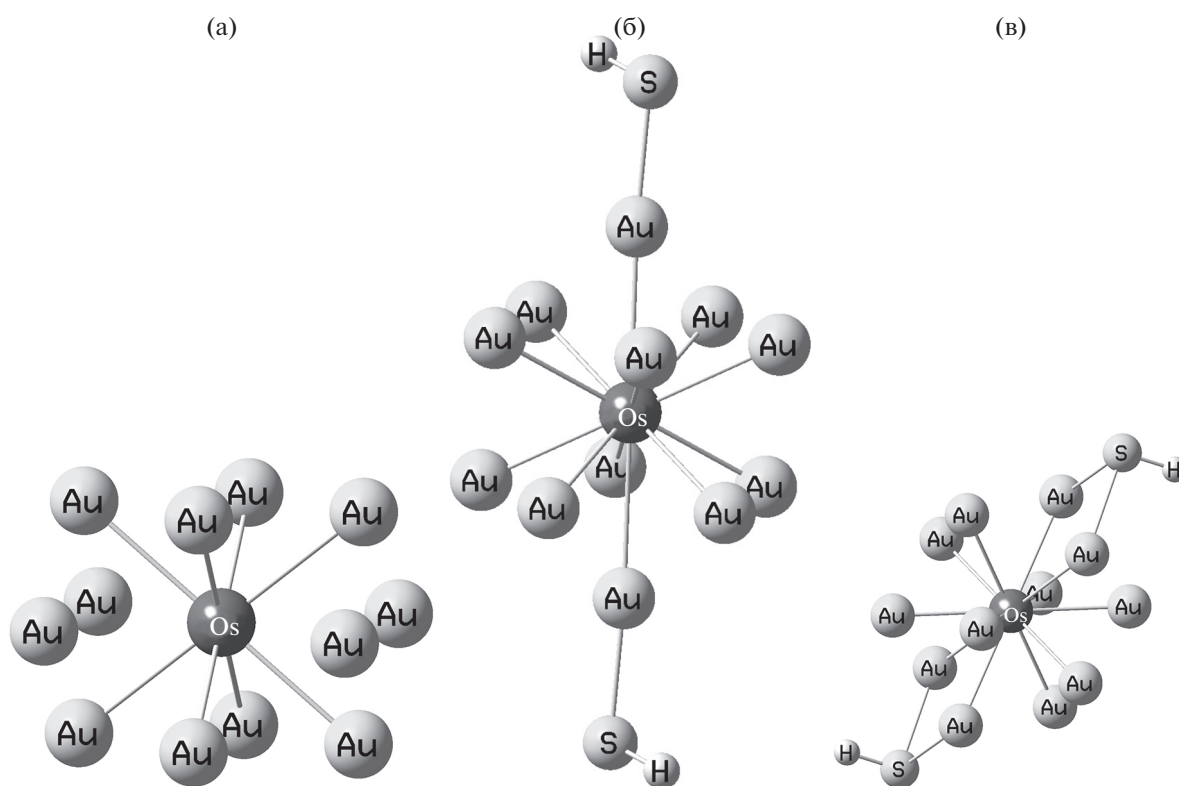
Энергию взаимодействия кластеров Au<sub>n</sub> и MAu<sub>n</sub> с группой SH оценивали по энергии реакции в расчете на одну группу SH:



Присоединение двух групп SH к известным стабильным кластерам Au<sub>32</sub> и Au<sub>18</sub> почти не меняет их структуры (рис. 6), и энергия реакции минимальна (~0.2 эВ на группу). Среди всех структур Au<sub>12</sub> – наиболее стабильно плоская структура



**Рис. 4.** Кластеры  $\text{ReAu}_{12}$  (показаны 8 самых коротких связей Au–Re) (а),  $\text{ReAu}_{12}\text{SH}$  (концевая координация группы SH) (б) и  $\text{ReAu}_{12}\text{SH}$  (мостиковая координация группы SH) (в).



**Рис. 5.** Кластеры  $\text{OsAu}_{12}$  (показаны 8 самых коротких связей Au–Os) (а),  $\text{OsAu}_{12}(\text{SH})_2$  (концевая координация групп SH) (б) и  $\text{Au}_{12}\text{Os}(\text{SH})_2$  (мостиковая координация групп SH) (в).

(рис. 7а), а энергия объемной структуры, рассчитанная по программе Природа [38], на 0.257 эВ выше [39]. Согласно нашему расчету, энергия объемной структуры (рис. 7б) на 0.258 эВ выше,

чем плоской. Таким образом, результаты расчетов двумя различными методами практически не отличаются. Присоединение двух групп SH к плоской структуре  $\text{Au}_{12}$  дает стабильную плоскую

**Таблица 1.** Средние длины связей и средние квадратичные отклонения (в скобках) в кластерах и  $\text{MAu}_{12}(\text{SH})_n$  ( $M = \text{Hf}, \text{Ta}, \text{Re}, \text{Os}$  и  $\text{W}$ )

Кластер	$R(\text{M}-\text{Au}), \text{Å}$	$R(\text{M}-\text{Au}_5), \text{Å}$	$R(\text{S}-\text{Au}), \text{Å}$
$\text{WAu}_{12}(\text{SH})_2$	2.799 (0.029)	2.872 (0.0021)	2.574 (0.0007)
$\text{Au}_{12}\text{Re}$	2.875 (0.138)		
$\text{Au}_{12}\text{ReSH}^*$	2.800 (0.023)	2.983 (0)	2.389
$\text{Au}_{12}\text{ReSH}^{**}$	2.805 (0.029)	3.069 (0)	2.566 (0)
$\text{Au}_{12}\text{Os}$	2.893 (0.225)		
$\text{Au}_{12}\text{Os}(\text{SH})_2^*$	2.780 (0.0021)	3.122 (0.0)	2.376 (0.0)
$\text{Au}_{12}\text{W}$	2.810 (0.000)		
$\text{Au}_{12}\text{W}(\text{SH})_2$	2.798 (0.029)	2.872 (0.002)	2.574 (0007)

\* Атом S взаимодействует с одним атомом Au.

\*\* Атом S взаимодействует с двумя атомами Au.

структуру (рис. 7в). Энергия такой реакции равна 0.36 эВ. Однако дальнейшие расчеты показали, что возможна также структура  $\text{Au}_{12}(\text{SH})_2$ , соответствующая сильно деформированному объемному кластеру  $\text{Au}_{12}$ , которая имеет энергию на 0.48 эВ ниже, чем структура, близкая к плоской. В табл. 2 приведены энергии трех возможных реакций, причем энергия реакции (1) перехода из наиболее стабильной структуры  $\text{Au}_{12}$  в наиболее стабильную структуру  $\text{Au}_{12}(\text{SH})_2$  составляет 0.45 эВ в расчете на одну группу SH.

Присоединение к кластерам  $\text{ReAu}_{12}$  и  $\text{OsAu}_{12}$  одной и двух групп SH соответственно дает в результате кластер с 18 валентными электронами. При этом длины и углы связей существенно меняются, а энергия реакции (1) составляет 0.44 эВ для  $\text{Au}_{12}\text{Re}$  и 0.34 эВ для  $\text{Au}_{12}\text{Os}$  в случае связи атома S с одним атомом Au (табл. 2). При присоединении атома S к двум атомам Au энергия реакции (1) отличается всего на 0.01 эВ, что на порядок меньше увеличения энергии этой реакции при перестройке металлического кластера. В случае присоединения группы SH к симметричному кластеру  $\text{WAu}_{12}$  кластер мало деформируется и энергия реакции близка к нулю. Таким образом, рассмотренные реакции для трех кластеров подтверждают 18-электронное правило для наиболее стабильных кластеров  $\text{MAu}_{12}$ .

Присоединение групп SH к кластерам  $\text{TaAu}_{12}$  и  $\text{HfAu}_{12}$ , первоначально имеющим структуру искаженного кубооктаэдра (рис. 1а, 2а), дает в результате сильно искаженные структуры (рис. 1б, 2б), причем энергии реакции (1) равны 0.43 и 0.47 эВ, т.е. примерно такие же, как и в случае кластеров  $\text{ReAu}_{12}$  и  $\text{OsAu}_{12}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Энергия реакции (1), характеризующая энергию присоединения тиоловой терминальной

группы к кластерам  $\text{Au}_{12}$  и  $\text{Au}_{18}$  без изменения их структуры, наименьшая (~0.2 эВ). Для кластеров  $\text{WAu}_{12}$ ,  $\text{ReAu}_{12}$  и  $\text{OsAu}_{12}$  выполняется 18-электронное правило. В результате присоединения одной или двух групп SH к кластерам  $\text{ReAu}_{12}$  и  $\text{OsAu}_{12}$  отклонения длин связей M–Au от среднего значе-

**Таблица 2.** Энергия реакции (1) в расчете на одну группу SH

Кластер $(\text{M})\text{Au}_n$	Кластер $(\text{M})\text{Au}_n(\text{SH})_x$	$\Delta E, \text{эВ}$
$\text{Au}_{32}$	$\text{Au}_{32}(\text{SH})_2$	0.20
$\text{Au}_{18}$	$\text{Au}_{18}(\text{SH})_2$	0.24
$\text{Au}_{12}^1$	$\text{Au}_{12}(\text{SH})_2^3$	0.32
$\text{Au}_{12}^1$	$\text{Au}_{12}(\text{SH})_2^4$	0.56
$\text{Au}_{12}^2$	$\text{Au}_{12}(\text{SH})_2^4$	0.68
$\text{WAu}_{12}$	$\text{WAu}_{12}(\text{SH})_2$	–0.04
$\text{HfAu}_{12}$	$\text{HfAu}_{12}(\text{SH})_2$	0.43
$\text{TaAu}_{12}$	$\text{TaAu}_{12}(\text{SH})$	0.47
$\text{ReAu}_{12}$	$\text{ReAu}_{12}\text{SH}^5$	0.44
$\text{ReAu}_{12}$	$\text{ReAu}_{12}\text{SH}^6$	0.43
$\text{OsAu}_{12}$	$\text{OsAu}_{12}(\text{SH})^5$	0.34
$\text{OsAu}_{12}$	$\text{OsAu}_{12}(\text{SH})^6$	0.33
$\text{Au}_{12}^3$	$\text{Au}_{12}(\text{SH})_2$	0.45
$\text{Au}_{12}^4$	$\text{Au}_{12}(\text{SH})_2$	0.68
$\text{Au}_{32}$	$\text{Au}_{32}(\text{SH})_2$	0.20
$\text{Au}_{18}$	$\text{Au}_{18}(\text{SH})_2$	0.24

<sup>1</sup> Структура рис. 7а,<sup>2</sup> структура рис. 7б,<sup>3</sup> структура рис. 7в,<sup>4</sup> структура рис. 7г,<sup>5</sup> атом S взаимодействует с одним атомом Au,<sup>6</sup> атом S взаимодействует с двумя атомами Au.

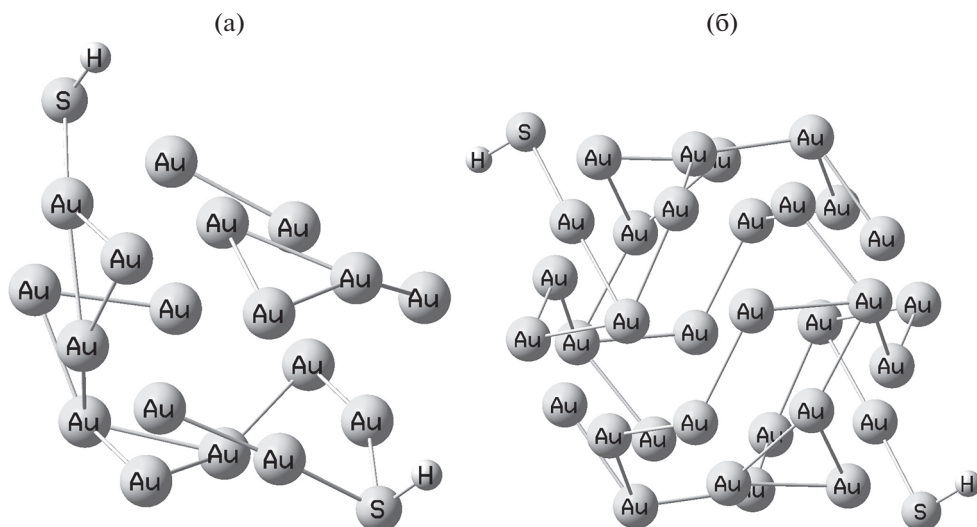


Рис. 6. Кластеры  $\text{Au}_{18}(\text{SH})_2$  (а) и  $\text{Au}_{32}\text{SH}$  (б).

ния уменьшаются на порядок. В то же время энергия реакции присоединения группы SH для 18-электронного кластера  $\text{WAu}_{12}$  минимальна. В случае кластеров  $\text{HfAu}_{12}$  и  $\text{TaAu}_{12}$  18-электронное правило проявляется присоединением H – донора электронов [34], в то время как присоединение

групп SH к  $\text{HfAu}_{12}$  и  $\text{TaAu}_{12}$  приводит к существенному изменению структуры и сравнительно большим энергиям реакции присоединения SH. Во всех случаях энергия реакции присоединения SH наибольшая при наибольших изменениях структуры исходного кластера. Эта энергия мало зависит от того, как присоединен атом S: к одному атому Au или к двум, однако сравнение экспериментальных длин связей с расчетом указывает на то, что реально образуется связь группы SH с одним атомом Au.

Следует отметить, что функциональные свойства кластеров золота определяются сравнительно небольшой энергией присоединения тиоловой терминальной группы. В частности, теоретическая энергия реакции типа (1), рассчитанная в настоящей работе для бипланарного кластера  $\text{Mo}_{13}$  [40], составила 2.38 эВ, поэтому полученные здесь сравнительно небольшие изменения энергии связи существенно влияют на функциональные свойства кластеров золота.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований при частичной поддержке Программы Президиума РАН 1.37.3

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dorel R., Echavarren A.M. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 17. P. 9028. <https://doi.org/10.1021/cr500691k>
2. Yu Y., Luo Z., Chevrier D.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 1246. <https://doi.org/10.1021/ja411643u>
3. Battocchio C., Fratoddi I., Venditti I. et al. // Chem. Phys. 2011. V. 379. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2010.11.010>

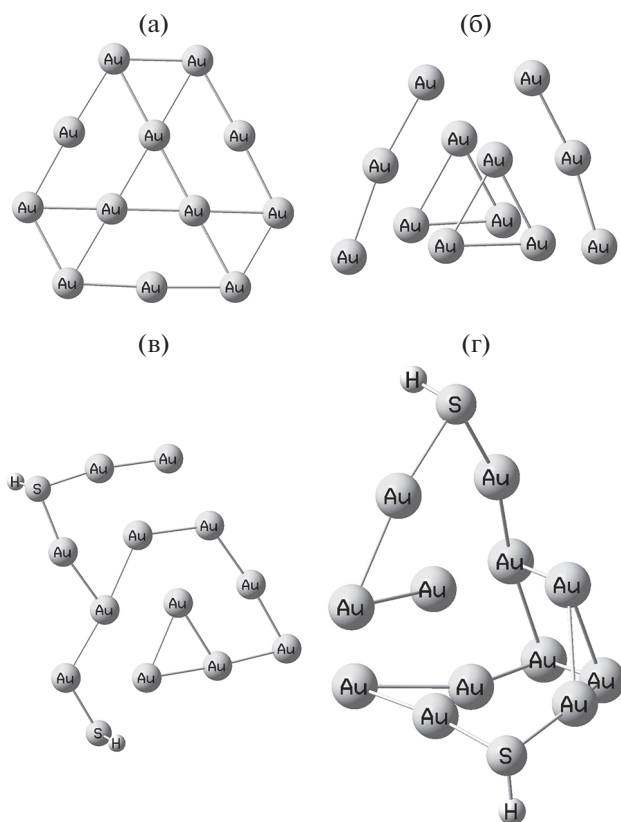


Рис. 7. Кластеры  $\text{Au}_{12}$  (а, б) и  $\text{Au}_{12}(\text{SH})_2$  (в, г).

4. *Chen P.C., Mwakwari S.C., Oyelere A.K.* // *Nanotechnology, Science and Applications* 2008. V. 1. P. 45. <https://doi.org/10.2147/NSA.S3707>
5. *Pichugina D.A., Kuz'menko N.E., Shestakov A.F.* // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. № 11. P. 1114. [*Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф.* // *Успехи химии.* 2015. Т. 84. № 11. С. 1114.] <https://doi.org/10.1070/RCR4493>
6. *Milowska K.Z., Stolarczyk J.K.* // *Phys. Chem., Chem. Phys.* 2016. Iss. 18. P. 12716. <https://doi.org/10.1039/C5CP06795B>
7. *Hakkinen H., Moseler M., Landman U.* // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. P. 033401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.033401>
8. *Sekiyama A., Yamaguchi J., Higashiya M. et al.* // *New J. Phys.* 2010. № 12. P. 043045. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/4/043045>
9. *Yarzhemsky V.G., Murav'ev E.N., Kazaryan M.A. et al.* // *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. № 11. P. 1075. [*Яржемский В.Г., Муравьев Э.Н., Казарян М.А. и др.* // *Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. № 11. С. 1205.] <https://doi.org/10.1134/S0020168512110180>
10. *Xiong X.-G., Xu W.-H., Li J. et al.* // *Int. J. Mass. Spectr.* 2013. P. 354. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2013.08.006>
11. *Yarzhemsky V.G., Battocchio C.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. № 14. P. 2147. <https://doi.org/10.1134/S003602361114004X>
12. *Serapian S.A., Bearpark M.J., Bresme F.* // *Nanoscale.* 2013. V. 5. № 14. P. 6445. <https://doi.org/10.1039/C3NR01500A>
13. *Yarzhemsky V.G., Norov Yu.V., Murashov S.V. et al.* // *Inorg. Mater.* 2010. V. 46. № 9. P. 924. [*Яржемский В.Г., Норов Ю.В., Мурашов С.В. и др.* // *Неорган. материалы.* 2010. Т. 46. № 9. С. 1034.] <https://doi.org/10.1134/S0020168510090025>
14. *Gruene Ph., Butschke B., Lyon J.T. et al.* // *Z. Phys. Chem.* 2014. V. 228. P. 337. <https://doi.org/10.1515/zpch-2014-0480>
15. *Furche F., Ahlrichs R., Weis P. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. P. 6982. <https://doi.org/10.1063/1.1507582>
16. *Bulusu S., Li X., Wang L.-S. et al.* // *PNAS.* 2006. V. 103. № 22. P. 8326. <https://doi.org/10.1073/pnas.0600637103>
17. *Bulusu S., Zeng X.C.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. P. 154303. <https://doi.org/10.1063/1.2352755>
18. *Li J., Li X., Zhai H.J. et al.* // *Science.* 2003. V. 299. № 5608. P. 864. <https://doi.org/10.1126/science.1079879>
19. *Karttunen A., Linnolahti M., Pakkanen T.A.* // *Chem. Comm. (Camb.)* 2008. № 4. P. 465. <https://doi.org/10.1039/b715478j>
20. *Ji M., Gu X., Li X., Gong X. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 7119. <https://doi.org/10.1002/anie.200502795>
21. *Zhao L.X., Zhang M., Zhang H.Y. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 119. № 49. P. 11922. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b08923>
22. *Xu W.W., Zhu B., Zeng X.C. et al.* // *Nature Comm.* 2016. V. 7. P. 13574. <https://doi.org/10.1038/ncomms13574>
23. *Jadzinsky P.D., Calero G., Ackerson C.J. et al.* // *Science.* 2007. V. 318. P. 430. <https://doi.org/10.1126/science.1148624>
24. *Das A., Li T., Nobusada K. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 18264. <https://doi.org/10.1039/C4NR01350F>
25. *Azubel M., Koivisto J., Malola S. et al.* // *Science.* 2014. V. 345. № 6199. P. 909. <https://doi.org/10.1126/science.1251959>
26. *Zhu M., Aikens C.M., Hollander F.J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. Iss.18. P. 5883. <https://doi.org/10.1021/ja801173r>
27. *Ishida Y., Haruta V., Yonezawa T. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. № 19. P. 3718. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01725>
28. *Yan L., Cheng L., Yang J.J.* // *Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. № 40. P. 23274. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07917>
29. *Pyykko P., Runeberg N.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V. 41. P. 2174. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020617\)41:12<2174::AID-ANIE2174>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020617)41:12<2174::AID-ANIE2174>3.0.CO;2-8)
30. *Li X., Kiran B., Li J. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V. 41. P. 4786. <https://doi.org/10.1002/anie.200290048>
31. *Zhai H.J., Li J., Wang L.S.* // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. P. 8369. <https://doi.org/10.1063/1.1799574>
32. *Yarzhemsky V.G., Kazaryan M.A., Bulychev N.A. et al.* // *J. Nanotechnology in Diagnostic and Treatment.* 2014. № 2. P. 27. <https://doi.org/10.12974/2311-8792.2014.02.02.2>
33. *Yarzhemsky V.G., Izotov A.D., Kazaryan M.A. et al.* // *Dokl. Chem.* 2015. V. 462. № 1. P. 115. [*Яржемский В.Г., Изотов А.Д., Казарян М.А., Дьяков Ю.А.* // *Докл. АН.* 2015. Т. 462. № 1. С. 55.] <https://doi.org/10.1134/S0012500815050031>
34. *Yarzhemsky V.G., Kazaryan M.A., Dyakov Yu.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 1. P. 72. [*Яржемский В.Г., Казарян М.А., Дьяков Ю.А. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. № 1. С. 69.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617010235>
35. *Larsen A.H., Kleis J., Thygesen K.S. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 245429. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.245429>
36. *Gam F., Arratia Perez R., Kahlal S. et al.* // *Int. J. Quantum Chem.* 2018. e25827. P. 1. <https://doi.org/10.1002/qua.25607>
37. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* *Gaussian 09, revision B.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009. Electronic Supplementary Material (ESI) for Chemical Science.
38. *Laikov D.N.* // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135. P. 134120. <https://doi.org/10.1063/1.3646498>
39. *Mukhamedzyanova D.F., Ratmanova N.K., Pichugina D.A. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. № 21. P. 11507. <https://doi.org/10.1021/jp212367z>
40. *Yarzhemsky V.G., Parshakov A.S., Kochubei D.I. et al.* // *Docl. Chem.* 2015. V. 462. № 1. P. 133. [*Яржемский В.Г., Паршаков А.С., Кочубей Д.И. и др.* // *Докл. АН.* 2015. Т. 462. № 3. С. 313.] <https://doi.org/10.1134/S0012500815050080>