

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54.022;546.59

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

© 2019 г. В. Г. Яржемский¹, Ю. А. Дьяков², А. Д. Изотов¹, В. О. Изотова¹

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

²Genomics 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 Au₁₂M. 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*_{5/2} 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_{*n*} (*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_{16–18,20} были получены экспериментально, а их полая клеточная структура была установлена теоретически [17, 18]. Ароматическое электронное строение получено теоретиче-

ски для симметричных клеточных структур Au₁₈, Au₂₀, Au₃₂, Au₄₂, Au₅₀ и Au₇₂ [19] и предложена формула $k = 2N^2$ (*N* = 3, 4, 5 и 6) для числа атомов в подобных кластерах. Икосаэдрическая структура кластера Au₃₂ подтверждена экспериментальными данными и теоретическими расчетами [20]. Релятивистским методом функционала электронной плотности установлено, что среди кластеров Au_{33–42} наименьшую энергию имеют низкосимметричные структуры с симметричным тетраэдрическим четырехатомным ядром [21]. Структуры золотых кластеров состоят из элементарных блоков Au₃ и Au₄, и имеются три основных типа координации отдельных атомов [22].

Экспериментально полученные структуры кластеров Au_{*n*}L_{*x*}, где L – акцепторный лиганд, имеют симметричное ядро, окруженное менее симметричной оболочкой, непосредственно взаимодействующей с лигандами [23–25]. Кластер Au₁₀₂L₄₄ состоит из центрального ядра Au₄₉, двух аксиальных групп Au₂₀ и одной экваториальной группы Au₁₃ [23]. Ядро Au₁₅ кластера Au₂₃L₆ представляет собой центрированный кубооктаэдр с двумя атомами на противоположных гранях [24]. Кластер Au₆₈L₃₂ [25] состоит из центрированного кубооктаэдра, окруженного оболочкой Au₂₄. Строение кластера Au₂₅(SR)₁₈ можно представить как центрированный икосаэдр Au₁₃, окруженный двенадцатью атомами Au, расположенными шестью парами по трем взаимно перпендикулярным осям второго порядка икосаэдра [26]. Объемный кластер Au₂₅ 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).

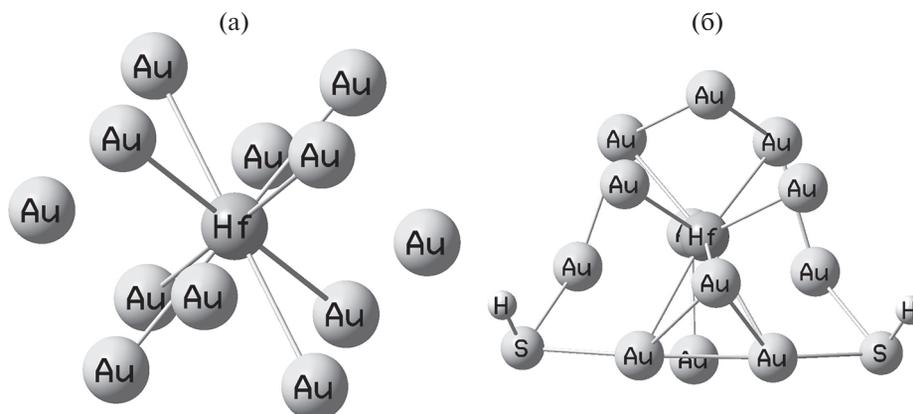


Рис. 1. Кластеры HfAu₁₂ (показаны 8 самых коротких связей Au–Hf) (а) и HfAu₁₂(SH)₂ (б).

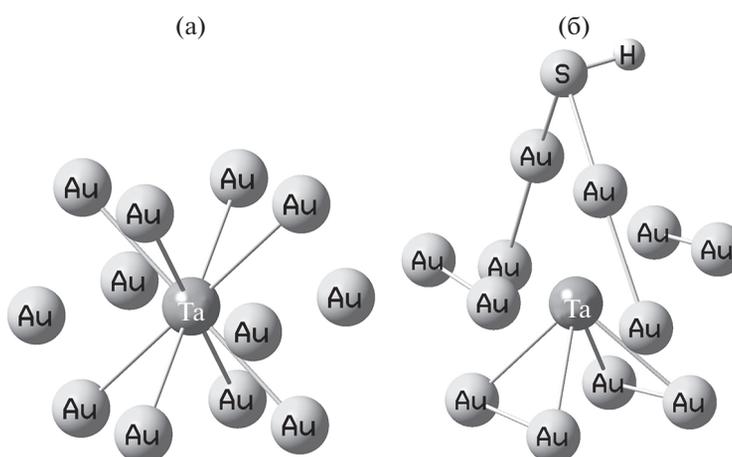


Рис. 2. Кластеры TaAu₁₂ (показаны 8 самых коротких связей Au–Ta) (а) и TaAu₁₂SH (б).

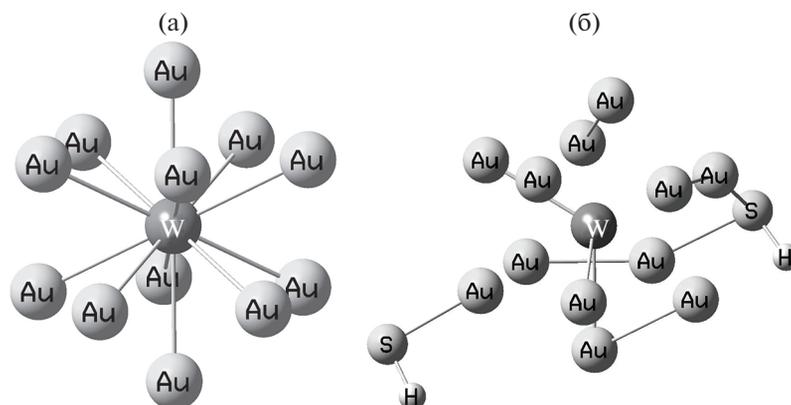
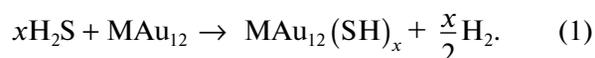


Рис. 3. Кластеры WAu₁₂ симметрии I_h (а) и WAu₁₂(SH)₂ (б).

Энергию взаимодействия кластеров Au_n и MAu_n с группой SH оценивали по энергии реакции в расчете на одну группу SH:



Присоединение двух групп SH к известным стабильным кластерам Au₃₂ и Au₁₈ почти не меняет их структуры (рис. 6), и энергия реакции минимальна (~0.2 эВ на группу). Среди всех структур Au₁₂ – наиболее стабильно плоская структура

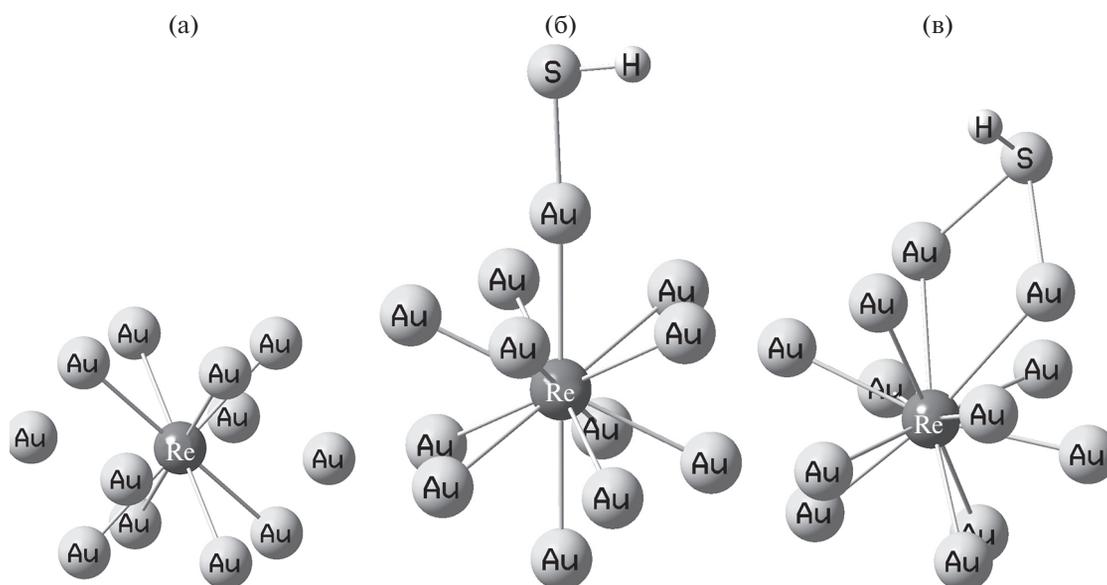


Рис. 4. Кластеры ReAu_{12} (показаны 8 самых коротких связей Au–Re) (а), $\text{ReAu}_{12}\text{SH}$ (концевая координация группы SH) (б) и $\text{ReAu}_{12}\text{SH}$ (мостиковая координация группы SH) (в).

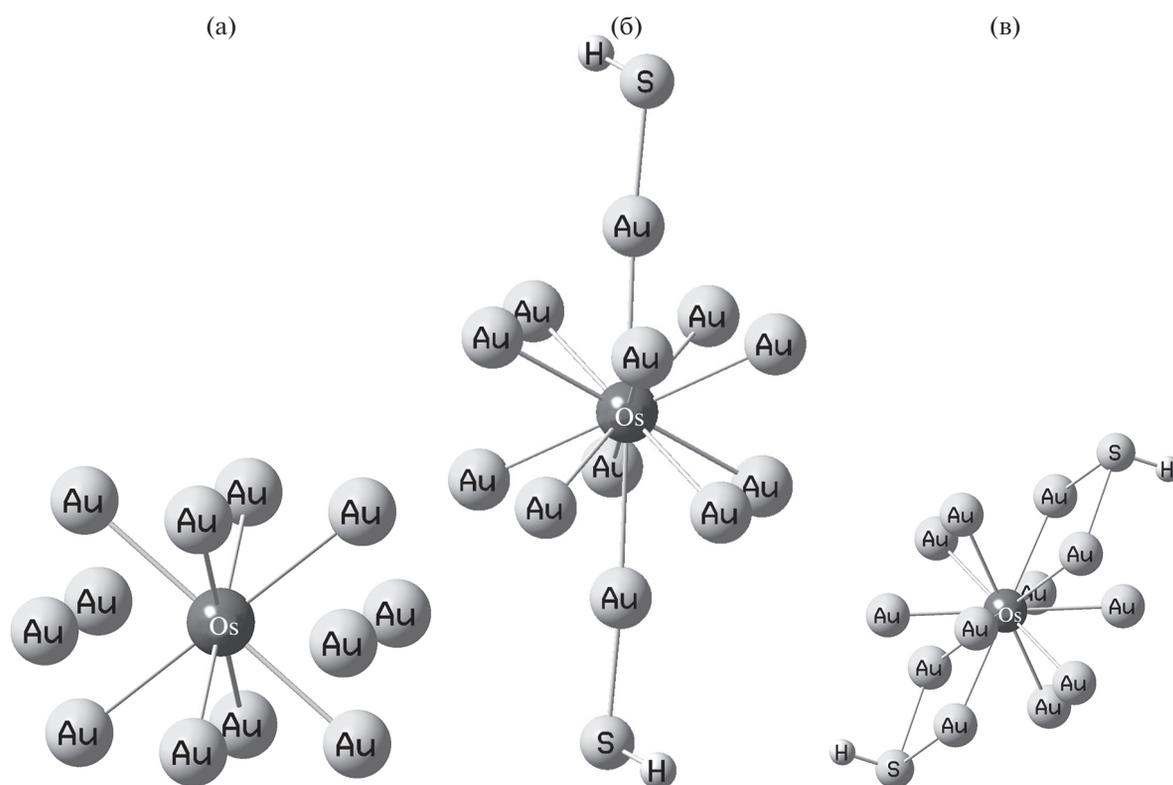


Рис. 5. Кластеры OsAu_{12} (показаны 8 самых коротких связей Au–Os) (а), $\text{OsAu}_{12}(\text{SH})_2$ (концевая координация групп SH) (б) и $\text{Au}_{12}\text{Os}(\text{SH})_2$ (мостиковая координация групп SH) (в).

(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 Au_{12} дает стабильную плоскую

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

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

* 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 $Au_{12}(SH)_2$, соответствующая сильно деформированному объемному кластеру 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 Au_{12} в наиболее стабильную структуру $Au_{12}(SH)_2$ составляет 0.45 эВ в расчете на одну группу SH.

Присоединение к кластерам $ReAu_{12}$ и $OsAu_{12}$ 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 $Au_{12}Re$ и 0.34 эВ для $Au_{12}Os$ 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 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 MAu_{12} .

Присоединение групп SH к кластерам $TaAu_{12}$ и $HfAu_{12}$, 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 $ReAu_{12}$ и $OsAu_{12}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Энергия реакции (1), характеризующая энергию присоединения тиоловой терминальной

группы к кластерам Au_{12} и Au_{18} без изменения их структуры, наименьшая (~0.2 эВ). Для кластеров WAu_{12} , $ReAu_{12}$ и $OsAu_{12}$ выполняется 18-электронное правило. В результате присоединения одной или двух групп SH к кластерам $ReAu_{12}$ и $OsAu_{12}$ отклонения длин связей $M-Au$ от среднего значе-

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

Кластер $(M)Au_n$	Кластер $(M)Au_n(SH)_x$	ΔE , эВ
Au_{32}	$Au_{32}(SH)_2$	0.20
Au_{18}	$Au_{18}(SH)_2$	0.24
Au_{12}^1	$Au_{12}(SH)_2^3$	0.32
Au_{12}^1	$Au_{12}(SH)_2^4$	0.56
Au_{12}^2	$Au_{12}(SH)_2^4$	0.68
WAu_{12}	$WAu_{12}(SH)_2$	-0.04
$HfAu_{12}$	$HfAu_{12}(SH)_2$	0.43
$TaAu_{12}$	$TaAu_{12}(SH)$	0.47
$ReAu_{12}$	$ReAu_{12}SH^5$	0.44
$ReAu_{12}$	$ReAu_{12}SH^6$	0.43
$OsAu_{12}$	$OsAu_{12}(SH)^5$	0.34
$OsAu_{12}$	$OsAu_{12}(SH)^6$	0.33
Au_{12}^3	$Au_{12}(SH)_2$	0.45
Au_{12}^4	$Au_{12}(SH)_2$	0.68
Au_{32}	$Au_{32}(SH)_2$	0.20
Au_{18}	$Au_{18}(SH)_2$	0.24

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

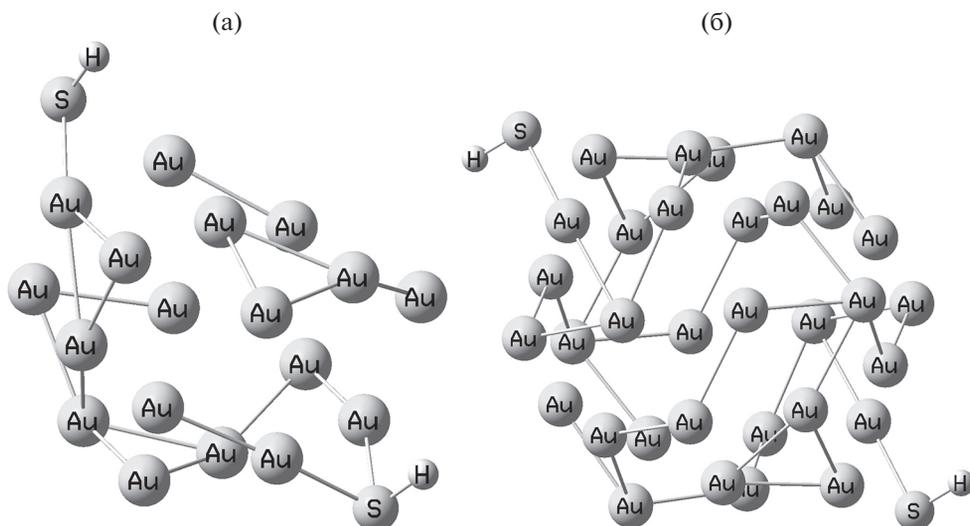


Рис. 6. Кластеры $Au_{18}(SH)_2$ (а) и $Au_{32}SH$ (б).

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

групп SH к $HfAu_{12}$ и $TaAu_{12}$ 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 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>

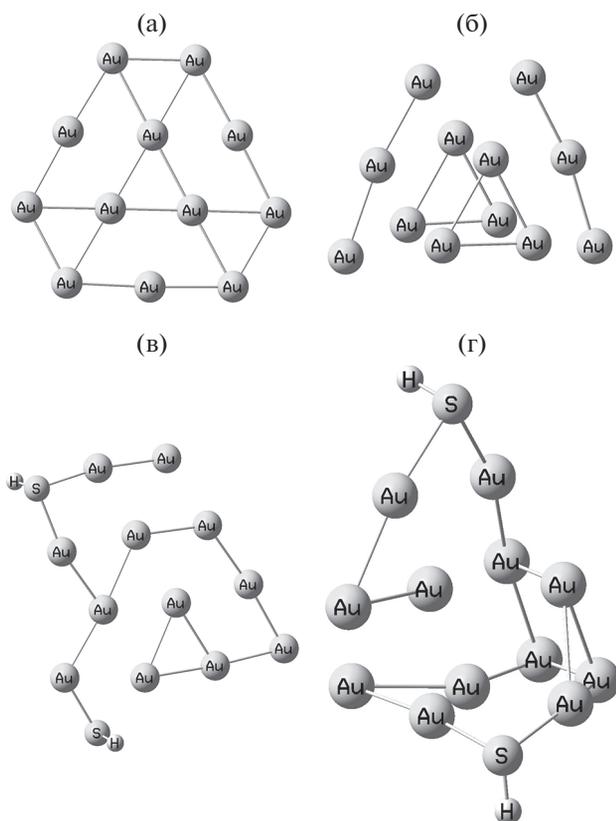


Рис. 7. Кластеры Au_{12} (а, б) и $Au_{12}(SH)_2$ (в, г).

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>