

УДК 539.194

НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЛАСТЕРОВ Fe_2O_2 И Fe_2O_4 С МОЛЕКУЛАМИ H_2 И O_2

© 2023 г. К. В. Боженко^{а, *}, А. Н. Утеньшев^а, Л. Г. Гуцев^а, Г. Л. Гуцев^б, С. М. Алдошин^а

^аФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

^бDepartment of Physics, Florida A&M University, Tallahassee, 32307 United States

*e-mail: bogenko@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 22.03.2023 г.

После доработки 21.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

Квантово-химические расчеты геометрической и электронной структуры соединений, образующихся при взаимодействии кластеров Fe_2O_2 и Fe_2O_4 с двухатомными молекулами H_2 и O_2 в газовой фазе, выполнены методом теории функционала плотности в приближении обобщенного градиента с использованием базиса triple-zeta. Установлены закономерности изменения энергии связи H_2 и O_2 с кластерами Fe_2O_2 и Fe_2O_4 в зависимости от числа атомов кислорода. Выявлено, что в двух из четырех рассмотренных реакций суммарные спины начальных реагентов и конечных продуктов их взаимодействия не совпадают, т.е. происходит спиновая релаксация. Сделан вывод о том, что наночастицы на основе кластеров Fe_2O_4 могут применяться в качестве сенсоров для обнаружения молекул H_2 и O_2 .

Ключевые слова: кластеры оксидов железа, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0044457X23600457, **EDN:** GBLADU

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большой интерес вызывают субнаноразмерные металлические катализаторы. Этот тип материалов в предыдущие годы рассматривали как узкоспециализированный и изучали в основном теоретически. Однако благодаря недавним достижениям в экспериментальных методах такие материалы в настоящее время становятся популярной прикладной областью исследований. Например, важным достижением в разработке катализаторов является использование так называемых каталитических коктейлей [1], представляющих собой динамическое равновесие между наночастицами, небольшими кластерами и атомами [2]. Это позволяет перейти от наноразмерного к молекулярному катализу, что значительно повышает эффективность каталитического процесса. Применение небольших кластеров перспективно там, где кластеры переходных металлов TM_n ($n = 4-10$) проявляют каталитические свойства, сравнимые с таковыми у платины [3]. Быстро развивающейся областью катализа является использование катализаторов, представленных единственным атомом. Катализаторы в основном получают диспергированием отдельных атомов и субнаноразмерных кластеров металла на поверхности твердых подложек или тонких пленок. Выбор носителя катализатора не менее важен, чем выбор одиночных

атомов и небольших кластеров в качестве селективных катализаторов с высокой активностью и эффективностью. Поскольку катализатор и его носитель химически связаны, последний может оказывать существенное влияние на каталитические свойства. К тому же носитель сам по себе может обладать каталитическими свойствами, например, промежуточные продукты реакции могут быть временно связаны носителем или границей раздела металл–носитель. Пример такого симбиоза представлен каталитической реакцией сдвига вода–газ на катализаторе $\text{Pt}_1\text{–Pt}_n/\alpha\text{-MoC}$, которая значительно усиливается подложкой [4]. Одноатомные катализаторы, включая атомы железа, в настоящее время широко известны и изучены [5]. Небольшие нанокластеры железа являются перспективными катализаторами [6], тогда как оксид железа может выступать в качестве носителя [7]. Кроме того, оксиды железа интересны в виде суперпарамагнитных наночастиц, используемых в современной области медицины – тераностике для контролируемой доставки лекарств [8]. В настоящее время структура, магнитные свойства и взаимодействие суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа с окружающей средой практически не изучены, это связано со сложностью моделирования их магнитных свойств в широком диапазоне спиновых состояний. Особый интерес пред-

ставляют наночастицы оксидов переходных металлов, которые не имеют магнитного момента в основном состоянии, но приобретают его при взаимодействии с определенными молекулами. Такие наночастицы могут служить сенсорами для обнаружения этих молекул. Не случайно, что оксиды переходных металлов являются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [9–18]. Небольшим кластерам оксидов железа как стехиометрического [19–24], так и нестехиометрического [25–36] состава посвящены многочисленные теоретические исследования. В работе [37] рассмотрена хемосорбция O_2 на малых нейтральных и анионных кластерах железа, а в [38] исследована реакционная способность $Fe_2O_{4-6}^+$ по отношению к N_2 . В работах [39, 40] показано, что монооксид углерода может быть легко окислен наночастицами Fe_2O_3 в отсутствие O_2 , а расчеты реакции нейтрального Fe_2O_3 с CO привели к пониманию механизма реакции окисления CO до CO_2 [41]. Однако в перечисленных работах практически отсутствуют исследования оксидов железа с четным числом атомов кислорода по установлению закономерностей в их реакционной способности.

В нашей предыдущей работе [42] были выполнены расчеты геометрической и электронной структуры кластеров Fe_2O , Fe_2O_3 , Fe_2O_5 и продуктов взаимодействия кластеров Fe_2O , Fe_2O_3 , Fe_2O_5 с H_2 и O_2 в газовой фазе. Исследования взаимодействия с гетероядерными двухатомными молекулами представлены в работах [43] и [44], где рассмотрена реакционная способность кластеров по отношению к молекулам CO и N_2 .

В настоящей работе изучены геометрические и электронные структуры кластеров, содержащих четное число атомов кислорода (Fe_2O_2 и Fe_2O_4) в различных спиновых состояниях, и продуктов их взаимодействия с молекулами H_2 и O_2 в газовой фазе. Определены закономерности изменения энергии связи молекул H_2 и O_2 с данными кластерами в зависимости от количества атомов кислорода в кластере. Эти расчеты позволили найти молекулы, взаимодействие с которыми приводит к изменению спиновой мультиплетности основного состояния рассмотренных кластеров оксида железа. Можно ожидать, что нанокластеры на их основе могут служить сенсорами для обнаружения вышеуказанных молекул.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты выполнены методом теории функционала плотности с обобщенным градиентным приближением (DFT-GGA), реализованным в программе GAUSSIAN-09 [45] с использованием базисного набора 6-311 + G^* [46]. Был применен

спин-поляризованный вариант теории, позволяющий адекватно описывать как ферромагнитные, так и антиферромагнитные состояния. Среди различных обменно-корреляционных функционалов, имеющихся в GAUSSIAN-09, нами выбран функционал BPW91¹, состоящий из обменной части по Беку [47] и корреляции по Пердю–Вангу [48]. Выбор этого функционала и базисного набора основан на предыдущей оценке их эффективности в серии монооксидов 3*d*-металлов MO [49, 50] и диоксидов MO_2 ($M = Sc, Zn$) [51], для которых было показано хорошее соответствие между экспериментом и результатами расчетов методами, выходящими за пределы приближения Хартри–Фока. Найдено хорошее согласие между результатами BPW91/6-311 + G^* -расчетов и экспериментальными данными для Fe_nO^- ($n = 2-6$) [52], MO_3 , MO_4 ($M = Sc, Zn$) [53], MnO_n^- ($n = 14$) [54, 55], $(FeO)_n$ ($n = 1-4$) [56] и Cr_3O_8 [57]. Установлено, что расчеты методом BPW91 надежно воспроизводят результаты расчетов методом связанных кластеров с включением однократных, двукратных и трехкратных возбуждений [CCSD(T)] для кластеров $(TiO_2)_n$ [58], $(CrO_3)_n$ [59] и FeO_2 [60]. Вычисление энергии атомизации и энергии связи ($MO_3)_n$ ($M = Cr, Mo, W; n = 1-4$) [61], а также энергетических свойств нанокластеров оксидов переходных металлов четвертой и шестой групп [62] показало хорошую точность при использовании потенциала BPW91 по сравнению с большим количеством других функционалов [63, 64].

Логика поиска основных состояний кластеров Fe_2O_2 , Fe_2O_4 и соединений, образующихся после их взаимодействия с H_2 и O_2 в газовой фазе, заключалась в следующем. Для каждого кластера находили методом перебора наиболее вероятные геометрические структуры и для каждой структуры выполняли полную оптимизацию геометрии состояний при всех возможных значениях спиновой мультиплетности. Такой подход позволил найти значение спиновой мультиплетности, соответствующей низшему по полной энергии состоянию каждого кластера. Поиск переходных состояний (ПС) вдоль координат реакций осуществляли с помощью стандартной процедуры, включенной в программу GAUSSIAN-09, с последующей проверкой корректности ПС посредством процедуры IRC, также включенной в эту программу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрические структуры основных состояний рассчитанных кластеров, найденные согласно подходу, описанному выше, приведены на рис. 1, 2.

¹ В работе использовали неограниченный по спине вариант функционала BPW91 – функционал UBWP91.

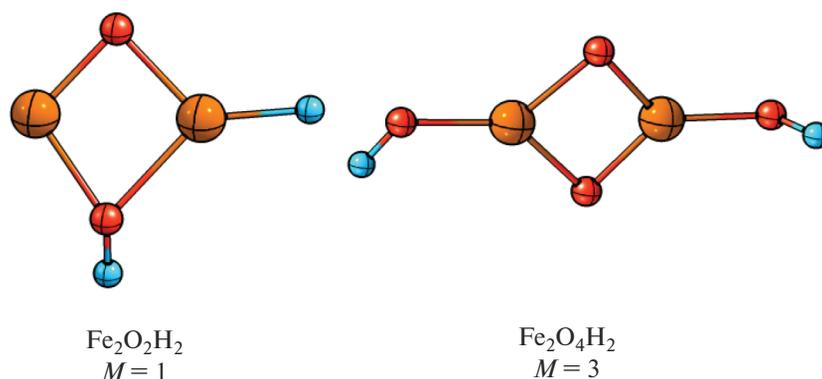


Рис. 1. Геометрия и спиновые мультиплетности $M = 2S + 1$ основных состояний кластеров $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{H}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

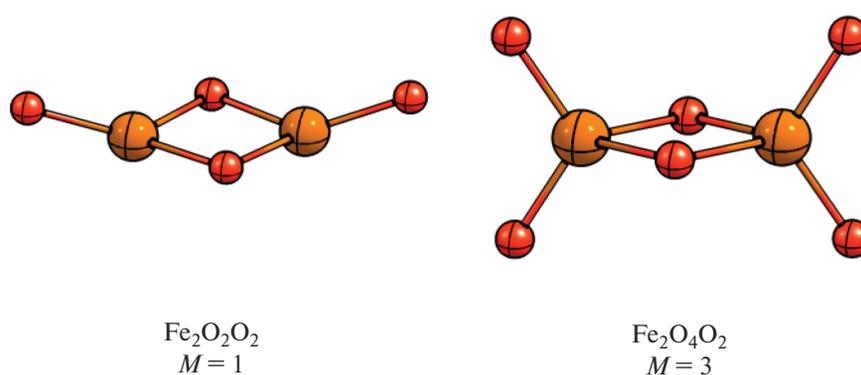


Рис. 2. Геометрия и спиновые мультиплетности $M = 2S + 1$ основных состояний кластеров $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{O}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{O}_2$.

Прежде чем рассматривать изменения спиновых состояний реагентов при образовании продуктов реакций, отметим, что основные спиновые состояния Fe_2O_2 и Fe_2O_4 являются синглетами (рис. 3). Как следует из рис. 3, основным состоянием продукта реакции $\text{Fe}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_2\text{H}_2$ также является синглет. Следовательно, спиновая мультиплетность основного состояния кластера Fe_2O_2 не изменяется при переходе к продукту $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{H}_2$. В следующей реакции, как видно из рис. 3, основное состояние продукта реакции $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$ является триплетным, т.е. спиновая мультиплетность основного состояния кластера Fe_2O_4 отличается от спиновой мультиплетности продукта реакции $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$ в основном состоянии. В реакции $\text{Fe}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4$ основное состояние продукта реакции $\text{Fe}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4$ является синглетом с полным спином, равным нулю, совпадающим с полным спином реагентов. Основное состояние продукта реакции $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_6$ триплетное, т.е. полный спин системы отличается от суммы спинов реагентов. Таким образом, в реакциях $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_6$ полные спиновые магнитные моменты основных со-

стояний продукта и реагентов отличаются, что позволяет использовать наночастицы на основе кластеров Fe_2O_4 в качестве сенсоров для обнаружения молекул H_2 и O_2 .

Энергии взаимодействия молекул H_2 и O_2 с кластерами Fe_2O_2 и Fe_2O_4 , рассчитанные как разность полных энергий продуктов реакций и сумм полных энергий соответствующих реагентов, находящихся в основных состояниях, приведены в табл. 1. Видно, что энергия взаимодействия молекулы H_2 с кластерами оксида железа увеличивается при росте числа атомов кислорода в кластере (9.98 ккал/моль в $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{H}_2$ и 49.60 ккал/моль в $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$). Обратная зависимость имеет место для энергии взаимодействия молекулы кислорода в рассмотренных кластерах. В этом случае энергия взаимодействия молекулы O_2 уменьшается при увеличении количества атомов кислорода в кластере (87.53 ккал/моль в $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{H}_2$ и 45.66 ккал/моль в $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{O}_2$). Таким образом, при диссоционном присоединении (Дисс) молекул H_2 и O_2 к кластерам Fe_2O_2 и Fe_2O_4 наблюдаются разные закономерности изменения энергии взаимодействия

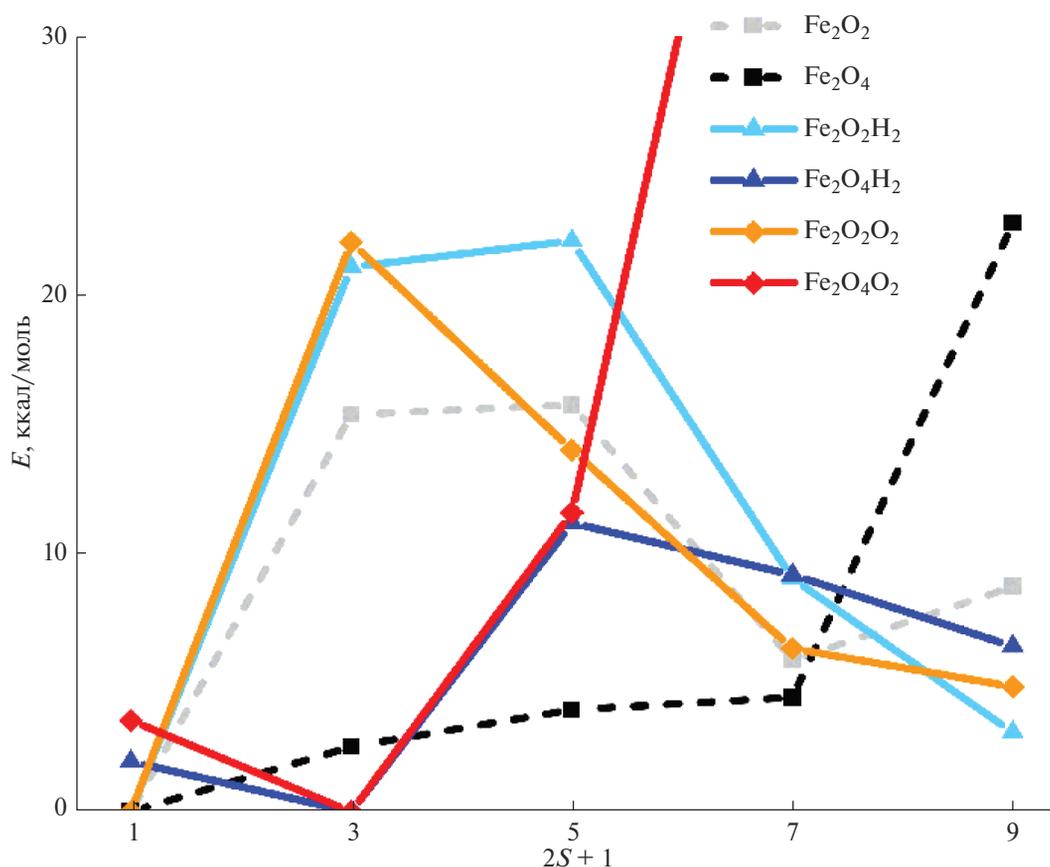


Рис. 3. Полные энергии (в ккал/моль) кластеров Fe_2O_2 и Fe_2O_4 , а также продуктов взаимодействия Fe_2O_2 и Fe_2O_4 с молекулами H_2 и O_2 как функции спиновой мультиплетности. Полные энергии даны по отношению к полным энергиям основных состояний соответствующих кластеров.

молекул H_2 и O_2 с кластерами как функции количества атомов кислорода в исходном кластере.

Поскольку взаимодействие молекул H_2 и O_2 с оксидами железа может протекать с высокими барьерами, мы рассчитали высоту барьеров на примере реакций $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{O}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$. На рис. 4 и 5 приведены потенциальные кривые этих реакций, рассчитанные вдоль внутренней координаты реакции (IRC – intrinsic reaction coordinate).

На рис. 4 представлено изменение полной энергии при движении по пути первой ступени реакции (кривая IRC) для синглетных состояний реагентов

и продукта реакции $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$. Следующим шагом является миграция атомов водорода к терминальным атомам водорода с образованием двух гидроксильных групп (рис. 1). Однако основное состояние продукта последней реакции – триплетное, поэтому должна происходить спиновая релаксация продукта реакции в триплетное состояние. Согласно экспериментальным данным, спиновая релаксация возбужденных состояний может происходить в кратчайшее время (50–200 фс, значительно меньшее, чем время протекания самой реакции [65]). Теоретические расчеты показывают, что источником такой быстрой спиновой релаксации является спин-орбитальное взаимодей-

Таблица 1. Энергия взаимодействия двухатомных молекул H_2 и O_2 в продуктах реакций с кластерами Fe_2O_2 и Fe_2O_4

Реакция	Энергия взаимодействия двухатомных молекул H_2 и O_2 , ккал/моль	
	$n = 1$	$n = 2$
$\text{Fe}_2\text{O}_{2n} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{2n}\text{H}_2$	9.98	49.60
$\text{Fe}_2\text{O}_{2n} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{2n}\text{O}_2$	87.53	45.66

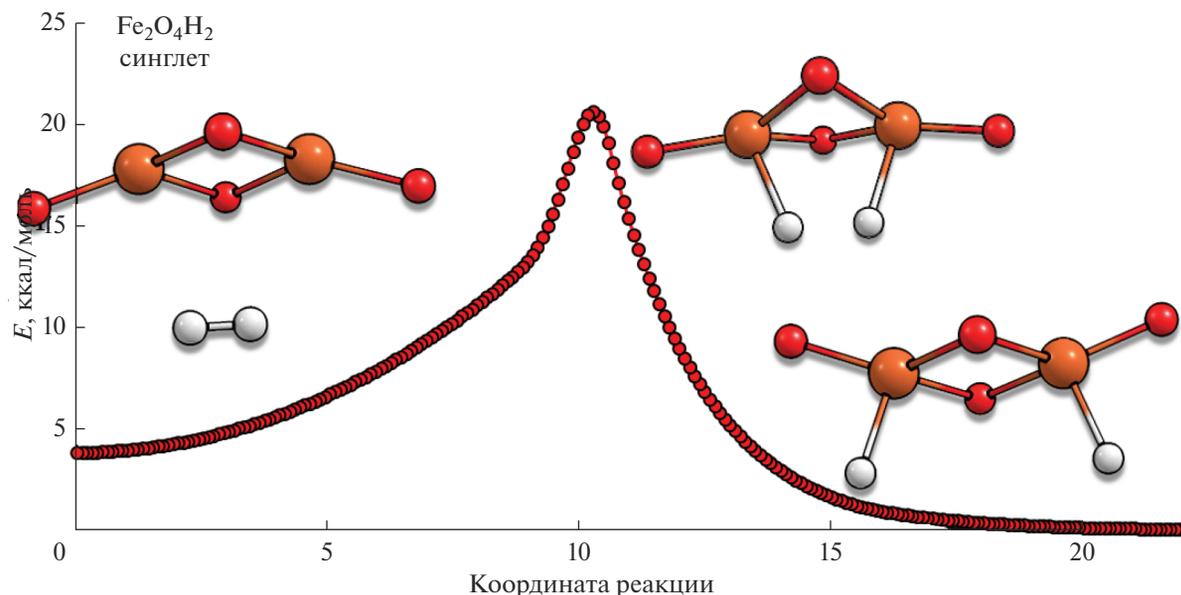


Рис. 4. Кривая IRC для синглетного состояния первой ступени реакции $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

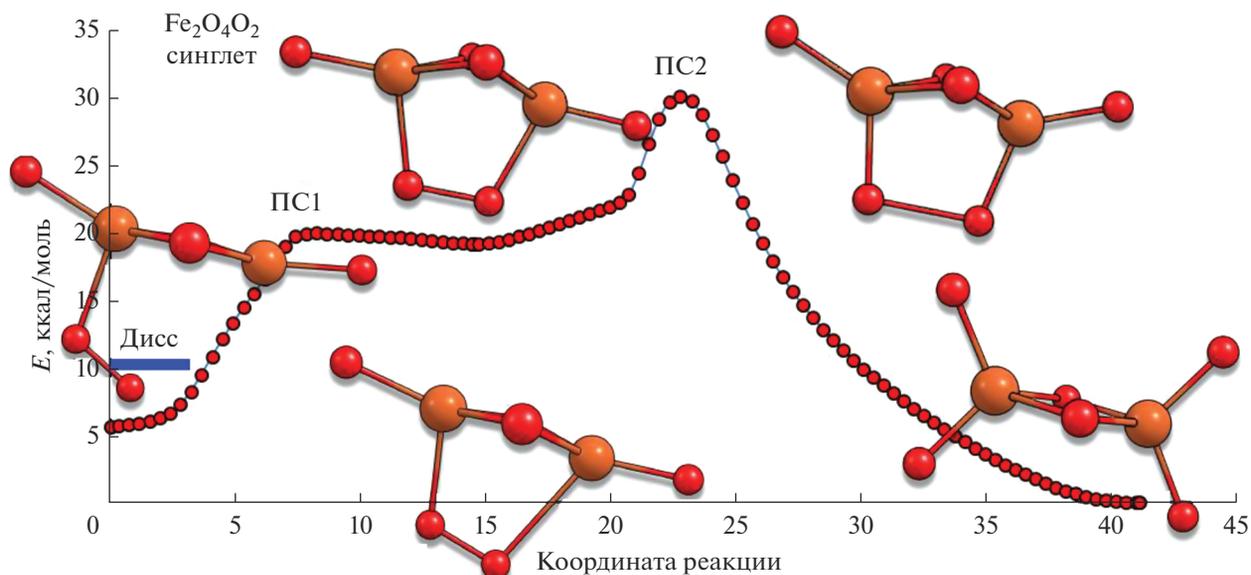


Рис. 5. Кривая IRC для синглетного состояния реакции $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{O}_2$.

стве [66, 67]. Первый активационный барьер данной реакции (рис. 4) ~ 20 ккал/моль ($\Delta G_{298} = 29.2$ ккал/моль), второй барьер равен 11.5 ккал/моль ($\Delta G_{298} = 20.6$ ккал/моль), и после преодоления второго барьера синглетное состояние релаксирует в триплетное основное состояние $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$. Общая двухступенчатая реакция является экзотермической с тепловым эффектом ~ 53 ккал/моль.

Реакции $\text{Fe}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_2\text{O}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{O}_2$ протекают по более сложному меха-

низму по сравнению с рассмотренной реакцией с молекулой H_2 . Они имеют по два переходных состояния. На рис. 5 показана кривая IRC для синглетного состояния реакции $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_6$. Мы также рассчитали IRC для триплетного состояния этой реакции. Поскольку оказалось, что ПС1 и ПС2 для триплетта лежат выше по энергии ПС1 и ПС2 для синглета на 5.9 и 1.1 ккал/моль, соответственно, здесь приводим IRC для синглетного состояния этой реакции. Как видно из

рис. 5, диссоционный предел этой реакции лежит на ~5.5 ккал/моль выше по энергии по сравнению с адсорбционным комплексом, энергия которого принята за точку отсчета, т.е. по мере сближения реагентов образуется адсорбционный комплекс, за счет чего энергия системы понижается, и ей приходится преодолевать первый активационный барьер ПС1 в ~10 ккал/моль, а затем следующий активационный барьер ПС2 в ~10.9 ккал/моль ($\Delta G_{298} = 10.9$ ккал/моль). Переход продукта этой реакции в основное триплетное состояние происходит после преодоления второго барьера. Указанная реакция экзотермическая с тепловым эффектом 10.3 ккал/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантово-химические расчеты геометрической и электронной структуры кластеров Fe_2O_2 и Fe_2O_4 и продуктов их реакций с молекулами H_2 и O_2 при всех возможных значениях спиновой мультиплетности состояний кластеров выполнены в приближении UBWP91/6-311 + G* по программе GAUSSIAN-09. Показано, что из четырех рассмотренных реакций в двух реакциях суммарные полные спиновые магнитные моменты основных состояний продуктов и исходных комплексов не совпадают. Такое изменение спиновых магнитных моментов основных состояний реагентов при переходе к продуктам имеет место в реакциях $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{O}_2$ со сравнительно невысокими активационными барьерами (~20 ккал/моль). Можно предположить, что наночастицы оксида железа, аналогичные по своим свойствам кластеру Fe_2O_4 , могут быть использованы в качестве сенсоров для обнаружения молекул H_2 и O_2 .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность Суперкомпьютерному центру Воронежского государственного университета за предоставленную возможность выполнения расчетов на суперкомпьютере по данной теме.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием АААА-А19-119111390022-2 для Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Galushko A.S. et al.* // Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2021. V. 31. P. 100502.
<https://doi.org/10.1016/J.COAGSC.2021.100502>
2. *Kashin A.S., Ananikov V.P.* // J. Org. Chem. 2013. V. 78. P. 1117.
<https://doi.org/10.1021/jo402038p>
3. *Yang S., Rao D., Ye J. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 3484.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.008>
4. *Zhang X., Zhang M., Deng Y. et al.* // Nature. 2021. V. 589. P. 396.
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-03130-6>
5. *Singh B., Gawande M.B., Kute A.D. et al.* // Chem. Rev. 2021. V. 121. P. 13620.
6. *Zhang H., Hwang S., Wang M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 14143.
https://doi.org/10.1021/JACS.7B06514/SUPPL_FILE/JA7B06514_SI_001.PDF
7. *Zhou J., Xu Z., Xu M. et al.* // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. P. 3624.
<https://doi.org/10.1039/D0NA00393J>
8. *Gobbo O.L., Sjaastad K., Radomski M.W. et al.* // Theranostics. 2015. V. 5. № 11. P. 1249.
<https://doi.org/10.7150/thno.11544>
9. *Cox P.A.* Transition Metal Oxides. Oxford: Clarendon, 1992. 284 p.
10. *Rao C.N., Raveau B.* Transition Metal Oxides. N.Y.: Wiley, 1998. 392 p.
11. *Gong Yu., Mingfei Z., Andrews L.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 6765.
12. *Fernando A., Weerawardene K.L.D.M., Karimova N.V., Aikens C.M.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 6112.
13. *Singh N., Jenkins G.J.S., Asadi R., Doak S.H.* // Nano Rev. 2010. V. 1. P. 358.
<https://doi.org/10.3402/nano.v1i0.5358>
14. *Lee N.D., Yoo D., Ling D. et al.* // J. Cheon. Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 10637.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00112>
15. *Golovin Y.I., Klyachko N.L., Majouga A.G. et al.* // J. Nanopart. Res. 2017. V. 19. P. 63.
<https://doi.org/10.1007/s11051-017-3746-5>
16. *Molek K.S., Anfuso-Cleary C., Duncan M.A.* // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 9238.
<https://doi.org/10.1021/jp8009436>
17. *Li S., Guenther C.L., Kelley M.S., Dixon D.A.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 8072.
<https://doi.org/10.1021/jp111031x>
18. *Kesavan V., Dhar D., Koltypin Y. et al.* // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. P. 85.
<https://doi.org/10.1351/pac200173010085>
19. *Jones N.O., Reddy B.V., Rasouli F., Khanna S.N.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2006.

- V. 73. P. 119901.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.119901>
20. *de Oliveira O.V., de Pires J.M., Neto A.C., dos Santos J.D.* // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 634. P. 25.
21. *Gutsev G.L., Weatherford C.A., Jena P. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 556. P. 211.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.11.054>
22. *Ju M., Lv J., Kuang X.-Y. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 6560.
23. *Gutsev G.L., Belay K.G., Bozhenko K.V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 27858.
<https://doi.org/10.1039/c6cp03241a>
24. *Gutsev G.L., Belay K.G., Gutsev L.G., Ramachandran B.R.* // Comput. Mater. Sci. 2017. V. 137. P. 134.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.05.028>
25. *Roy D.R., Robles R., Khanna S.N.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 194305.
<https://doi.org/10.1063/1.3425879>
26. *Wang Q., Sun Q., Sakurai M. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1999. V. 59. P. 12672.
27. *Sun Q., Sakurai M.Q., Wang M. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2000. V. 62. P. 8500.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.8500>
28. *Kortus J., Pederson M.R.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2000. V. 62. P. 5755.
29. *López S., Romero A.H., Mejna-López J. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2009. V. 80. P. 085107.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.085107>
30. *Palotás K., Andriotis A.N., Lappas A.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2010. V. 81. P. 075403.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.075403>
31. *Logemann R., de Wijs G.A., Katsnelson M.I., Kirilyuk A.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2015. V. 92. P. 144427.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.144427>
32. *Gutsev G.L., Belay K.G., Gutsev L.G., Ramachandran B.R.* // J. Comput. Chem. 2016. V. 37. P. 2527.
<https://doi.org/10.1002/jcc.24478>
33. *Xue W., Wang Z.-C., He S.-G., Xie Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 15879.
34. *Xie Y., Dong F., Heinbuch S. et al.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 114306.
35. *Weichman M.L., DeVine J.A., Neumark D.M.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. P. 054302.
<https://doi.org/10.1063/1.4960176>
36. *Gutsev G.L., Belay K.G., Gutsev L.G. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 4546.
<https://doi.org/10.1039/C7CP08224J>
37. *Roy D.R., Roblesand R., Khanna S.N.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 2. P. 194305.
<https://doi.org/10.1063/1.3425879>
38. *Xue W., Yin S., Ding X.-L. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 5302.
39. *Li P., Miser D.E., Rabiei S. et al.* // Appl. Catal. B. 2003. V. 43. P. 151.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00297-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00297-7)
40. *Khedr M.H., Abdel Halim K.S., Nasr M.I., El-Mansy A.M.* // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 430. P. 40.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.119>
41. *Reddy B.V., Rasouli F., Hajaligol M.R., Khanna S.N.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 384. P. 242.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.12.023>
42. *Боженко К.В., Утенышев А.Н., Гуцев Л.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1789.
Bozhenko K.V., Utenyshev A.N., Gutsev L.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2003 2022. V. 67. № 12. P. 2003.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601751>
43. *Kappes M.M., Staley R.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 1286.
44. *Hagen J., Bernhardt T.M., Woste L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 10437.
45. Gaussian 09, Revision C.01. Gaussian, Inc. Wallingford CT-2009.
46. *Curtiss L.A., McGrath M.P., Blaudeau J.-P. et al.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 6104.
<https://doi.org/10.1063/1.470438>
47. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
48. *Perdew J.P., Wang Y.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 13244.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
49. *Gutsev G.L., Andrews L., Bauschlicher C.W.* // Theor. Chem. Acc. 2003. V. 109. P. 298.
<https://doi.org/10.1007/s00214-003-0428-4>
50. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 5374.
51. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 11961.
<https://doi.org/10.1021/jp002252s>
52. *Gutsev G.L., Bauschlicher C.W., Jr. et al.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 11135.
<https://doi.org/10.1063/1.1621856>
53. *Pradhan K., Gutsev G.L., Weatherford C.A., Jena P.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 144305.
<https://doi.org/10.1063/1.3570578>
54. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P. et al.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 1473.
<https://doi.org/10.1063/1.481964>
55. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 312. P. 598.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00976-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00976-8)
56. *Ju M., Lv J., Kuang X.-Y. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 6560.
57. *Li S., Zhai H.-J., Wang L.-S., Dixon D.A.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 1. P. 11273.
<https://doi.org/10.1021/jp9082008>
58. *Li S., Dixon D.A.* // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 6646.

59. *Zhai H.-J., Li S., Dixon D. A., Wang L.-S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 5167.
<https://doi.org/10.1021/ja077984d>
60. *Grein F.* // *Int. J. Quantum. Chem.* 2009. V. 109. P. 549.
<https://doi.org/10.1002/qua.21855>
61. *Li S., Jamie M., Hennigan Dixon D.A., Peterson K.A.* // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. P. 7861.
<https://doi.org/10.1021/jp810182a>
62. *Fang Z., Both J., Li S. et al.* // *J. Chem. Theory Comput.* 2016. V. 12. P. 3689.
63. *Yang K., Zheng J., Zhao Y., Truhlar D.G.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 164117.
<https://doi.org/10.1063/1.3382342>
64. *Gutsev G., Bozhenko K., Gutsev L. et al.* // *J. Comput. Chem.* 2019. V. 40. P. 562.
<https://doi.org/10.1002/jcc.25739>
65. *Garcia J.M., Shaffer R.E., Sayres Scott G.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 24624.
66. *Elliott P., Singh N., Krieger K. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 502. P. 166473.
67. *Zheng Z., Zheng Q., Zhao J.* // *Phys. Rev. B.* 2022. V. 105. P. 085142.