

Структура и устойчивость малых кластеров оксида цинка

© Е.В. Трушин^{1,2}, И.Л. Зильберберг^{1,2}, А.В. Булгаков³

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет,
Новосибирск, Россия

³ Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: I.L.Zilberberg@catalysis.ru

(Поступила в Редакцию 4 октября 2011 г.)

В рамках теории функционала плотности выполнено исследование структуры и устойчивости малых нейтральных и положительно заряженных кластеров оксида цинка $(\text{ZnO})_n$ в диапазоне $n = 2-9$. Показано, что для $n \leq 7$ наиболее устойчивые кластеры представляют собой плоские кольца, а для $n = 8, 9$ предпочтительным являются трехмерные каркасные структуры. Определены энергии и основные каналы фрагментации кластеров. Найдено, что фрагментация заряженных кластеров с $n > 6$ происходит преимущественно с образованием иона $(\text{ZnO})_4^+$, что объясняет имеющиеся масс-спектрометрические данные по ионизации кластеров оксида цинка электронным ударом.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН МИП 26 и при поддержке РФФИ (проект 10-03-00441).

1. Введение

Оксид цинка имеет широкие перспективы использования в современных технологиях. Являясь оптически прозрачным широкозонным полупроводником (ширина запрещенной зоны 3.37 eV), этот материал применяется в производстве компонентов оптоэлектронных устройств, УФ-фильтров, солнечных батарей, газовых сенсоров, пьезоэлектрических преобразователей [1,2]. При переходе в наноразмерное состояние оксид цинка приобретает ряд принципиально новых функциональных свойств. Уменьшение частиц оксида цинка до размеров, сопоставимых с радиусом экситона (боровский радиус 1.8 nm [3]), может приводить к проявлению квантово-размерных эффектов и, как следствие, к существенному изменению фотофизических и фотохимических свойств. Этим обуславливается огромный интерес, проявляемый к наноматериалам на основе ZnO. Так, оксид цинка рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных фотокатализаторов, при этом уменьшение размеров частиц обеспечивает существенное увеличение фотокаталитической активности [4]. В последнее время активно исследуется возникновение высокотемпературного ферромагнетизма в нанофазном оксиде цинка [5].

Для синтеза наноструктур оксида цинка используются различные методы, такие как газофазное осаждение, пиролиз аэрозолей, термическое разложение соответствующих солей, сольвотермальный синтез, лазерная абляция и др. [6-8]. Основная экспериментальная информация о составе и относительной стабильности малых индивидуальных кластеров Zn_nO_m получена в настоящее время с помощью масс-спектрометрии продуктов лазерной абляции ZnO [9-13]. Найдено, что синтезируемые в лазерной плазме кластеры являются преимущественно

стехиометрическими. При этом распределение по размерам кластерных ионов $(\text{ZnO})_n^+$ не имеет выделенных (магических) кластеров [9,10,12-14], тогда как в распределении нейтральных частиц (при их ионизации электронным ударом) доминирует тетрамер $(\text{ZnO})_4$ [12-14]. В то же время достоверные экспериментальные данные об атомарной структуре кластеров оксида цинка в настоящее время отсутствуют, что затрудняет понимание природы размерных эффектов. Методы квантовой химии позволяют определять структурные и энергетические параметры таких наноструктурных систем. Так, в первом теоретическом исследовании кластеров оксида цинка методом молекулярной динамики было найдено [15], что кластеры $(\text{ZnO})_n$ в диапазоне размеров $n = 11-16$ могут иметь устойчивые сфероидные структуры типа фуллеренов, среди которых частицы с $n = 12$ и 16 являются, по-видимому, наиболее стабильными. Дальнейшие систематические исследования структур и устойчивости нейтральных стехиометрических кластеров $(\text{ZnO})_n$ связаны главным образом с применением теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) [16-19]. Согласно [16,17], для малых кластеров ($n \leq 7$) энергетически выгодными являются структуры в виде плоских колец, а для больших размеров предпочтительными становятся трехмерные каркасные структуры (расчеты выполнены до $n = 15$ в [16] и до $n = 21$ в [17]). В [18] предсказывается преобладание каркасных структур для $n \leq 9$. При этом для больших кластеров ($n > 18$) устойчивыми могут быть не только компактные сфероидные, но и тубулярные структуры [17,19]. Отметим, что недавние исследования стабильности изомеров кластеров $(\text{ZnO})_n$ с использованием эволюционного алгоритма предсказывают, что каркасные кластеры преобладают уже при $n \geq 6$ [20].

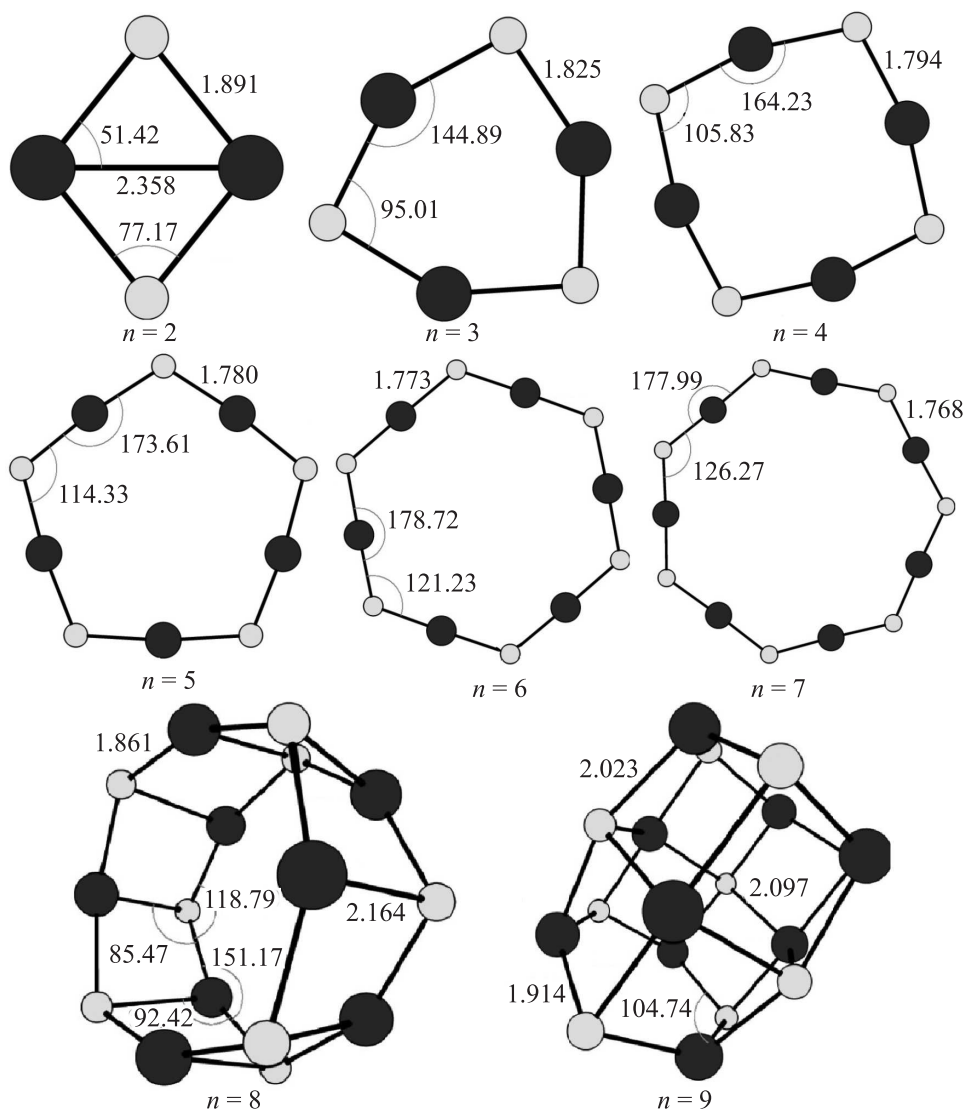


Рис. 1. Структуры основных состояний нейтральных кластеров $(\text{ZnO})_n$ для $n = 2-9$ по данным расчетов V3LYP/6-31+G(d). Серые кружки соответствуют атомам кислорода, черные — атомы цинка. Числами показаны длины связей и углы между ними.

Во всех перечисленных теоретических работах авторы ограничились рассмотрением лишь нейтральных стехиометрических кластеров $(\text{ZnO})_n$. Квантово-механические расчеты заряженных кластеров оксида цинка, насколько известно авторам, до настоящего времени не проводились. Это затрудняет сопоставление имеющихся расчетных данных по относительной стабильности кластеров с результатами масс-спектрометрических измерений, в которых всегда анализируются заряженные частицы (либо собственные ионы плазмы, либо ионы, образованные при ионизации нейтральных кластеров в масс-спектрометре). При этом можно ожидать, что структура и относительная стабильность заряженных кластеров $(\text{ZnO})_n$ будут отличаться от аналогичных свойств нейтральных кластеров, как это имеет место, например, для кластеров фосфора [21,22]. Так, при внедрении кластеров оксида цинка в микрополость цеолита они приобретают заряд, что приводит к изменению их структуры [23].

В настоящей работе методом DFT проведено теоретическое исследование структуры и стабильности нейтральных и положительно заряженных стехиометрических кластеров $(\text{ZnO})_n$ в диапазоне размеров $n = 2-9$. Полученные результаты сопоставляются с расчетными данными других авторов для нейтральных кластеров, а также с имеющимися данными масс-спектрометрического исследования нейтральных кластеров оксида цинка в газовой фазе.

2. Методика расчетов

Геометрия и стабильность нейтральных и заряженных кластеров оксида цинка исследовались в данной работе в рамках теории функционала плотности [24-26] с применением пакета Gaussian 98 [27]. При этом в качестве исходных данных расчета задаются координаты атомов,

заряды ядер и спиновое состояние, а самосогласованные уравнения Кона–Шэма решаются методом итерационной процедуры. В расчетах использовался гибридный функционал Бекке в сочетании с корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра B3LYP [28,29] в базисе $6-31+G(d)$. Данный расчетный метод зарекомендовал себя как один из наиболее надежных и точных для полупроводниковых и металлооксидных кластеров [30,31]. Все расчеты для нейтральных кластеров проводились для состояния с нулевой проекцией спина ($S_z = 0$) в закрытой оболочке, а для заряженных — с $S_z = 1/2$. Для определения относительных энергий нейтральных кластеров $(\text{ZnO})_n$ были проведены расчеты цепочек $-\text{ZnO}-\text{ZnO}-$ с полной оптимизацией геометрии. Энергии и структуры заряженных кластеров $(\text{ZnO})_n^+$ определялись на основе оптимизации полученных геометрий соответствующих нейтральных кластеров, но с меньшим на единицу числом электронов. Данный подход соответствует мгновенной ионизации нейтральных кластеров с последующей релаксацией их структур.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны полученные в расчетах структуры основных состояний нейтральных кластеров $(\text{ZnO})_n$ для $n = 2-9$. Установлено, как и в работах [16,17], что наиболее устойчивыми изомерами $(\text{ZnO})_n$ для $n = 2-7$ являются плоские кольцеобразные кластеры, тогда как для $(\text{ZnO})_8$ и $(\text{ZnO})_9$ предпочтительными являются трехмерные каркасные структуры.

Значения энергии атомизации E_a полученных структур в расчете на одну молекулу ZnO приведены на рис. 2 и в табл. 1. Величина E_a рассчитывалась как

$$E_a(n) = E(\text{Zn}) + E(\text{O}) - \frac{1}{n} E_n, \quad (1)$$

где $E(\text{Zn})$ и $E(\text{O})$ — энергии основных состояний атомов Zn и O , E_n — полная энергия кластера $(\text{ZnO})_n$. В данном определении E_a положительна для кластеров,

Таблица 1. Энергетические параметры (в eV) нейтральных кластеров $(\text{ZnO})_n$ для $n = 2-9$. (Для энергии фрагментации E_f в скобках указаны размеры фрагментов.)

n	E_a/ZnO	E_r	E_s	E_f
2	2.032	4.065	-1.791	4.065 (1.1)
3	3.307	5.857	0.732	5.857 (1.2)
4	3.762	5.125	0.518	5.125 (1.3); 6.916 (2.2)
5	3.931	4.606	0.302	4.606 (1.4); 5.666 (2.3)
6	3.993	4.304	0.122	4.113 (3.3); 4.304 (1.5); 4.845 (2.4)
7	4.02	4.182	-0.486	3.169 (3.4); 4.182 (1.6); 4.421 (2.5)
8	4.101	4.668	-0.107	2.712 (4.4); 3.231 (3.5); 4.668 (1.7); 4.784 (2.6)
9	4.176	4.775		2.881 (4.5); 3.702 (3.6); 4.775 (8.1); 5.378 (7.2)

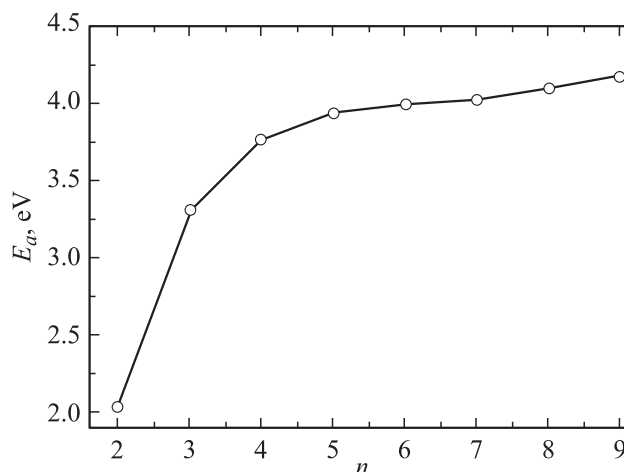


Рис. 2. Зависимость энергии атомизации E_a нейтральных кластеров $(\text{ZnO})_n$ от размера n .

устойчивых по отношению к полной атомизации. Величина E_a растет монотонно с увеличением размера n . При этом энергия атомизации кольцеобразных кластеров выходит на насыщение и достигает предельного значения $E_a \approx 4 \text{ eV}$ для $n = 5-7$. Можно предположить, что предел E_a таких кластеров есть следствие слабого изменения локального окружения цинка при $n > 4$, так как координационное число цинка 2 одинаково для всех колец, а длины и углы связей практически не изменяются с увеличением размеров. Отметим, что кольцеобразный кластер с $n = 8$ неустойчив по отношению к межплоскостным искажениям, что выражается в наличии мнимых частот колебаний, выводящих атомы из плоскости кольца.

Полученные значения энергии атомизации малых кластеров $(\text{ZnO})_n$ заметно ниже (примерно на 2 eV) значений, приведенных в работах [17,18], однако очень хорошо согласуются с результатами более поздней работы [20], по-видимому вследствие того, что в ней также были учтены поляризационные электронные эффекты.

Наиболее энергетически выгодные структуры кластерных катионов $(\text{ZnO})_n^+$ приведены на рис. 3. Расчеты показывают, что кластеры оксида цинка с $n = 2, 3, 4$ и 6 при ионизации деформируются (изменяются длины связей и углы), но сохраняют свою точечную группу симметрии, а неспаренный электрон делокализуется по всем кислородным центрам. Напротив, кластеры с $n = 5$ и 7 теряют вращательную симметрию соответствующих порядков, сохраняя при этом плоскость симметрии. При этом неспаренный электрон делокализуется по четырем кислородным центрам для $n = 5$ и по пяти из семи центров для $n = 7$. У кластера $(\text{ZnO})_8^+$ при ионизации происходит отрыв кислорода от одного из центров Zn , с разрывом одной из связей $\text{Zn}-\text{O}$, скрепляющих два кольца. Неспаренный электрон оказывается локализованным на оторванном кислородном центре. Кластер $(\text{ZnO})_9^+$ деформируется с образованием сферической частицы, при этом неспарен-

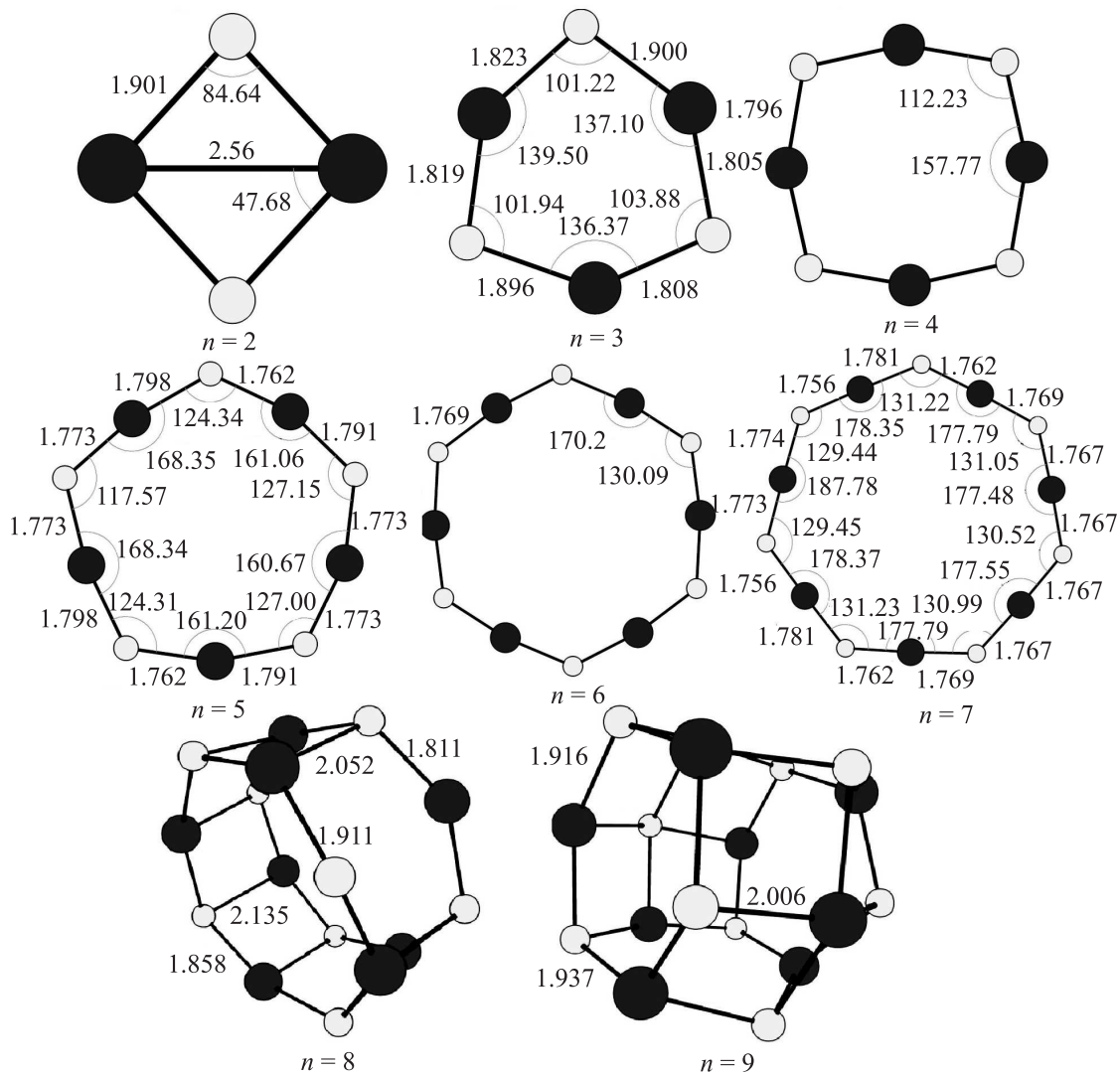


Рис. 3. Структуры основных состояний заряженных кластеров $(\text{ZnO})_n^+$ для $n = 2-9$ по данным расчетов V3LYP/6-31+G(d). Обозначения те же, что и на рис. 1.

ный электрон делокализуется на четырех кислородных центрах.

Рассмотрим энергетические параметры полученных нейтральных и заряженных кластеров, характеризующие их относительную стабильность. К таким параметрам относятся [17,18]: энергия отрыва структурной единицы E_r , „вторая разность“ энергии образования кластера E_s и энергия фрагментации E_f . Энергия отрыва E_r для рассматриваемых структур характеризует их устойчивость к отрыву молекулы ZnO „целиком“ и определяется как

$$E_r(n) = E_{n-1} + E(\text{ZnO}) - E_n. \quad (2)$$

Расчетные значения энергий отрыва для нейтральных и заряженных кластеров $(\text{ZnO})_n$ приведены на рис. 4 в зависимости от размера n , а также в табл. 1 и 2. Для нейтральных частиц максимальное значение E_r достигается при $n = 3$, что указывает на особую устойчивость тримера $(\text{ZnO})_3$, как это уже отмечалось в [17]. Среди

кластерных катионов $(\text{ZnO})_n^+$ наибольшую устойчивость по отношению к отрыву ZnO в исследованном диапазоне n имеют частицы размером $n = 4$ и 9 , хотя максимумы в этом случае не так ярко выражены, как для нейтрального тримера.

Значения „второй разности“ энергии образования E_s нейтральных и заряженных кластеров в зависимости от их размера приведены на рис. 5, а также в табл. 1 и 2. Данная величина характеризует устойчивость кластера $(\text{ZnO})_n$ по отношению к кластерам соседних размеров $n + 1$ и $n - 1$ и определяется как

$$E_s(n) = E_{n-1} + E_{n+1} - 2E_n = E_r(n) - E_r(n + 1). \quad (3)$$

Из рис. 5, в частности, следует, что нейтральный кластер $(\text{ZnO})_3$ является „магическим“ (локальный максимум E_s для $n = 3$), а кластер $(\text{ZnO})_4$ более устойчив по сравнению с $(\text{ZnO})_5$. Катион $(\text{ZnO})_4^+$ является „магическим“ среди заряженных кластеров.

Таблица 2. Энергетические параметры (в eV) заряженных кластеров $(\text{ZnO})_n^+$ для $n = 2-9$. Для энергии фрагментации E_f в скобках указаны размеры и заряд фрагментов

n	E_r	E_s	E_f
2	4.406	-0.848	4.406 (1.1+)
3	5.255	-0.073	5.255 (1.2+); 5.596 (2.1+)
4	5.329	0.909	5.067 (3.1+); 5.329 (1.3+); 6.518 (2.2+)
5	4.419	-0.194	4.361 (4.1+); 4.419 (1.4+); 5.08 (3.2+); 5.682(2.3+)
6	4.614	0.192	4.369 (5.1+); 4.439 (3.3+); 4.569 (4.2+); 4.614 (1.5+); 4.968 (2.4+)
7	4.422	-0.616	3.532 (3.4+); 3.736 (4.3+); 4.384 (5.2+); 4.422 (1.7+); 4.487 (6.1+); 4.97 (2.5+)
8	5.038	-0.303	3.445 (4.4+); 4.151 (3.5+); 4.167 (5.3+); 5.038 (7.1+); 5.118 (6.2+); 5.343 (7.1+); 5.394 (2.6+)
9	5.341		4.180 (5.4+); 4.367 (4.5+); 4.879 (3.6+); 5.205 (6.3+); 5.341 (1.8+); 6.017 (8.1+); 6.278 (7.2+); 6.314 (2.7+)

Наиболее представительной характеристикой стабильности кластера при анализе данных масс-спектрометрических исследований является, по-видимому, энергия фрагментации E_f . Она определяется как энергия, которую нужно затратить для развала кластера $(\text{ZnO})_n$ на два фрагмента $(\text{ZnO})_k$ и $(\text{ZnO})_{n-k}$:

$$E_f(n) = E_k + E_{n-k} - E_n. \quad (4)$$

В данной работе для вычисления E_f проверялись все возможные каналы распада и выбирался наиболее энергетически выгодный (наиболее вероятный). Расчетные значения E_f нейтральных и заряженных кластеров $(\text{ZnO})_n$ для различных каналов фрагментации даны в табл. 1 и 2 соответственно. На рис. 6 приведена зависимость $E_f(n)$ для наиболее вероятных каналов распада нейтральных кластеров и указаны размеры фрагментов, на которые преимущественно распадается кластер. Очевидно, что наименьшие кластеры $(\text{ZnO})_2$ и $(\text{ZnO})_3$ имеют единственные каналы фрагментации с распадом на две молекулы ZnO и на молекулу ZnO и димер $(\text{ZnO})_2$ соответственно. Но уже у тетрамера $(\text{ZnO})_4$ существует альтернатива — распасться на две частицы $(\text{ZnO})_2$ или на $(\text{ZnO})_3$ и ZnO, причем последний канал является более вероятным. Кластеры размером $n = 4, 6$ и 7 преимущественно распадаются с образованием $(\text{ZnO})_3$, а размером $n = 5, 7, 8$ и 9 — с образованием $(\text{ZnO})_4$. Отметим также, что величина E_f для наиболее вероятного канала распада заметно уменьшается с увеличением размера кластера (рис. 6); следовательно, кластеры становятся все менее стабильными по отношению к фрагментации.

На рис. 7 приведена энергия фрагментации $E_f(n)$ заряженных кластеров по основному каналу распада с указанием размеров образующихся фрагментов. Рассматривались все возможные пути распада кластера

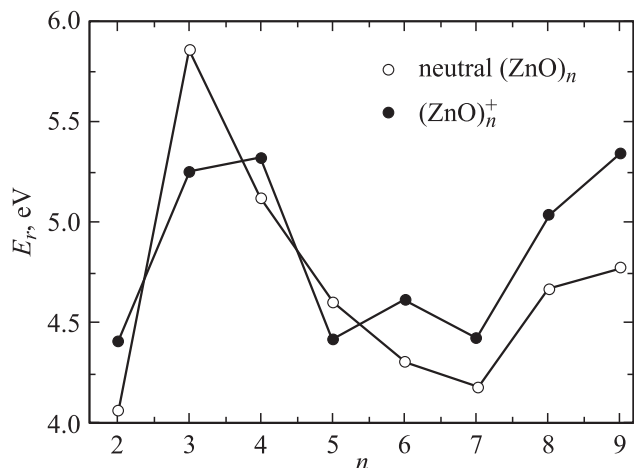


Рис. 4. Энергии отрыва E_r молекулы ZnO от нейтральных (светлые кружки) и заряженных (темные кружки) кластеров $(\text{ZnO})_n$ в зависимости от размера n .

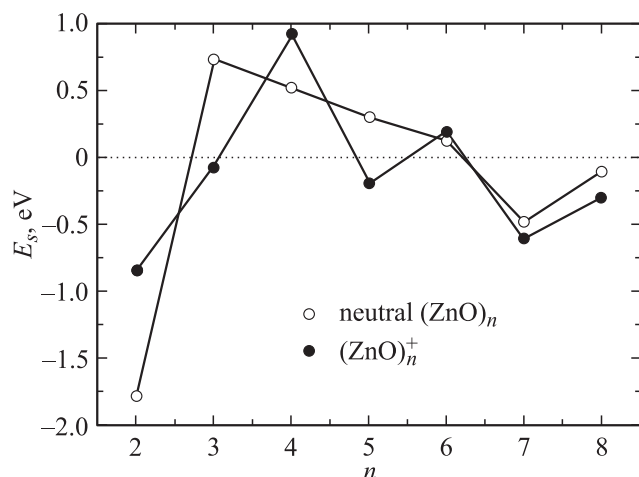


Рис. 5. Вторая разность энергии образования E_s нейтральных (светлые кружки) и заряженных (темные кружки) кластеров $(\text{ZnO})_n$ в зависимости от размера n .

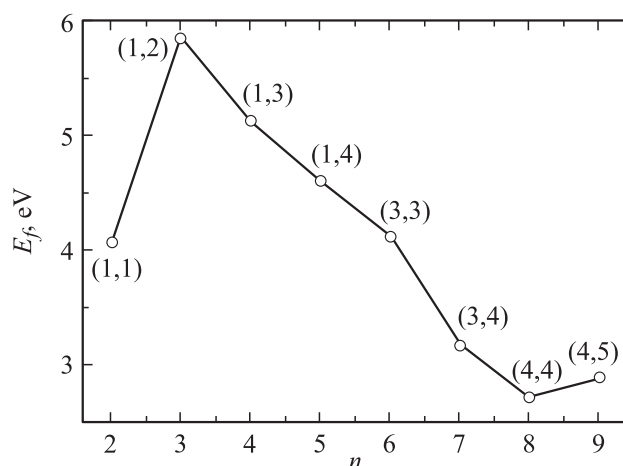


Рис. 6. Зависимость энергии фрагментации E_f нейтральных кластеров $(\text{ZnO})_n$ от размера n для наиболее вероятных каналов распада. Пары чисел $(k, n-k)$ обозначают размеры фрагментов.

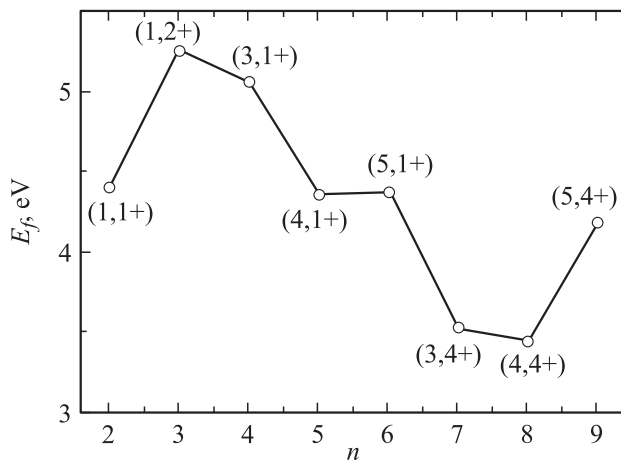


Рис. 7. То же, что на рис. 6, для заряженных кластеров $(\text{ZnO})_n^+$. Пары чисел $(k, n-k^+)$ обозначают размеры и заряд фрагментов.

$(\text{ZnO})_n^+$ на два фрагмента, нейтральный и заряженный, и выбирался наиболее энергетически выгодный канал. Отметим, что число каналов фрагментации при этом в 2 раза больше, чем для нейтрального кластера того же размера, поскольку распад с образованием пары фрагментов $(\text{ZnO})_k + (\text{ZnO})_{n-k}^+$ не эквивалентен по энергетике распаду с образованием пары $(\text{ZnO})_k^+ + (\text{ZnO})_{n-k}$. Зависимость $E_f(n)$ для заряженных кластеров является немонотонной и имеет явно выраженный минимум для кластеров с $n = 7$ и 8 , вероятность фрагментации которых значительно выше, чем более крупной частицы $(\text{ZnO})_9^+$. Расчеты показывают, что кластерные катионы относительно больших размеров, начиная с $n = 7$, распадаются преимущественно с образованием заряженного тетрамера ($n = 4$). Это подтверждает особую стабильность иона $(\text{ZnO})_4^+$ в ряду заряженных кластеров оксида цинка, обнаруженную при анализе других энергетических характеристик (рис. 4 и 5).

Полученные данные об относительной стабильности и фрагментации заряженных кластеров оксида цинка позволяют объяснить результаты недавних масс-спектрометрических исследований кластеров оксида цинка, синтезированных в газовой фазе при лазерной абляции ZnO [12–14]. В этих экспериментах при ионизации нейтральных кластеров электронным ударом была обнаружена аномально высокая концентрация тетрамера $(\text{ZnO})_4$, проявлявшегося в масс-спектре как „магический“ кластер. При этом энергия ионизирующих электронов (90 eV) существенно превышала потенциал ионизации кластеров $(\text{ZnO})_n$ (~ 7.7 eV [17]), что должно было приводить к эффективной фрагментации последних. Согласно расчетам настоящей работы ион $(\text{ZnO})_4^+$ является наиболее вероятным заряженным продуктом фрагментации кластеров достаточно больших размеров и обладает наибольшей стабильностью среди других кластерных катионов. Поэтому приведенные в [12–14] масс-спектры с „магическим“ кластером $(\text{ZnO})_4$ харак-

теризуют скорее не относительное содержание исходных нейтральных частиц, а распределение ионизованных фрагментов, среди которых наиболее стабильный тетрамер является доминирующим. Для анализа методом масс-спектрометрии истинного распределения по размерам нейтральных кластеров оксида цинка необходимо исключить (или, по крайней мере, минимизировать) фрагментацию кластеров при их ионизации путем использования, например, однофотонной фотоионизации.

4. Заключение

Методом теории функционала плотности определены структуры наиболее энергетически выгодных малых стехиометрических кластеров оксида цинка $(\text{ZnO})_n$ и соответствующих им положительных ионов $(\text{ZnO})_n^+$ ($n = 2-9$). Для $n = 2-7$ предпочтительными являются структуры в виде плоских колец, а для $n = 8$ и 9 — трехмерные каркасные структуры. Установлено, что при ионизации кластеров изменяется их геометрия и относительная стабильность. Рассмотрены различные критерии стабильности кластеров. Показано, что наиболее устойчивым среди нейтральных кластеров является тример $(\text{ZnO})_3$, а среди ионов — тетрамер $(\text{ZnO})_4^+$. Анализ фрагментации кластеров оксида цинка при их ионизации показал, что катион $(\text{ZnO})_4^+$ является наиболее вероятным заряженным продуктом диссоциативной ионизации достаточно больших кластеров ($n > 6$). Полученные результаты позволили объяснить недавние эксперименты [12–14] по масс-спектрометрии кластеров оксида цинка в лазерной плазме, в которых тетрамер $(\text{ZnO})_4$ был зарегистрирован как „магический“.

Список литературы

- [1] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.* **98**, 041 301 (2005).
- [2] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner. *Prog. Mater. Sci.* **50**, 293 (2005).
- [3] A. van Dijken, J. Makkinje, A. Meijerink. *J. Lumin.* **92**, 323 (2001).
- [4] S. Baruah, J. Dutta. *Sci. Technol. Adv. Matter* **10**, 013 001 (2009).
- [5] R. Podila, W. Queen, A. Nath, J.T. Arantes, A.L. Schoenhanz, A. Fazio, G.M. Dalpian, J. He, S.J. Hwu, M.J. Skove, A.M. Rao. *Nano Lett.* **10**, 1383 (2010).
- [6] Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures / Eds C. Jagadish, S. Pearton. Elsevier, Oxford, Amsterdam (2006). 600 p.
- [7] I. Ozerov, A.V. Bulgakov, D.K. Nelson, R. Castell, W. Marine. *Appl. Surf. Sci.* **247**, 1 (2005).
- [8] В.В. Покропильный, М.М. Касумов. *Письма в ЖТФ* **33**, 88 (2007).
- [9] A. Burnin, J.J. BelBruno. *Chem. Phys. Lett.* **362**, 341 (2002).
- [10] L.M. Kukreja, A. Rohlfing, P. Misra, F. Hillenkamp, K. Dreisewerd. *Appl. Phys. A* **78**, 641 (2004).

- [11] A. Dmytruk, I. Dmytruk, I. Blonsky, R. Belosludov, Y. Kawazoe, A. Kasuya. *Microelectronics J.* **40**, 218 (2009).
- [12] A.V. Bulgakov, A.B. Evtushenko, Y.G. Shukhov, I. Ozerov, W. Marine. *Appl. Phys. A* **101**, 585 (2010).
- [13] A.V. Bulgakov, A.B. Evtushenko, Y.G. Shukhov, I. Ozerov, W. Marine. *AIP Conf. Proc.* **1278**, 78 (2010).
- [14] А.В. Булгаков, А.Б. Евтушенко, Ю.Г. Шухов, И. Озеров, В. Марин. *Кв. электроника* **40**, 1021 (2010).
- [15] E.C. Behrman, R.K. Foehrweiser, J.R. Myers, B.R. French, M.E. Zandler. *Phys. Rev. A* **49**, R1543 (1994).
- [16] J.M. Matxain, J.M. Mercero, J.E. Fowler, J.M. Ugalde. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9494 (2003).
- [17] A.C. Reber, S.N. Khanna, J.S. Hunjan, M.R. Beltran. *Eur. Phys. J. D* **43**, 221 (2007).
- [18] B. Wang, S. Nagase, J. Zhao, G. Wang. *S. J. Phys. Chem. C* **111**, 4956 (2007).
- [19] B. Wang, X. Wang, G. Chen, S. Nagase, J. Zhao. *J. Chem. Phys.* **128**, 144 710 (2008).
- [20] A.A. Al-Sunaidi, A.A. Sokol, C. Richard, A. Catlow, S.M. Woodley. *J. Phys. Chem. C* **112**, 18 860 (2008).
- [21] A.V. Bulgakov, O.F. Bobrenok, V.I. Kosyakov, I. Ozerov, W. Marine, M. Heden, F. Rohmund, E.E.B. Campbell. *ФТТ* **44**, 594 (2002).
- [22] T. Xue, J. Luo, S. Shen, F. Li, J. Zhao. *Chem. Phys. Lett.* **485**, 26 (2010).
- [23] J.E. Readman, I. Gameson, J.A. Hriljac, P.P. Edwards, P.A. Anderson. *Chem. Commun.* **7**, 595 (2000).
- [24] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [25] R.G. Parr, W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York (1989) 333 p.
- [26] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross. *Density Functional Theory*. Springer, Berlin (1990) 302 p.
- [27] Gaussian 98, Revision A.1, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [28] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [29] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [30] L.-Z. Zhao, W.-C. Lu, W. Qin, C.Z. Wang, K.M. Ho. *J. Phys. Chem. A* **112**, 5815 (2008).
- [31] M. Jdraque, M. Martin. *Chem. Phys. Lett.* **456**, 51 (2008).