

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК СТАБІЛЬНОСТІ ЦЕОЛІТ-ФОСФАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ЯК ПІГМЕНТІВ ЛАКОФАРБОВИХ ПОКРИТТІВ

С. А. КОРНІЙ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

За кластерним підходом та квантово-хімічними методами PM7, а також функціоналом густини (DFT) змодельовано цеолітні комплекси, модифіковані фосфатами цинку, кальцію та марганцю і розраховано їх геометричну та електронну структури. Розраховано теплоту їх утворення, повну енергію, потенціал йонізації, найвищу зайняту та найнижчу незайняту молекулярну орбітальну енергію, енергетичну щільну, електронну жорсткість та хімічну м'якість. Проаналізовано перерозподіл електронної густини на атомах кисню цеолітної ланки під час формування зв'язку з кластерами фосфатів. За результатами аналізу енергії зв'язку у кластерній системі цеоліт-фосфат оцінено стабільність та реакційну здатність комплексів. Зроблено висновок, що комбіновані квантово-хімічні розрахунки комплексів цеолітна ланка-фосфат металу задовільно описують зміни як геометричних параметрів кластерів залежно від типу катіона, так і різницю в енергетичній стабільності, що може свідчити про різну реакційну здатність.

Ключові слова: *цеоліт, фосфати двовалентних металів, моделювання, квантово-хімічні методи PM7 та DFT, електронна структура, стабільність.*

Using the cluster approach and quantum chemical methods PM7 and density functional (DFT), complexes of modified zeolite with zinc, calcium and manganese phosphates were modeled, and their geometric and electronic structures were calculated. The values of their heat formation, total energy, ionization potential, its the highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbital energy, energy gap, electronic hardness and chemical softness were calculated. The redistribution of electron density on the oxygen atoms of the zeolite unit during the formation of a bond with phosphate clusters was analyzed. The stability and reactivity of the complexes were evaluated based on the analysis of the binding energy in the zeolite-phosphate cluster system. It is concluded that the combined quantum chemical calculations of zeolite-metal phosphate complexes satisfactorily describe changes in both the geometric parameters of clusters depending on the type of cation and the difference in energy stability, which may indicate different reactivity.

Keywords: *zeolite, divalent metal phosphates, modeling, PM7 and DFT quantum chemical methods, electronic structure, stability.*

Вступ. Важливим напрямком розвитку технологій протикорозійного захисту металів та сплавів є застосування лакофарбових покриттів із інгібувальними пігментами, які толерантні до навколишнього середовища [1–4], вискоєфективні та можуть замінити шкідливі речовини, зокрема, хромати [5]. Перспективні сьогодні пігменти йонообмінного типу [6, 7], які запобігають підплівковій корозії металу. До них належать алюмосилікатні мінерали, зокрема, цеоліти [8], йонообмінні властивості яких можна використати для створення “розумних покриттів” [9]. Оскільки цеоліти володіють нанопористою структурою, то можуть бути природними наноконтейнерами для інгібувальних катіонів або фосфатів, а отже, підвищити їх ефективність протикорозійного захисту [10–13].

За використання композитів, які складаються з модифікованих фосфатами цинку, кальцію, марганцю цеолітів, виникає синергічний ефект, оскільки одночасно вивільняються катіони металу з цеоліту та зростає розчинність фосфатів внаслідок формування нанорозмірної фази [14].

Згідно з електронною теорією речовини, під час модифікування цеоліту різними катіонами або фосфатами змінюється природа адсорбційних центрів, зокрема, їх заряд або електродонорні властивості [15–18]. Під час утворення комплексів цеоліт–фосфат може мінятися не тільки геометрична структура алюмосилікатного каркаса, а й його електронні характеристики – дипольний момент, енергію найвищої (НОМО) зайнятої та найнижчої (LUMO) незайнятої молекулярних орбіталей тощо. Ці параметри характеризують реакційну здатність та адсорбційні властивості модифікованих цеолітів.

Тому нижче, використовуючи кластерний підхід та комбіновані квантово-хімічні методи PM7 і методи функціонала густини (DFT), оцінили інгібувальні властивості комплексів із фосфатами металів (цинку, кальцію, марганцю), які, взаємодіючи зі середовищем, можуть розчинятися та виділяти катіони металів або фосфат-йони. Для цього визначали стабільність таких структур, а також їх геометричну та електронну структури.

Методика розрахунку. Для прогнозування взаємодії цеолітної ланки із фосфатами двовалентних металів використовували низку дескрипторів, які отримували квантово-хімічними розрахунками. Обраховали повну енергію системи, яка характеризує зміну електронної структури кластерів цеоліт–фосфат. Мінімальне значення її функціонала описує основний енергетичний стан системи, а електронна густина заряду – єдина характеристика, що визначає цей стан.

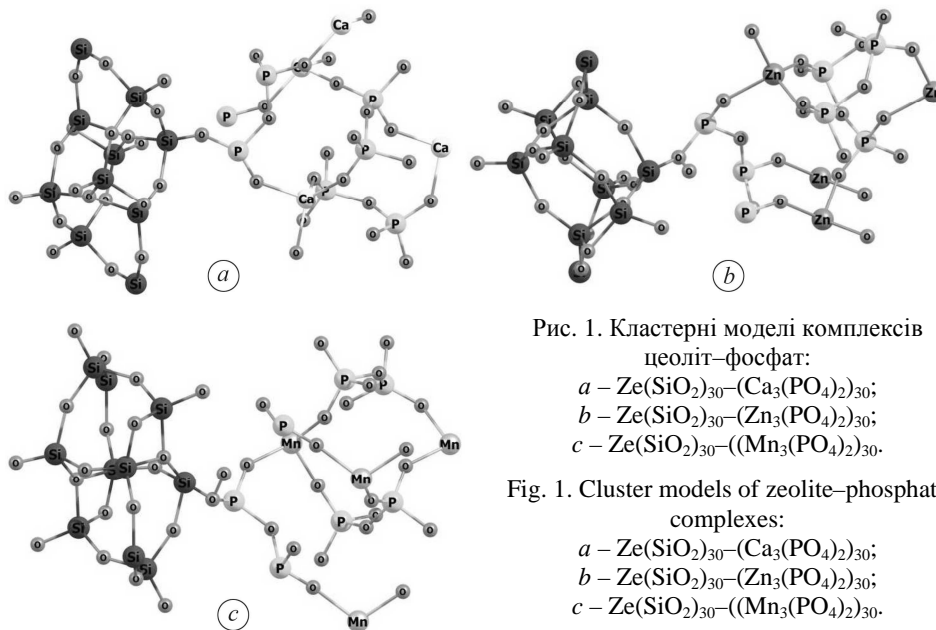


Рис. 1. Кластерні моделі комплексів цеоліт–фосфат:

- a* – $\text{Ze}(\text{SiO}_2)_{30}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)_{30}$;
- b* – $\text{Ze}(\text{SiO}_2)_{30}-\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2)_{30}$;
- c* – $\text{Ze}(\text{SiO}_2)_{30}-\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2)_{30}$.

Fig. 1. Cluster models of zeolite–phosphate complexes:

- a* – $\text{Ze}(\text{SiO}_2)_{30}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)_{30}$;
- b* – $\text{Ze}(\text{SiO}_2)_{30}-\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2)_{30}$;
- c* – $\text{Ze}(\text{SiO}_2)_{30}-\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2)_{30}$.

У результаті розрахунку отримали повну енергію E_{tot} кластерів цеоліт–фосфат, їх теплоту утворення H , енергію вищої зайнятої $E_{\text{НОМО}}$ та нижчої вільної E_{LUMO} молекулярних орбіталей, значення енергетичної щілини $\Delta = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{НОМО}}$, потенціал іонізації кластера, розподіл атомних зарядів за схемою Маллікена тощо. За електронною та геометричною структурами комплексів та індексами хімічної реактивності теоретично прогнозували стабільність систем та, відповідно, їх реакційну здатність.

Електронну та геометричну структури цеолітних комплексів визначали напівемпіричним методом PM7 [19], застосовуючи квантово-хімічну програму МОРАС [20], за якою оптимізували тривимірні структури кластерів цеоліт-фосфат. Оптимізованим параметром була загальна електронна енергія системи, яку обчислювали на кожному кроці процесу.

Електронну структуру таких кластерів уточнювали, використовуючи квантово-хімічну програму StoBe 2011 [21], DFT [22]. Застосовували узагальнене градієнтне наближення (GGA) для обмінно-кореляційного функціонала B88-LYP і базисного набору дубль- ζ з валентною поляризацією DZVP [23–25]. Для атомів кисню приймали базисний набір 6-31G**. Релятивістські ефекти не враховували.

Моделювали фрагмент структури цеоліту $\text{Ze}(\text{SiO}_2)_{30}$, який містив 10 атомів кремнію та 20 – кисню. Ці кластери утворювали зв'язок із кластерами фосфатів. Оптимізували геометрію без накладання елементів симетрії для всіх атомів кластера. Побудовані кластерні комплекси зображені на рис. 1.

Результати розрахунків та їх обговорення. Виявили (табл. 1), що параметри електронної структури можуть визначати як міжатомні взаємодії у комплексі цеоліт-фосфат, так і прогнозувати реакційну здатність, яка може вказувати на його стабільність.

Таблиця 1. Розраховані методом PM7 електронні характеристики кластерів цеолітів з фосфатами кальцію, цинку та марганцю

Кластер цеоліт-фосфат	$-H$, kcal/mol	$-E_{\text{tot}}$	I	E_{HOMO}	E_{LUMO}	Δ	η	σ
		eV						
$\text{Ze}(\text{SiO}_2)_{30}$	1347,3	6583,91	9,19	-9,20	-4,02	5,18	-	-
$\text{Ze}(\text{SiO}_2)_{30} - (\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)_{30}$	3458,7	18105,3	10,35	-10,35	-1,16	9,19	4,595	0,109
$\text{Ze}(\text{SiO}_2)_{30} - (\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2)_{30}$	2590,2	15536,4	12,33	-12,33	-4,67	7,66	3,830	0,131
$\text{Ze}(\text{SiO}_2)_{30} - (\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2)_{30}$	3008,4	16223,2	13,96	-13,96	-5,83	8,13	4,065	0,123

У межах напівемпіричної теорії квантової хімії і методом DFT встановили загальне правило, що визначає стабільність електронної структури молекул: індексом хімічної активності і стабільності молекули є її глобальна електронна жорсткість η , яку визначають за співвідношеннями [26, 27]

$$\eta = \frac{I - A}{2}, \quad \eta = -\frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2},$$

де значення I та A (спорідненість до електрона) відповідно рівні енергіям E_{HOMO} та E_{LUMO} .

Зі збільшенням параметра η рух молекул набуває стійкішої конфігурації, а якщо хімічна сполука відхиляється від рівноважної конфігурації, він зменшується. Іншими словами, коли система переходить до стану з більшою електронною жорсткістю, її стабільність зростає і, навпаки. Вкажемо також на можливості використання хімічної м'якості молекули σ , яку визначають зі співвідношення $\sigma = 1/2\eta$. Глобальна м'якість (обернене до жорсткості значення) необхідна для безпосереднього передбачення хімічної активності. Перерозподілу електронної густини в м'яких молекулах легший, ніж у жорстких, і вони є реакційно здатніші.

Таким чином, комплекс із фосфатом цинку має найнижчу жорсткість і реакційно здатніший. Зменшення параметра η означає полегшений перехід електро-

нів на катіонні форми поверхневих комплексів металів, через що збільшується їх здатність розчинятись з утворенням фосфат-йонів.

Більша реакційна здатність комплексу можлива за наближення його найнижчої вільної молекулярної орбіталі LUMO до вищої зайнятої НОМО (наближено – до рівня Фермі) металу. Рівень Фермі багатьох металів становить 4...5 eV і що ближче він до орбіталі LUMO адсорбційного комплексу, то легше електрофільна взаємодія електронів і формування міцнішого адсорбційного зв'язку на металі. Таке наближення енергетичних рівнів адсорбату з металом спостерігали для комплексів із фосфатом цинку та марганцю.

Відомо, що довжина віддалі Si–O в цеоліті типу Na–A становить ~ 1,6 Å, а валентні кути Si–O–Si знаходяться в діапазоні від 140 до 180°. Тому цікаво вивчити зміну довжин зв'язків та кутів під час зв'язування кластера цеоліту зі структурами фосфатів, тобто визначити, наскільки відчутно вони деформують структуру цеоліту. Зв'язки Si–O в цеолітах полярні ковалентні. Очевидно, атомні властивості матеріалу визначають взаємодії атомів Si з O та електростатичне поле на великій відстані внаслідок поляризації зв'язку Si–O. Ці властивості чутливі до перенесення заряду від Si до O. Теорія DFT дає можливість не тільки обчислювати розподіл заряду електронів самоузгодженим способом, а й вивчати властивості цеолітів із задовільною точністю [16].

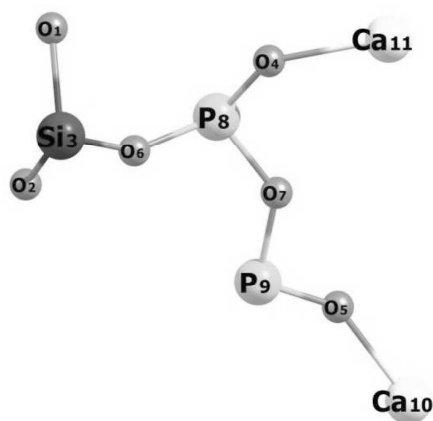


Рис. 2. Фрагмент кластерної моделі комплексів цеоліт–фосфат для розрахунку методом функціонала густини.

Fig. 2. A fragment of a cluster model of zeolite–phosphate complexes for calculation by the density functional method.

Розрахунками методом DFT встановили вплив типу фосфату на міжатомні віддалі та валентні кути на ділянках зв'язування кластера цеоліту з фосфатом. Ця ділянка (фрагмент кластера) складалася із 11 атомів, які зазнають найбільшого впливу під час формування зв'язку кластер цеоліту–кластер фосфату металу (рис. 2). У табл. 2 та 3 для порівняно геометричну структуру цього фрагмента та зарядовий стан його атомів.

Зміни структурних та зарядових характеристик фрагмента найвідчутніші для фосфату цинку, що корелює із енергетичними параметрами, розрахованими методом PM7. Зокрема, збільшення міжатомних віддалей P–O та Zn–O для фрагмента цеоліт–фосфат цинку узгоджується зі зміною енергетичних характеристик, які свідчать про меншу стабільність та більшу реакційну здатність його комплексу.

За розподілом зарядів на атомах комплексу чітких закономірностей не зафіксували. Заряд на атомі кремнію майже не змінюється залежно від катіона металу у кластері фосфату, та слабо – на атомах кисню, які зв'язані із атомом кремнію в кластері цеоліту, проти атомів кисню у кластерах фосфатів. Дещо збільшується заряд на атомі кальцію проти цинку, водночас зменшується заряд за абсолютним значенням на атомах кисню, з якими він контактує. Це дає можливість припустити зростання електрофільності льюїсівських центрів, тобто збільшення кислотності.

За результатами розрахунку повної енергії комплексів та їх кластерів оцінили енергію зв'язку фрагмента фосфату із цеолітною ланкою: $E_{\text{bind}} = (E_1 + E_2) - E$ (де E_1 , E_2 , E – повна енергія цеолітного кластера $\text{Ze}(\text{SiO}_2)_{30}$, повна енергія фосфатної групи та комплексу цеоліт–фосфат. Встановили, що енергія зв'язку фос-

фатних груп із цеолітною ланкою корелює із електронною жорсткістю комплексів та зменшується від фосфату кальцію до фосфату цинку (E_{bind} : 74,3 eV (Ca); 68,3 eV (Mn) та 46,8 eV (Zn)).

Таблиця 2. Розраховані методом DFT геометричні характеристики фрагмента кластера (рис. 2)

	Міжатомні віддалі d , Å	Валентні кути ϕ , grad
Цеоліт-фосфат кальцію		
Si ₃ -O ₁	1,707	–
Si ₃ -O ₂	1,677	–
Si ₃ -O ₆	1,334	–
P ₈ -O ₄	1,474	–
P ₈ -O ₆	1,472	–
P ₈ -O ₇	1,591	–
Ca ₁₁ -O ₄	1,955	–
Ca ₁₀ -O ₅	1,911	–
O ₁ -Si ₃ -O ₂	–	104,9
P ₈ -O ₄ -Ca ₁₁	–	140,9
O ₇ -P ₉ -O ₅	–	105,9
Цеоліт-фосфат цинку		
Si ₃ -O ₁	1,722	–
Si ₃ -O ₂	1,697	–
Si ₃ -O ₆	1,445	–
P ₈ -O ₄	1,621	–
P ₈ -O ₆	1,560	–
P ₈ -O ₇	1,766	–
Zn ₁₁ -O ₄	2,254	–
Zn ₁₀ -O ₅	2,199	–
O ₁ -Si ₃ -O ₂	–	109,85
P ₈ -O ₄ -Zn ₁₁	–	147,21
O ₇ -P ₉ -O ₅	–	116,87
Цеоліт-фосфат марганцю		
Si ₃ -O ₁	1,712	–
Si ₃ -O ₂	1,687	–
Si ₃ -O ₆	1,411	–
P ₈ -O ₄	1,498	–
P ₈ -O ₆	1,527	–
P ₈ -O ₇	1,612	–
Mn ₁₁ -O ₄	1,987	–
Mn ₁₀ -O ₅	1,981	–
O ₁ -Si ₃ -O ₂	–	105,16
P ₈ -O ₄ -Mn ₁₁	–	142,91
O ₇ -P ₉ -O ₅	–	107,34

Таблиця 3. Розраховані методом DFT заряди на атомах фрагмента кластера (рис. 2)

Кластер цеоліт-фосфат	O ₁	O ₂	O ₄	O ₅	O ₆	O ₇
Ze(SiO ₂) ₃₀ -(Ca ₃ (PO ₄) ₂) ₃₀	-0,198	-0,212	-0,345	-0,367	-0,218	-0,293
Ze(SiO ₂) ₃₀ -(Zn ₃ (PO ₄) ₂) ₃₀	-0,187	-0,206	-0,373	-0,387	-0,308	-0,301
Ze(SiO ₂) ₃₀ -(Mn ₃ (PO ₄) ₂) ₃₀	-0,201	-0,210	-0,370	-0,354	-0,254	-0,324
	Si ₃	Me ₁₀	Me ₁₁	P ₈	P ₉	
Ze(SiO ₂) ₃₀ -(Ca ₃ (PO ₄) ₂) ₃₀	0,649	1,456	1,348	0,468	0,356	
Ze(SiO ₂) ₃₀ -(Zn ₃ (PO ₄) ₂) ₃₀	0,605	1,132	1,258	0,612	0,418	
Ze(SiO ₂) ₃₀ -(Mn ₃ (PO ₄) ₂) ₃₀	0,603	1,645	1,412	0,489	0,467	

ВИСНОВКИ

Результати розрахунків комплексів цеолітна ланка-фосфат металу демонструють зміни як геометричних параметрів кластерів залежно від типу катіона, так і різницю в енергетичній стабільності, що може свідчити про різну реакційну здатність. Таким чином, комбіновані квантово-хімічні розрахунки напівемпіричним методом PM7 та методом DFT перспективні для комп'ютерного моделювання властивостей комплексів із цеолітами різного складу. Це дає можливість на атомно-молекулярному рівні вивчати механізми взаємодії фосфатів та компонентів корозивного середовища з цеолітами, а також за електронними характеристиками прогнозувати стабільність фосфатів під час їх взаємодії із цеолітним каркасом, що може свідчити про швидкість їх йонізації, а отже, підвищення інгібувальної здатності.

Робота виконана за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України в межах проекту № 2020.02/0063 “Синтез та властивості нових комплексних протикорозійних пігментів для лакофарбових покриттів на основі алюмосилікатних наноконтейнерів”.

1. *Snihirova D., Lamaka S. V., and Montemor M. F.* Smart composite coatings for corrosion protection of aluminium alloys in aerospace applications / Eds.: M. F. Montemor // Smart Composite Coat. and Membranes Transport, Structural, Environmental and Energy Appl. – Composites Sci. and Eng. – Portugal, 2016. – P. 85–121. DOI: 10.1016/B978-1-78242-283-9.00004-X.
2. *A comprehensive study of grape pomace extract and its active components as effective vapour phase corrosion inhibitor of mild steel / V. Vorobyova, O. Chygyrynets', M. Skiba, T. Zhuk, I. Kurmakova, and O. Bondar // Int. J. Corr. Scale Inhib. – 2018. – 7, № 2. – P. 185–202. DOI: 10.17675/2305-6894-2018-7-2-6.*
3. *Corrosion inhibition of aluminium alloy by rhamnolipid biosurfactant derived from Pseudomonas sp. PS-17 / I. M. Zin, V. I. Pokhmurskii, S. A. Korniy, O. V. Karpenko, S. B. Lyon, O. P. Khlopyk, and M. B. Tymus // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2018. – 65, № 6. – P. 517–527. DOI: 10.1108/ACMM-03-2017-1775.*
4. *Macrocyclic compounds as green corrosion inhibitors for aluminium: electrochemical, surface and quantum chemical studies / K. R. Ansari, S. Ramkumar, D. S. Chauhan, Md. Salman, D. Nalini, V. Srivastava, and M. A. Quraishi // Int. J. Corr. Scale Inhib. – 2018. – 7, № 3. – P. 443–459. DOI: 10.17675/2305-6894-2018-7-3-13.*
5. *Chromate replacement: What does the future hold? / O. Gharbi, S. Thomas, C. Smith, and N. Birbilis // NPJ Mat. Degrad. – 2018. – 2. – P. 12. [CrossRef]*
6. *Granizo N., Vega J. M., and de la Fuente D.* Ion-exchange pigments in primer paints for anticorrosive protection of steel in atmospheric service: Cation-exchange pigments // Prog. Org. Coat. – 2012. – 75. – P. 147–161. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.04.013.
7. *Ion – exchange pigments in primer paints for anticorrosive protection of steel in atmospheric service: Anion – exchange pigments / N. Granizo, J. M. Vega, D. Fuente, B. Chico, and M. Morcillo // Progress in Organic Coat. – 2013. – 76. – P. 411.*
8. *Auerbach S. M., Carrado K. A., and Dutta P. K.* Handbook of Zeolite Science and Technology. – New York: Marcel Dekker Inc., 2003. – 1170 p.

9. *Zheludkevich M., Tedim J., and Ferreira M.* “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers // *Electrochim. Acta.* – 2012. – **82**. – P. 314–323.
10. *Investigation of adsorption mechanism of phosphate(V) ions on the nanostructured Na–A zeolite surface modified with ionic polyacrylamide with regard to their removal from aqueous solution / M. Wiśniewska, T. Urban, S. Chibowski, G. Fijałkowska, M. Medykowska, A. Nosal-Wiercińska, W. Franus, R. Panek & K. Szewczuk-Karpisz // Appl. Nanosci.* – 2020. – **10**. – P. 4475–4485. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01397-9>
11. *Rassouli L., Naderi R., and Mahdavian M.* The role of micro/nano zeolites doped with zinc cations in the active protection of epoxy ester coating // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – **423**. – P. 571–583. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.06.245.
12. *Aluminium alloy corrosion inhibition by pigments based on ion exchanged zeolite / I. M. Zin, S. A. Korniy, A. R. Kytsya, L. Kwiatkowski, P. Ya. Lyutyi, and Ya. I. Zin // Int. J. Cor. Scale Inhib.* – 2021. – **10**, № 2. – P. 541–550.
13. *Protective properties of alkyd coatings inhibited by complex zeolite-phosphate pigment / I. M. Zin, S. A. Korniy, A. R. Kytsya, L. M. Bilyi, M.-O. M. Danylyak, and P. Ya. Lyutyi // Materials Science.* – 2020. – **56**, № 2. – P. 284–289.
14. *Protective properties of mechanochemically fabricated zeolite/phosphate anticorrosion pigments for paint coatings / S. A. Korniy, I. M. Zin, M.-O. M. Danylyak, O. P. Khlopyk, V. S. Protsenko, L. M. Bilyi, M. Ya. Holovchuk, and Ya. I. Zin // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* – 2021. – № 3. – P. 107–112.
15. *Density functional theory study of silica zeolite structures: stabilities and mechanical properties of SOD, LTA, CHA, MOR, and MFI / R. Astala, Scott M. Auerbach, and P. A. Monson // J. Phys. Chem. B.* – 2004. – **108**. – P. 9208–9215.
16. *Grenev I. V. and Gavrilov V. Y.* Calculation of microchannel parameters in aluminophosphate zeolites // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2015. – **208**. – P. 36–43.
17. *Фирсов Д. А., Толмачев А. М., Крюченкова Н. Г.* Квантово-химическое моделирование адсорбционных и каталитических процессов в поре цеолита типа NaX // *Вест. Московск. ун-та. Сер. 2. Химия.* – 2010. – **51**, № 1. – С. 38–42.
18. *Квантово-химическая оценка влияния атомов фосфора на электроноакцепторные свойства алюминий- и борсодержащих цеолитных кластеров / А. А. Кубасов, Л. Е. Китаев, С. В. Малышев, Ю. В. Новаковская // Вест. Московск. ун-та. Сер. 2. Химия.* – 2010. – **51**, № 5. – С. 339–346.
19. *Stewart J. J. P.* Морас: a semiempirical molecular orbital program // *J. Comput. Aided Mol. Des.* – 1990. – **4**, № 1. – P. 1–105.
20. *Stewart J. J. P.* Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and reoptimization of parameters // *J. Mol. Modeling.* – 2013. – **19**. – P. 1–32.
21. *StoBe* (Stockholm-Berlin version of deMon, a Density Functional Theory molecule/cluster package) [Электронный ресурс] // PC-based software to evaluate electronic states and properties of molecules and (atom) clusters using Density Functional Theory (DFT). Режим доступа: <http://www.fhi-berlin.mpg.de/KHsoftware/StoBe/index.html/>.
22. *Pokhmurskii V., Korniy S., and Kopylets V.* The theoretical study of interaction of water chloride containing environment components with CuAl₂ intermetallic surface // *J. of Cluster Sci.* – 2010. – **21**, № 1. – P. 35–43.
23. *Perdew J. P.* Accurate Density Functional for the Energy: Real-Space Cutoff of the Gradient Expansion for the Exchange Hole // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – **55**, № 16. – 1665 p.
24. *Becke A. D.* Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A.* – 1988. – **38**, № 6. – 3098 p.
25. *Lee C., Yang W., and Parr R. G.* Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**, № 2. – 785 p.
26. *Janak J. F.* Proof that $\partial E / \partial n_i = \epsilon$ in density functional theory // *Phys. Rev. B.* – 1978. – **18**. – P. 7165–7168.
27. *Yang W. and Parr R. G.* Hardness, softness and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 1985. – **82**. – P. 6723–6726.

Одержано 29.09.2021