

Моделирование процесса сегментации нанокластеров $Ti_{14}C_{13}$ и $Ti_{13}C_{14}$

A.A. Лисенко, В.В. Огородников, В.В. Картузов

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича
Национальной академии наук Украины (Киев, Украина)

Modeling of $Ti_{14}C_{13}$ и $Ti_{13}C_{14}$ Nanoclusters Segmentation Process

A.A. Lysenko, V.V., Ogorodnikov, V.V. Kartuzov

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science,
the National Academy of Sciences of Ukraine (Kiev, Ukraine)

С помощью программного комплекса «Gaussian'03» в приближении теории функционала электронной плотности проведены вычислительные эксперименты по сегментации нанокластеров. Показано, что даже метастабильные плоские формы типа Ti_5C_4 и Ti_4C_5 могут самопроизвольно образовывать нанокластеры $Ti_{14}C_{13}$ и $Ti_{13}C_{14}$ различной формы в зависимости от расстояния и относительной ориентации свободных плоскостей. При достаточно близком расположении плоскостей они образуют кубические нанокластеры. При большем относительном сдвиге возникают некубические формы типа «ковша» и «димера». Механизм сегментации обусловлен в первую очередь дальнедействующим взаимодействием металлических атомов из разных плоскостей. После образования «каркаса» из атомов металла происходит формирование связей Ti–C и окончательной конфигурации. Исследованы геометрические и электронные характеристики сегментированных нанокластеров, а также их энергетическая и структурная стабильность. Нанокластеры $Ti_{14}C_{13}$ и $Ti_{13}C_{14}$ кубической формы оказались гораздо устойчивее, чем некубические, причем наименьшая стабильность обнаружена у $Ti_{13}C_{14}$ в форме «ковша».

Ключевые слова: первопринципное моделирование, нанокластер, сегментация, самосборка, карбиды, $Ti_{14}C_{13}$, $Ti_{13}C_{14}$.

DOI 10.14258/izvasu(2014)1.2-33

Введение. Интерес к кластерным моделям сегментации кристаллов возрос после того, как экспериментально были получены стабильные нанокластеры. В системе Ti–C наиболее устойчивым оказался титанокарбид Ti_8C_{12} [1, с. 1411], имеющий фуллереноподобную форму C_{20} . Показано также [2, с. 3381], что кластеры с таким стехиометрическим составом

In the paper, modeling experiments on nanoclusters segmentation process are considered. The modeling is performed in the software package “Gaussian'03” with the Electron density functional theory approach. It is demonstrated that even metastable flat shape of Ti_5C_4 and Ti_4C_5 types can spontaneously form $Ti_{14}C_{13}$ and $Ti_{13}C_{14}$ nanoclusters of different shapes depending on distance and relative orientation of available surfaces. If the surfaces are adjacent to each other then cubic nanoclusters are formed. A relatively large shift forms nanoclusters of «bucket» and «dimer» type. Initially, the segmentation is dependent on a long-range interaction between metal atoms of different surfaces. After a “skeleton” of metal atoms is created, the Ti–C bonding occurs, and final configuration is formed. Cubic nanoclusters $Ti_{14}C_{13}$ and $Ti_{13}C_{14}$ are appeared to be more stable than the non-cubic ones with the lowest stability of $Ti_{13}C_{14}$ with the “bucket” form.

Key words: first principle modeling, nanocluster, segmentation, self-assembly, carbides, $Ti_{14}C_{13}$, $Ti_{13}C_{14}$.

могут существовать в разных симметричных формах. В [3, с. 9724] сообщается о получении серии кубических нанокристаллов со структурой NaCl: $Ti_{14}C_{13}$ (3x3x3), $Ti_{18}C_{18}$ (4x3x3), $Ti_{23}C_{22}$ (5x3x3), $Ti_{24}C_{24}$ (4x4x3), $Ti_{27}C_{27}$ (6x3x3), $Ti_{30}C_{30}$ (5x4x3), $Ti_{32}C_{32}$ (4x4x4), $Ti_{36}C_{36}$ (6x4x3). Существование этих образцов подтверждено в экспериментах [4, с. 1671] и, кроме того, сообщается

о получении нанокристаллов больших размеров: $Ti_{40}C_{40}$ ($5 \times 4 \times 4$), $Ti_{50}C_{50}$ ($5 \times 5 \times 4$), $Ti_{63}C_{62}$ ($5 \times 5 \times 5$). В [5, с. 666; 6, с. 495] подтверждается существование нанокластера $Ti_{14}C_{13}$ и других представителей системы Ti–C, в частности, нанокластера $Ti_{13}C_{22}$.

Кубический $Ti_{14}C_{13}$ ($3 \times 3 \times 3$) представляет собой элемент структуры NaCl и может служить «строительным кирпичиком» при сегментации TiC. Однако родственный «кирпичик» $Ti_{13}C_{14}$ ($3 \times 3 \times 3$) не удалось обнаружить в эксперименте [3, с. 495]. Различие между этими кластерами состоит в том, что в первом случае угловыми атомами являются атомы титана, а во втором — атомы углерода.

Теоретические расчеты структуры и свойств нанокластеров Ti_xC_y проведены в работах [7, с. 836; 8, с. 818; 9, с. 2906; 10, с. 9266; 11, с. 376]. Показано, что при равных теоретико-групповых условиях возможно возникновение разнообразных макроструктур, обусловленное физико-химическими свойствами атомов, в связи с чем вводится понятие каналов эволюции.

Вопросы самосборки, или сегментации, перечисленных выше нанокристаллитов, как и их стабильность, пока еще не изучены в должной мере. В частности, представляет интерес вопрос, как формируются кубические нанокристаллиты типа ($3 \times 3 \times 3$), ($4 \times 3 \times 3$) и подобные им, но с большим числом атомов, представляющие собой композиты из последовательности двух плоских фрагментов Ti_5C_4 и Ti_4C_5 . Возможно ли существование подобных форм, хотя бы в метастабильном состоянии, возможна ли фрагментация нанокристаллитов из этих плоскостей? В настоящей работе сделана попытка дать ответы на эти вопросы. С этой целью теоретически исследованы стабильность, взаимодействие плоских нанокластеров типов Ti_5C_4 и Ti_4C_5 и проведен ряд вычислительных экспериментов, помогающих понять условия процесса сегментации их в кубические кластеры $Ti_{14}C_{13}$ и $Ti_{13}C_{14}$. Расчеты моделей кластеров проводились «из первых принципов» в рамках теории функционала плотности с помощью программного комплекса «Gaussian’03» [12, с. 324].

Электронные свойства и стабильность плоских нанокластеров Ti_5C_4 и Ti_4C_5 . Программный комплекс «Gaussian’03» предоставляет широкие возможности в выборе методов и базиса в решении квантово-механической задачи определения полной энергии системы и ее электронных свойств. В настоящей работе в рамках теории функционала электронной плотности использовано приближение Бекке — Ли — Янга — Парра (B3LYP) [13, с. 5142] с минимальным базисом STO-3G. Он позволяет наиболее быстро получить достаточно реалистичную картину процесса оптимизации кластера. Однако для достаточно сложных объектов этот подход может дать недостаточно корректные величины полной энергии и распределения электронного заряда. Поэтому для более точных оценок были использованы и другие приближения.

На рисунке 1 представлены плоские кластеры, которые можно рассматривать как расщепление кубического нанокристаллита ($3 \times 3 \times 3$) на три плоскости Ti_5C_4 – Ti_4C_5 – Ti_5C_4 или Ti_4C_5 – Ti_5C_4 – Ti_4C_5 . В первом случае кристаллит $Ti_{14}C_{13}$ содержит превышение на один атом титана, а во втором $Ti_{13}C_{14}$ — на один атом углерода. Как следует из рисунка 1, оба плоских нанокластера имеют всего по три неэквивалентных атома: один центральный с координационным числом $K = 4$, четыре угловых ($K = 2$) и четыре атома в серединах ребер ($K = 3$). Соответственно, они образуют 12 связей Ti–C и среди них лишь две различные: «угловой атом – центр края» (1, 2) и «центр края – центральный атом грани» (2, 5). Угол между атомами 2–1–4 обозначим как A (2, 1, 4).

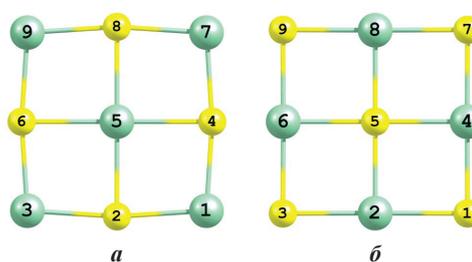


Рис. 1. Оптимизированные плоские кластеры Ti_5C_4 (a) и Ti_4C_5 (b)

В таблице 1 приводятся структурные, энергетические и электронные характеристики этих форм. Средняя энергия связи Ti–C вычислялась как энергия сцепления, деленная на количество связей в кластере. Величина щели в энергетическом спектре, отделяющая занятые состояния от свободных (LUMO–HOMO) имеет знак плюс при наличии полупроводниковой щели и знак минус — в случае перекрытия зон. Величины переноса электронного заряда по Малликену приведены для неэквивалентных атомов.

Влияние оптимизации видно по геометрическим параметрам плоских кластеров. В качестве исходного параметра длины связи Ti–C была задана величина 0,21 нм (экспериментальное значение 0,2176 нм). Из таблицы 1 следует, что в результате оптимизации произошло сжатие структуры, но не совсем равномерное. Расстояние от центрального атома к серединам сторон прямоугольника стало больше, чем расстояние от угловых атомов к серединам краев. Для Ti_5C_4 отношение этих длин равно 1,04, а для Ti_4C_5 — чуть меньше 1,03. Соответственно, угол прямоугольника увеличился в первом случае до 95° , а во втором — до 93° .

В целом, в обоих вариантах структура фигуры сохранилась лишь с некоторыми искажениями. Энергия сцепления и средняя энергия связи Ti–C немного больше у кластера Ti_5C_4 . Это говорит о том, что этот кластер имеет более прочную структуру.

Геометрические и электронные характеристики плоских нанокластеров

	Ti_5C_4	Ti_4C_5
Длина связи Ti–C (1,2), нм	0,1936	0,1925
Длина связи Ti–C (5,2), нм	0,2018	0,1977
Угол (2,1,4) град.	94,99	93,13
Энергия сцепления/атом, эВ	8,3753	8,0917
Средняя энергия связи Ti–C, эВ	6,2815	6,0688
LUMO-НОМО, эВ	0,6942	0,6095
Перенос заряда по Малликену:		
Угловой атом (1)	Ti 0,2117	C -0,2284
Атом в середине ребра (2)	C -0,3135	Ti 0,2589
Центральный атом (5)	Ti 0,4071	C -0,3103

Расчеты показывают, что оба объекта имеют в энергетическом спектре небольшую полупроводниковую щель. Перенос заряда однотипный: атомы титана отдают некоторую долю электронного заряда атомам углерода. Но если в Ti_5C_4 атом титана, расположенный в центре фрагмента, отдает наибольший заряд, а угловые атомы титана — меньший, но одинаковый, и атомы углерода имеют одинаковый заряд, то в Ti_4C_5 атомы титана 4 и 6 отдают несколько больший заряд, чем атомы 2 и 8. В углеродной подсистеме центральный атом забирает наибольшую долю заряда, а угловые атомы — меньшую, но равную часть.

Программный комплекс «Gaussian'03» позволяет рассчитывать колебательные спектры атомов молекул и кластеров. Расчет колебаний атомов позволяет не только установить наиболее активные частоты и тип колебаний, но и дать информацию о структурной стабильности рассматриваемого объекта. Так, наличие в спектре мнимых частот свидетельствует о том, что при оптимизации найдено не стационарное, а транзитное состояние [14, с. 34]. В случае плоских нанокластеров расчеты указали на наличие мнимых частот в спектрах обеих структур, т.е. Ti_5C_4 и Ti_4C_5 представляют собой метастабильные структурные образования, имеющие ограниченное время существования. В течение этого периода нанокластеры могут претерпеть структурные изменения или слиться с другими кластерами при сегментации.

Сегментация плоских нанокластеров Ti_5C_4 и Ti_4C_5 . Геометрическая оптимизация молекулы или кластера в программном комплексе «Gaussian'03» сводится к поиску минимума на поверхности потенциальной энергии градиентными методами [14, с. 34]. В качестве параметров минимизации используются неэквивалентные ближайшие расстояния между атомами, углы между межатомными связями и суммы длин связи между четырьмя атомами. Таким образом, даже для небольших кластеров количество параметров может оказаться довольно большим.

Например, для плоских кластеров Ti_5C_4 и Ti_4C_5 , состоящих из 9 атомов, число геометрических параметров составляет 52 и 68, соответственно. Для оптимизации структуры 27-атомного кубического кластера $Ti_{14}C_{13}$ используется 930 параметров.

Столь мощная процедура оптимизации может использоваться не только для уточнения конфигурации атомов в уже комплектных кластерах, но и в динамических задачах поведения свободных атомов, молекул и малых фрагментов. В число таких задач входит и сегментация нескольких нанокластеров, разделенных достаточно большими расстояниями друг от друга.

В данном разделе анализируются возможные случаи сегментации трех плоских нанокластеров типа Ti_5C_4 и Ti_4C_5 , отстоящих друг от друга на некотором расстоянии по двум осям координат. Цель вычислительных экспериментов состоит в решении двух вопросов. Во-первых, возможна ли сегментация трех плоскостей в кубический нанокластер и при каких условиях это может произойти? Во-вторых, как поведут себя выбранные плоские структуры при достаточно большом разупорядочении?

При простом параллельном сдвиге трех плоскостей особых проблем в сегментации в кубический нанокластер не возникает. Более интересны случаи взаимного перемещения плоскостей по двум осям. Результаты пяти вариантов сегментации представлены на рисунках 2–5. Обозначим последовательность трех плоских фрагментов Ti_5C_4 – Ti_4C_5 – Ti_5C_4 , как (1)–(2)–(3). Поместим начало координат в центральный атом фрагмента (2), в данном случае — атом углерода. Фрагмент (2) лежит в плоскости XZ, фрагменты (1) и (3) отделены от центрального (2) вдоль оси Y в одну и другую сторону.

Первый вариант сегментации представлен на рисунке 2. Показан процесс оптимизации при начальном сдвиге фрагментов по оси Y на величину $Dy = 0,4$ нм и по оси Z на величину $Dz = 0,1$ нм.

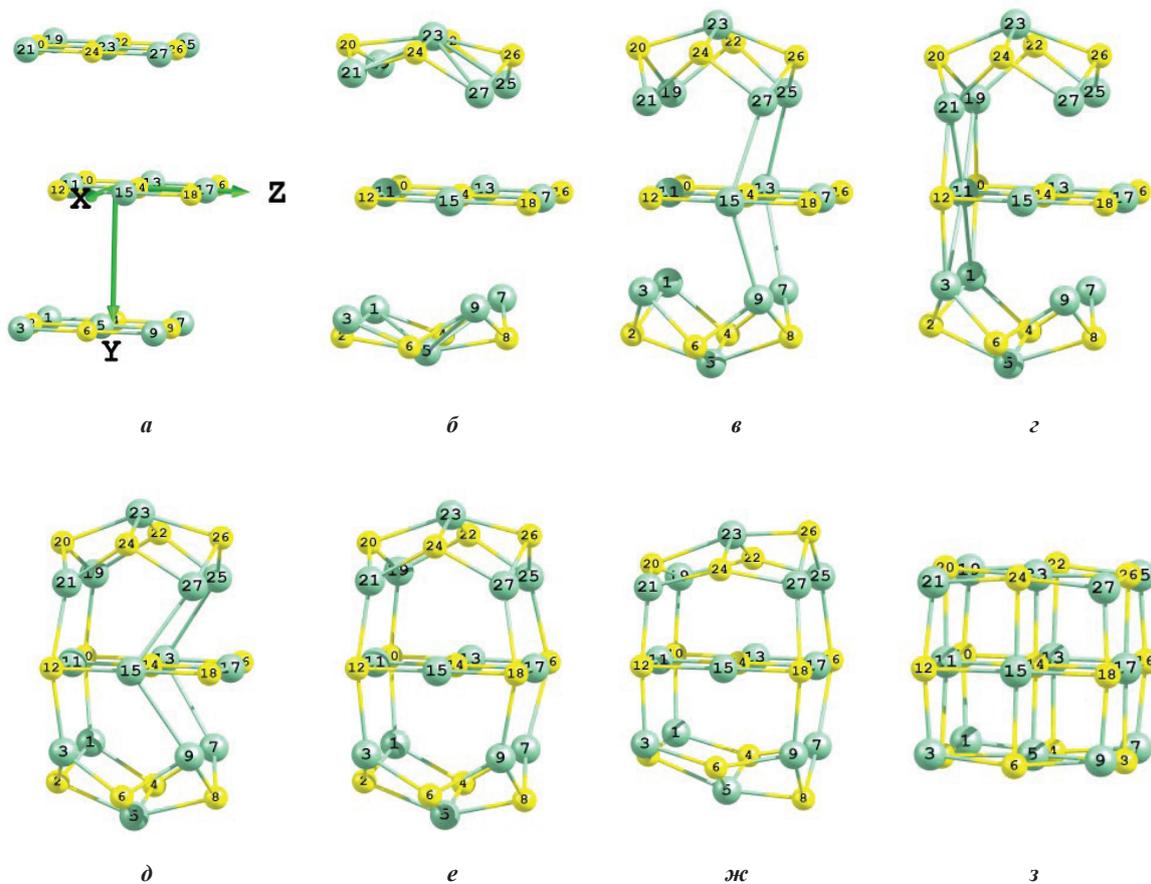


Рис. 2. Сегментация плоских фрагментов $Ti_5C_4-Ti_4C_5-Ti_5C_4$ ($Dy = 0,4$ нм, $Dz = 0,1$ нм) в кубический нанокластер в процессе геометрической оптимизации: а) исходная конфигурация; б) шаг 25; в) шаг 33; г) шаг 36; д) шаг 41; е) шаг 42; ж) шаг 50; з) шаг 93 – оптимизированная структура

Сегментация плоских фрагментов в кубический нанокластер $Ti_{14}C_{13}$ ($3 \times 3 \times 3$) представляет собой довольно сложный процесс. В первую очередь отметим, что наибольшую активность проявляют атомы титана, именно взаимодействие металл — металл соседних плоскостей вызывает притяжение фрагментов (1) и (3) к центральному (2). После того как «каркас» построен атомами титана (рис. 2е), начинается процесс упорядочения атомов углерода до полной симметрии кубика. Характерно, что центральный фрагмент (2) остается практически неизменным и картинка сохраняет симметрию по оси Y, поскольку в исходной конфигурации плоскости (1) и (3) сдвинуты относительно (2) на одно и то же расстояние.

Во *втором варианте* (рис. 3) рассматривалась сегментация системы плоских фрагментов с преобладанием атомов углерода $Ti_4C_5-Ti_5C_4-Ti_4C_5$ в кубический нанокластер $Ti_{13}C_{14}$ ($3 \times 3 \times 3$). Система координат выбиралась аналогично рассмотренному случаю, но теперь в центре фрагмента (2) находится атом титана, смещения вдоль осей остались прежними.

Процесс оптимизации протекает примерно по сценарию первого варианта, но с некоторыми особенностями. На первом этапе происходит сближение фрагментов (1) и (3) с плоским фрагментом (2) и попытка установить взаимодействие между атомами металла. Рисунки 2в и 3в иллюстрируют способы связывания.

В первом случае с атомами металла центральной цепочки атомов Ti–C–Ti плоскости (2) взаимодействуют атомы металла граничных цепочек Ti–C–Ti фрагментов (1) и (3), утративших плоскую форму. Во втором, напротив, атомы металла центральных цепочек Ti–C–Ti фрагментов (1) и (3) связываются с атомами металла граничной цепочки Ti–C–Ti плоского фрагмента (2). Но это взаимодействие оказывается неустойчивым (рис. 3г) и после смещения фрагментов (1) и (3) вдоль оси Z оказывается возможным и энергетически более выгодным установить связи Ti–C между границами фрагментов (рис. 3д). Такой же переход наблюдался и в первом варианте (рис. 2г, д). В обоих случаях эти связи образовывались на одних границах, затем фрагменты сближались и связи

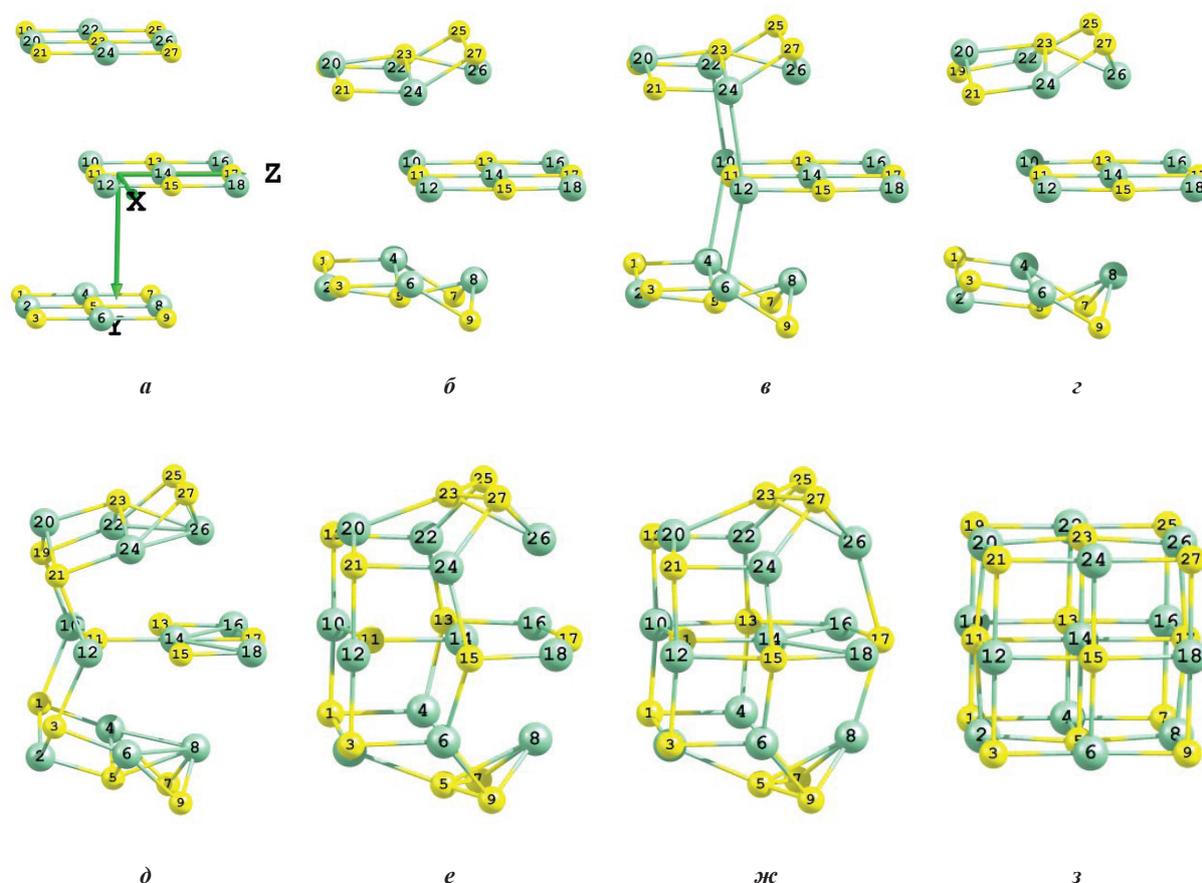


Рис. 3. Сегментация плоских фрагментов $Ti_4C_5-Ti_3C_4-Ti_4C_5$ ($Dy = 0,4$ нм, $Dz = 0,1$ нм) в кубический нанокластер в процессе геометрической оптимизации: а) исходная конфигурация; б) шаг 24; в) шаг 25; г) шаг 30; д) шаг 40; е) шаг 70; ж) шаг 73; з) шаг 107 — оптимизированная структура.

устанавливались на противоположных границах фрагментов (рис. 3е, ж). После этого окончательно устанавливалась высокосимметричная кубическая форма нанокластера.

В *третьем варианте* (рис. 4) рассмотрена сегментация плоских фрагментов $Ti_4C_5-Ti_3C_4-Ti_4C_5$ в кубический нанокластер $Ti_{13}C_{14}$ ($3 \times 3 \times 3$). Но в отличие от предыдущего случая, плоскости (1) и (3) сдвинуты по отношению к (2) на $Dz = +0,1$ нм и $Dz = -0,1$ нм соответственно. Смещение по оси X прежнее $Dx = 0,4$ нм. В этом случае главную роль в сегментации играет взаимодействие «металл — металл» атомов плоскостей (1) и (3) с атомами (2).

Центральный фрагмент (2) уже не сохраняет форму плоскости из-за смещения атомов углерода 13 и 17 (рис. 4б и 4в). «Каркас» кубического нанокластера (рис. 4г и 4д) также сформирован дальнедействующими связями атомов титана.

Четвертый и пятый варианты расчета самосборки нанокластеров $Ti_{14}C_{13}$ и $Ti_{13}C_{14}$ представлены на рисунке 5. Они отличаются от предыдущих тем, что в исходном состоянии (рис. 5а и 5в соответственно)

центральная плоскость (2) выдвинута вдоль оси Z относительно плоскостей (1) и (3) на большее расстояние (0,2 нм). Опуская промежуточные этапы эволюции, приводим конечные конфигурации, которые оказываются некубическими (рис. 5б и 5г соответственно). Первая конечная фигура напоминает ковш, вторая — димер.

В таблице 2 приведены некоторые структурные и энергетические характеристики самособранных нанокластеров. Отметим, что значения длин связей Ti-C в обоих кластерах довольно близки и отношение максимальной длины связи к минимальной составляет $\sim 1,08-1,09$. Из таблицы 2 следует, что более устойчивой структурой является кубический нанокластер $Ti_{14}C_{13}$, у которого все атомы углерода имеют по четыре связи с атомами титана.

Проведенные вычислительные эксперименты показывают, что плоские нанокластеры Ti_5C_4 и Ti_4C_5 при определенных дистанционных условиях могут самопроизвольно сегментироваться в кубические нанокластеры $Ti_{14}C_{13}$ и $Ti_{13}C_{14}$. Процесс сборки происходит исключительно в силу межатомного взаимодействия

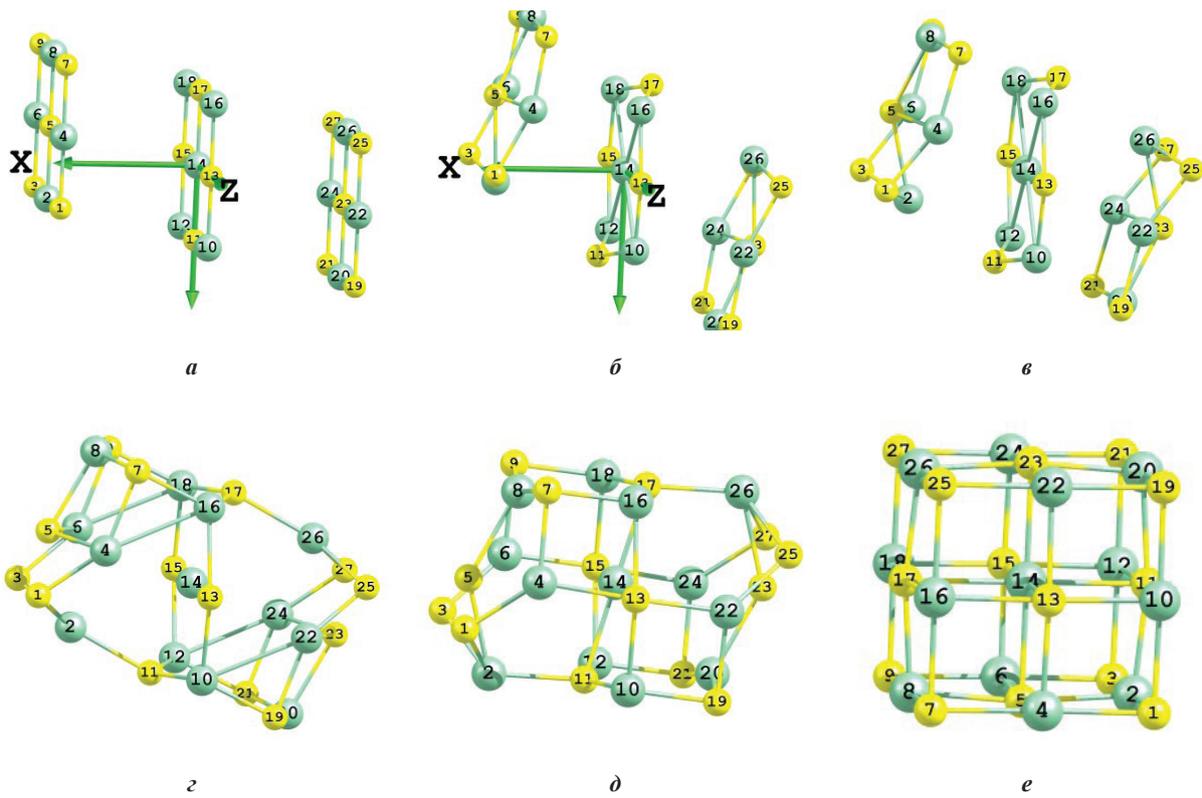


Рис. 4. Сегментация плоских фрагментов $Ti_4C_5-Ti_5C_4-Ti_4C_5$ ($D_y = 0,4$ нм, $D_z = 0,1$ нм) в кубический нанокластер в процессе геометрической оптимизации: *a*) исходная конфигурация; *б*) шаг 20; *в*) шаг 30; *г*) шаг 35; *д*) шаг 45; *е*) шаг 82 — оптимизированная структура

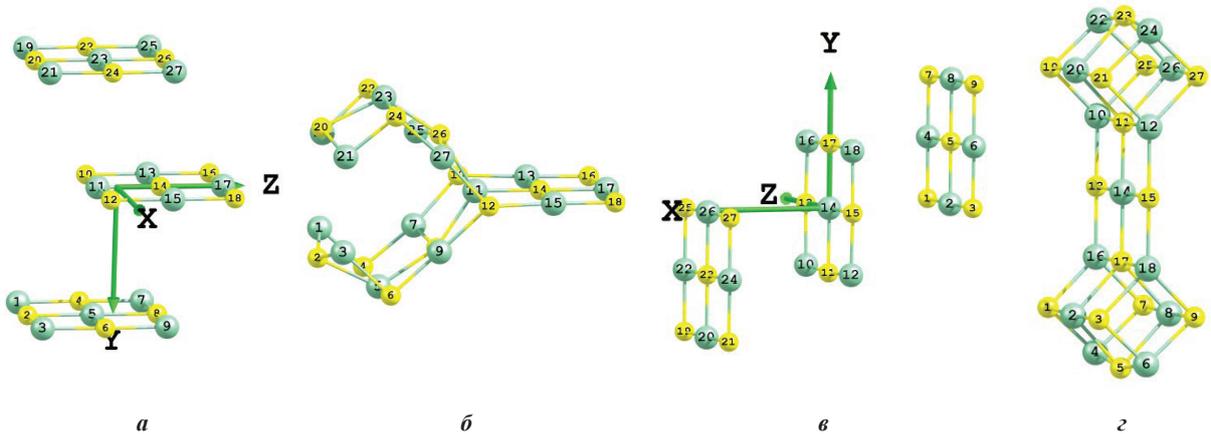


Рис. 5. Сегментация плоских фрагментов $Ti_5C_4-Ti_4C_5-Ti_5C_4$ (*a, б*) и $Ti_4C_5-Ti_5C_4-Ti_4C_5$ (*в, г*) в процессе геометрической оптимизации ($D_y = 0,4$ нм, $D_z = 0,2$ нм): исходные конфигурации — *a, в*; конечные оптимизированные структуры — *б, г*

9-атомных фрагментов друг с другом. Общим для всех вариантов является дальнедействующее взаимодействие металл — металл, сближающее фрагменты друг к другу. Лишь после того как фрагменты сместились настолько, что может сформироваться своего рода

каркас, начинается процесс поиска наиболее выгодной с энергетической точки зрения конфигурации атомов.

В том случае, если взаимный сдвиг плоскостей вдоль оси Z лежит в пределах $\sim 0,1$ нм (примерно половина длины связи Ti-C в объемном кристалле),

Таблица 2

Геометрические и электронные характеристики сегментированных нанокластеров

	$Ti_{14}C_{13}$ «кубик»	$Ti_{14}C_{13}$ «ковш»	$Ti_{13}C_{14}$ «кубик»	$Ti_{13}C_{14}$ «димер»
Наибольшая длина связи Ti–C, нм	0,2158	0,2088	0,2194	0,2101
Наименьшая длина связи Ti–C, нм	0,1990	0,1874	0,2021	0,1943
Число атомов с тремя связями C–Ti	0	10	8	9
Энергия сцепления, эВ/атом	10,373	9,510	10,370	9,804
НОМО — LUMO, эВ	0,666	0,392	0,716	0,573

сегментация плоских фрагментов приводит к образованию 27-атомного кубического нанокластера. При большем сдвиге (~0,2 нм) сегментация фрагментов приводит к некубическим формам. При этом расстояние между плоскостями вдоль оси X одинаково и составляет ~0,4 нм, которое близко к удвоенной длине связи Ti–C в объемном кристалле.

В таблице 2 приведены некоторые структурные и энергетические характеристики этих нанокластеров. Отметим, что значения длин связей Ti–C во всех четырех вариантах кластеров довольно близки, и отношение максимальной длины связи к минимальной составляет ~1,08–1,09.

Лишь для кластера «ковш» это отношение несколько больше — 1,11. Разбалансировка связей в кластере может приводить к структурной неустойчивости. В этом смысле наименее устойчивым является «ковш».

Структурная устойчивость кластера в большой степени зависит от амплитуды колебаний отдельных

атомов или группы атомов. В рассматриваемых объектах наиболее подвижны легкие атомы углерода, имеющие по три или по четыре связи с атомами титана. По-видимому, наименее прочными являются именно тройные связи. Из таблицы 2 следует, что наиболее устойчивой структурой является кубический нанокластер $Ti_{14}C_{13}$, у которого все атомы углерода имеют по четыре связи с атомами титана и у которого наибольшая энергия сцепления. Это согласуется с выводами в [7, с. 836] о стабильности кубических нанокластеров $Ti_{14}C_{13}$, обнаруженных экспериментально, а также о метастабильности аналогичных нанокластеров $Ti_{13}C_{14}$, которые экспериментально не зафиксированы.

Итак, перспективность вышеописанных исследований состоит в том, что они со временем откроют возможности создания новых материалов путем атомной самосборки разнообразных кристаллических форм с заданными свойствами.

Библиографический список

1. Guo B.C., Kerns K.P., Castleman A.W. $Ti_8C_{12}^+$ -metallo-carbohedrenes: A New Class of Molecular Clusters // *Science*. — 1992.
2. Dasog M., Scott R.W.J. Understanding the Oxidative Stability of Gold Monolayer-protected Clusters in the Presence of Halide Ions Under Ambient Conditions // *Langmuir*. — 2007. — №6.
3. Pilgrim J.S., Duncan M.A. Beyond Metallo-carbohedrenes: Growth and Decomposition of Metal-carbon Nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. — 1993.
4. Helden G., Heijnsbergen D., Meijer G. Resonant Ionization Using IR Light: a New Tool to Study the Spectroscopy and Dynamics of Gas-Phase Molecules and Clusters // *J. Phys. Chem.* — 2003. — №11.
5. Selvan R., Pradeep T. Recent Advancements in the Chemistry of Metallo-carbohedrenes // *Current Sci.* — 1998. — №8.
6. Rohmer M., Bernard M., Poblet J. Structure, Reactivity, and Growth Pathways of Metallo-carbohedrenes M_8C_{12} and Transition Metal/carbon Clusters and Nanocrystals: A Challenge to Computational Chemistry // *Chem. Rev.* — 2000. — №2.
7. Zhang Q., Lewis S.P. Weak Bonding of Carbon Atoms at Corner Sites in Titanium-carbide Nanocrystals // *Chem. Phys. Letters*. — 2003.
8. Ивановская В.В., Сафонов А.А., Ивановский А.Л. Межатомные взаимодействия в кубическом нанокристаллите $Ti_{14}C_{13}$ // *Журнал структурной химии*. — 2001. — №4.

9. King R.B. Chemical Applications of Topology and Group Theory. 34. Structure and Bonding in Titanocarborane Cages // *Inorgan. Chem.* — 2000. — №13.
10. Sau T.K., Pal A., Pal T. Size Regime Dependent Catalysis by Gold Nanoparticles for the Reduction of Eosin // *Journal of Physical Chemistry.* — 2001. — №38.
11. Илюшин Г.Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М., 2003.
12. Frisch M.J. et al Gaussian 03, Revision B.03. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
13. Collins J.B., Schleyer P.R., Binkley J.S., and Pople J.A. *J. Chem. Phys.* — 1976.
14. Foresman J.B., Frisch E. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* // Gaussian, Inc. — Pittsburgh PA, 1996.