



Nghiên cứu các cấu trúc của cluster Sc_2B_8 bằng giải thuật di truyền kết hợp lý thuyết phiếm hàm mật độ (GA-DFT) và sự hấp phụ CO của chúng

An investigation on the structures of Sc_2B_8 clusters by a combination of the genetic algorithm and density functional theory (GA-DFT) and its CO-adsorption

Nguyễn Minh Thảo^{1,2,3*}, Nguyễn Thị Ngọc Trâm⁴, Nguyễn Thị Lan Hương⁵, Bùi Thọ Thanh^{1,2}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

³Trường Đại học Đồng Tháp

⁴Trường Đại học Trà Vinh

⁵Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: nmthao@dthu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 20/5/2021

Keywords:

Sc_2B_8 cluster, genetic algorithm, density functional theory, adsorption

ABSTRACT

The structures of Sc_2B_8 were investigated by a combination of genetic algorithm (GA) with PBE functional (GA-DFT). Its CO-adsorption were studied by calculations with PBE functional. Many structures include local minimum and global minimum structures were determined. The structural parameters, relative energy, energetic properties, dissociation energy were reported. Results indicated that CO molecule can be adsorbed at many positions of these clusters. Scandium doped boron cluster can be used to produce materials that can treat CO gas by adsorption method.

Giới thiệu chung

Boron là nguyên tố bán dẫn với vỏ thiếu hụt electron gồm 3 electron hóa trị. Boron có nhiều ứng dụng trong nhiều lĩnh vực của cuộc sống như xúc tác công nghiệp, điện tử, y sinh, và vật liệu [1,2]. Do đó, các cluster boron được nghiên cứu để nâng cao khả năng ứng dụng, phục vụ cho sự phát triển khoa học, đời sống xã hội. Việc pha tạp các cluster boron với các nguyên tử kim loại chuyển tiếp có thể làm thay đổi tính chất của các cluster này. Vật liệu dựa trên nền boron được sử dụng để xây dựng nên vật liệu siêu cứng, vật liệu bán dẫn, hấp phụ tích trữ khí [3,4]. Khi pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp như Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, cấu trúc và tính

chất của cluster thay đổi, khả năng ứng dụng của các cluster được tăng cường [3,5-12].

Cluster giữ vai trò quan trọng trong việc giải thích các tính chất vật lý và hoá học của vật chất có kích thước nhỏ như phân tử cho đến vật liệu rắn. Tùy thuộc vào kích thước, các cluster có hoạt tính hóa học, sinh học và các tính chất quang học, tính chất từ rất khác nhau. Cấu trúc của một số cluster boron chứa scandi được nghiên cứu được nghiên cứu bằng các phương pháp bằng các tính toán lý thuyết [3,8,9,11]. Các cluster ScB_n có thể được tạo thành bằng cách thay thế một nguyên tử Sc vào vị trí nguyên tử B của cluster B_{n+1} hay cộng thêm một nguyên tử Sc vào cluster B_n [9]. Một số cluster boron pha tạp kim loại chuyển tiếp như CoB_{18}^- và MnB_{16}^- đã được nghiên cứu bằng phổ quang

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.030>

electron thực nghiệm với bức xạ 193 nm và được nghiên cứu bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ, phương pháp tính đa cấu hình [5,13]. Kết quả tính toán đã xác định các cấu trúc của cluster CoB_{18}^- [13] và MnB_{16}^- [5] và đã mô phỏng được phổ quang electron của chúng.

Các thông tin về cấu trúc của các cluster rất khó xác định được bằng thực nghiệm. Lĩnh vực nghiên cứu Hoá học lượng tử tính toán ra đời, phục vụ đất lực cho các nhà nghiên cứu. Cấu trúc hình học và cấu trúc electron, năng lượng, tần số dao động điều hoà của các cluster boron và kim loại chuyển tiếp đều có thể tính được bằng hoá học lượng tử với độ tin cậy cao. Việc tối ưu hóa cấu trúc sẽ tìm ra cấu trúc cực tiểu gần với cấu trúc đầu vào. Cấu trúc cực tiểu này có thể là cấu trúc cực tiểu địa phương LM (local minimum) hoặc cấu trúc cực tiểu toàn bộ GM (global minimum). Trong đó, cấu trúc cực tiểu toàn bộ là cấu trúc có năng lượng thấp nhất. Nhiều phương pháp tra cứu được sử dụng để xác định cấu trúc cực tiểu toàn bộ như phương pháp tối ưu hóa dòng hạt PSO (particle swarm optimization), giải thuật di truyền GA (genetic algorithm) [14,15].

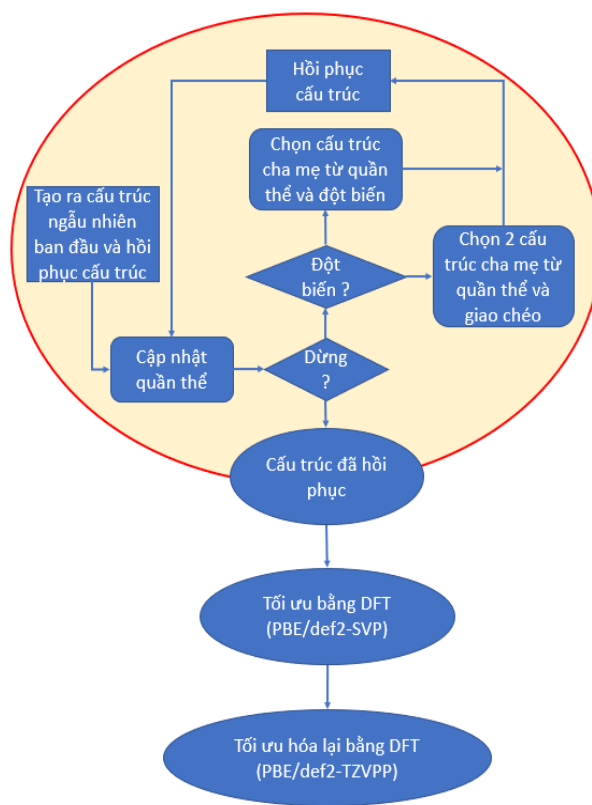
Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu tính toán các cấu trúc cực tiểu trên bề mặt thế năng của cluster Sc_2B_8 bằng phương pháp GA-DFT. Kết quả tính sẽ đưa ra nhiều cấu trúc cực tiểu. Các cấu trúc cực tiểu thu được sẽ đóng góp thêm vào cơ sở dữ liệu cấu trúc của cluster Sc_2B_8 . Bằng phương pháp GA-DFT, cấu trúc cực tiểu toàn bộ GM sẽ được xác định với độ tin cậy cao hơn. Khả năng hấp phụ CO được tính toán bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ với phiếm hàm PBE được sử dụng. Kết quả sẽ cho dự đoán khả năng hấp phụ, hoạt hóa liên kết bền trong CO, góp phần định hướng thiết kế vật liệu xử lý khí CO độc hại.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Cấu trúc của các cluster Sc_2B_8 được nghiên cứu bằng giải thuật di truyền kết hợp với lý thuyết phiếm hàm mật độ [14,16-19]. Giải thuật di truyền được thực hiện với 20 cluster được tạo ra với cấu trúc ngẫu nhiên ban đầu. Các thế hệ tiếp theo bao gồm 15 cluster bao gồm các cấu trúc thừa kế, giao chéo, đột biến, hoặc được tạo ra ngẫu nhiên. Giải thuật di truyền được thực hiện bằng code USPEX 10.3 [20-22] kết hợp với code PWSCF của gói Quantum Espresso 6.2 để tính năng lượng cấu trúc [23]. Quá trình được thiết lập dừng tính toán nếu năng lượng của cấu trúc cực tiểu ở mỗi thế hệ trong 5 thế hệ kế tiếp khác nhau không quá 0,01 eV hoặc đạt số thế hệ tối đa là 10 thế hệ. Kết quả là quá

trình tính toán tối ưu hóa cấu trúc cluster Sc_2B_8 bằng giải thuật di truyền đã dừng lại sau 7 thế hệ.

Tất cả các cấu trúc thu được từ giải thuật di truyền được tối ưu hóa không ràng buộc đối xứng bằng phiếm hàm PBE [24] với bộ hàm cơ sở def2-SVP cho tất cả các nguyên tố. Để cải thiện năng lượng, các cấu trúc đã tối ưu ở mức lý thuyết PBE/def2-SVP được tối ưu hóa lại ở mức lý thuyết cao hơn PBE/def2-TZVPP. Các cấu trúc thu được có đối xứng đặc biệt được tối ưu hóa lại với sự ràng buộc đối xứng. Các phép tính bằng phiếm hàm PBE được thực hiện bằng phần mềm ORCA 4.2.1 [25].



Hình 1: Các bước tính toán tối ưu hóa cấu trúc cluster ở các mức lý thuyết khác nhau

Các cấu trúc cluster bền được thực hiện quá trình hấp phụ 1 phân tử CO và 2 phân tử CO. Các cấu trúc hấp phụ phân tử CO thứ nhất được thực hiện bằng cách đặt 1 phân tử CO xung quanh cluster Sc_2B_8 ở nhiều vị trí. Cấu trúc hấp phụ 2 phân tử CO được thực hiện theo 2 cách bao gồm đặt ngẫu nhiên 1 phân tử CO lên cấu trúc bền $\text{Sc}_2\text{B}_8\text{-CO}$ và đặt 2 phân tử CO ngẫu nhiên tại các vị trí có thể của cluster Sc_2B_8 bền.

Tần số dao động điều hòa được tính toán. Nếu tất cả các giá trị dao động điều hòa thu được đều dương thì cấu trúc ứng với cực tiểu trên bề mặt thế năng. Nếu trong các giá trị tần số thu được có giá trị âm, cấu trúc được tối ưu lại. Một bộ tọa độ ngẫu nhiên của các

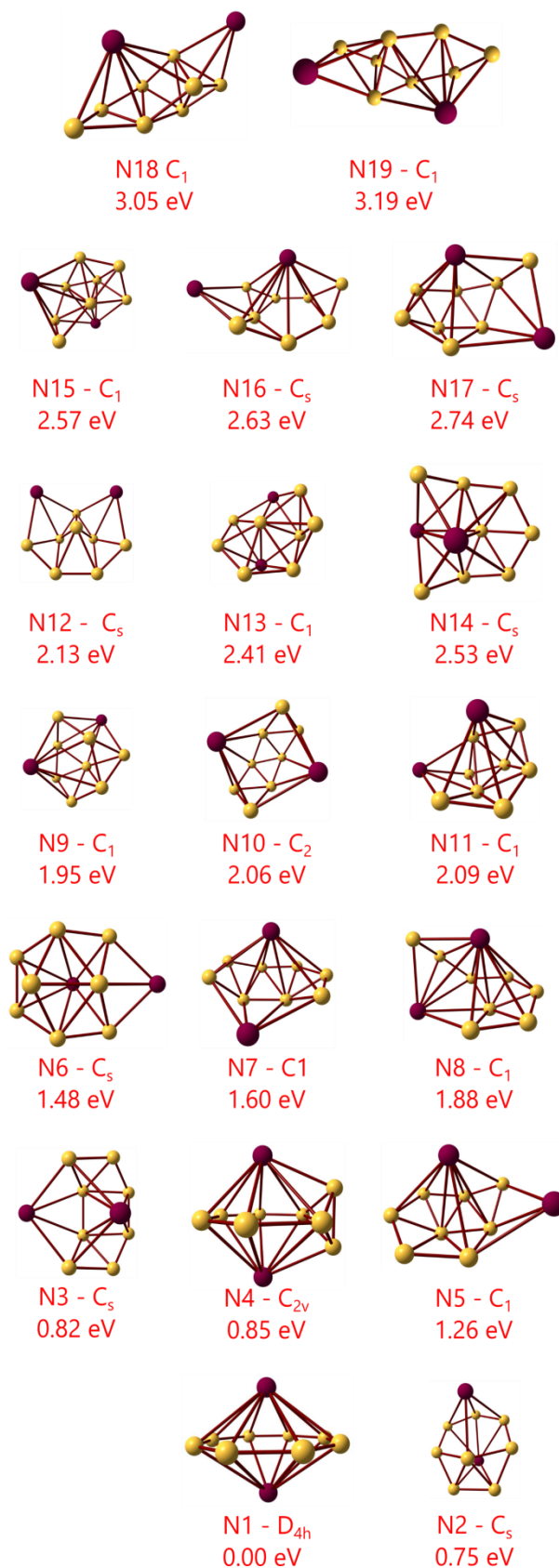
nguyên tử được chọn lựa khi thực hiện dao động ứng với tần số âm đó để bắt đầu sự tối ưu hóa lại.

Kết quả và thảo luận

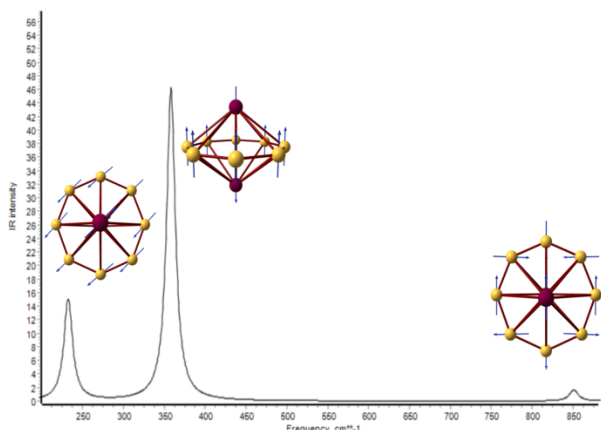
Cấu trúc, năng lượng tương đối của các đồng phân Sc_2B_8

Cấu trúc, năng lượng tương đối của các đồng phân của cluster Sc_2B_8 thu được như Hình 2. Đồng phân cực tiểu toàn bộ N1 có cấu trúc đối xứng D_{4h} với 2 nguyên tử Sc đối xứng nhau qua tâm mặt phẳng của vòng B_8 . Kết quả cấu trúc N1 này giống với các công bố trước đây [3,8]. Các cấu trúc N2-N4 có năng lượng tương đối so với cấu trúc cực tiểu toàn bộ lần lượt là 0,75; 0,82; 0,85 eV theo kết quả tính bằng phiếm hàm PBE, bộ hàm cơ sở def2-TZVPP. Trong nghiên cứu [8], hai cấu trúc tương ứng với cấu trúc N1 và N4 đã được công bố với phiếm hàm B3LYP. Năng lượng tương đối ở mức lý thuyết B3LYP là 0,00 eV và 0,95 eV. Năng lượng tương đối của N1 và N4 lần lượt là 0,00 và 0,85 eV tính bằng PBE/def2-TZVPP. Như vậy, cấu trúc cực tiểu N1 và N4 tìm được trong nghiên cứu này có cấu trúc và năng lượng tương đối phù hợp với nghiên cứu. Cấu trúc N2 bền hơn cấu trúc N4 0,10 eV theo kết quả tính theo mức lý thuyết PBE/def2-TZVPP. Cấu trúc N3 có năng lượng gần như suy biến với cấu trúc N4. Cấu trúc của các đồng phân N2, N3 và N4 có đối xứng lần lượt là C_s , C_s , C_{2v} . Như vậy, phép tính GA-DFT trong nghiên cứu này đã bổ sung thêm 2 cấu trúc cực tiểu N2, N3 với độ bền ở giữa đồng phân N1 và N4 ở công bố trước đây [8]. Ngoài ra, nhiều cấu trúc cực tiểu cực bộ có năng lượng cao hơn được xác định bằng tính toán.

Số giá trị tần số dao động điều hòa của cluster tuân theo quy tắc $3N - 6$ tính cho hệ không thẳng với N là số nguyên tử trong cấu trúc. Giá trị tần số dao động điều hòa của đồng phân N1 là 231,28; 231,31; 279,40; 279,40; 282,03; 282,64; 320,81; 321,52; 326,35; 357,30; 422,60; 422,60; 424,56; 480,74; 480,75; 521,09; 697,40; 851,87; 851,88; 1178,13; 1178,41; 1355, 84; 1355,85; 1515,66. Sáu dao động có giá trị tần số bằng 0 ứng với 3 dao động quay và 3 dao động tịnh tiến. Các kiểu dao động làm thay đổi moment lưỡng cực của phân tử cho pic tín hiệu trong phổ dao động hồng ngoại. Phổ dao động của đồng phân N1- Sc_2B_8 như Hình 3 gồm các pic tại vị trí số sóng $\sim 231\text{ cm}^{-1}$, $\sim 357\text{ cm}^{-1}$, $\sim 852\text{ cm}^{-1}$. Hai pic đầu tại vị trí $\sim 231\text{ cm}^{-1}$, $\sim 357\text{ cm}^{-1}$ ứng với dao động đối xứng. Pic tại vị trí $\sim 852\text{ cm}^{-1}$ ứng với dao động bất đối xứng.



Hình 2: Các cấu trúc cực tiểu của cluster Sc_2B_8



Hình 3: Phổ dao động của đồng phân N1-Sc₂B₈ tính bằng phiếm hàm PBE/def2-TZVPP

Năng lượng ion hóa và ái lực electron của cluster Sc₂B₈

Các quá trình tách electron, nhận electron của cluster trung hòa Sc₂B₈ với cấu trúc N1 cũng được tính toán tối ưu ở mức lý thuyết PBE/def2-TZVPP. Các cluster cation và cluster anion tạo thành có cấu trúc như cluster trung hòa. Giá trị năng lượng ion hóa (IE) và ái lực electron (AE) được tính theo công thức:

$$IE = E(\text{Sc}_2\text{B}_8^+) - E(\text{Sc}_2\text{B}_8)$$

$$AE = E(\text{Sc}_2\text{B}_8) - E(\text{Sc}_2\text{B}_8^-)$$

Trong đó, E(Sc₂B₈), E(Sc₂B₈⁺), E(Sc₂B₈⁻) lần lượt là năng lượng của cluster trung hòa Sc₂B₈, cluster cation Sc₂B₈⁺, và cluster anion Sc₂B₈⁻ ở trạng thái cơ bản.

Giá trị IE và EA tính được lần lượt là 6,61 eV và 1,64 eV theo phiếm hàm PBE, bộ hàm cơ sở def2-TZVPP. Giá trị IE và vAE tính ở mức lý thuyết CCSD(T)/6-311+G(2df)//B3LYP/6-311+G(d) lần lượt là ~8,7 eV và ~1,7 eV [8]. Giá trị vIE và vAE là năng lượng ion hóa và ái lực electron của cluster trung hòa được tính bằng các giá trị E(Sc₂B₈), E(Sc₂B₈⁺), E(Sc₂B₈⁻) ở cấu trúc đã tối ưu của cluster trung hòa.

Sự hình thành cluster Sc₂B₈ từ các cluster kích thước bé

Biến thiên năng lượng phản ứng của quá trình A → B được tính theo công thức: ΔE = E_B - E_A. Trong đó: E_A là tổng năng lượng của các cluster tham gia; E_B là năng lượng của cluster sản phẩm; các giá trị năng lượng này thu được từ tính toán ở cùng mức lý thuyết. Năng lượng hấp phụ CO trên cluster Sc₂B₈ cũng được tính theo công thức này.

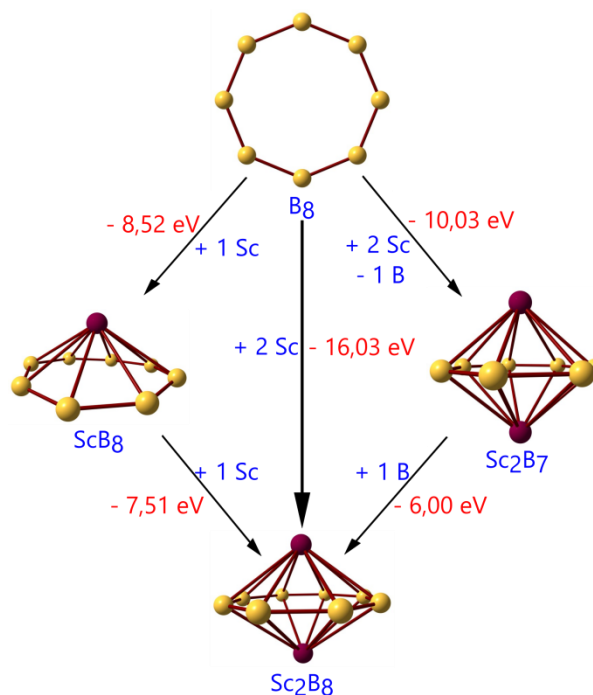
Sơ đồ cho thấy cluster Sc₂B₈ có thể được hình thành từ các cluster kích thước bé hơn như cluster B₈, ScB₈, Sc₂B₇ qua sơ đồ trong Hình 4. Các giá trị năng lượng

tính được bằng phiếm hàm PBE, bộ hàm cơ sở def2-TZVPP như Bảng 1 và Hình 4.

Bảng 1: Biến thiên năng lượng phản ứng ΔE của các quá trình hình thành cluster Sc₂B₈

Quá trình	ΔE (eV)
B ₈ + Sc → ScB ₈	- 8,52
ScB ₈ + Sc → Sc ₂ B ₈	- 7,51
B ₈ + 2 Sc - B → Sc ₂ B ₇	- 10,03
Sc ₂ B ₇ + B → Sc ₂ B ₈	- 6,00
B ₈ + 2 Sc → Sc ₂ B ₈	- 16,03

Hai nguyên tử Sc có thể được hấp phụ lần lượt lên 2 bề mặt của cluster B₈ dạng vòng phẳng 8 cạnh tạo nên cluster ScB₈ và Sc₂B₈. Cluster Sc₂B₈ cũng có thể được hình thành bằng cách thêm một nguyên tử B đi vào mặt phẳng vòng B₇ của cluster Sc₂B₇.

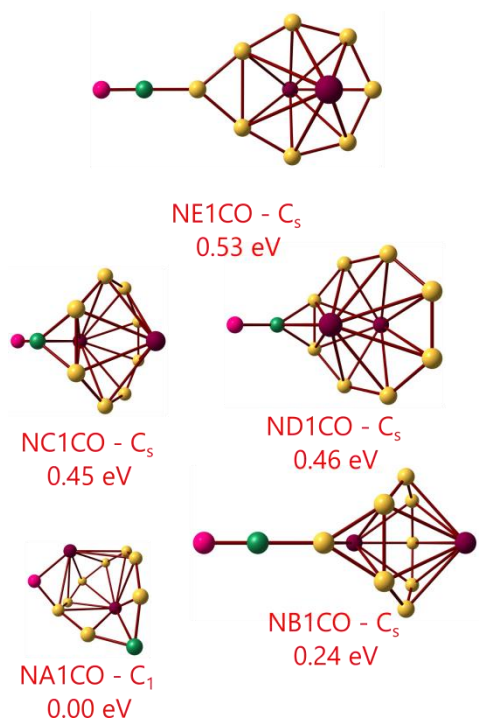


Hình 4: Sự hình thành cluster Sc₂B₈ từ các cluster kích thước bé tính theo mức lý thuyết PBE/def2-TZVPP

Cấu trúc hấp phụ CO trên cluster Sc₂B₈

Sự hấp phụ một phân tử khí CO trên cluster Sc₂B₈ bền được trình bày như Hình 5. Màu sắc hiển thị của các nguyên tố tương ứng: B – vàng **B**, Sc – nâu **Sc**, C – xanh **C**, O – tím **O**. Độ dài liên kết của C và O

trong phân tử CO tính bằng phiếm hàm PBE, bộ hàm cơ sở def2-TZVPP là 1,136 Å. Trong cấu trúc hấp phụ NA1CO, phân tử CO bị lực tương tác mạnh của cluster Sc_2B_8 nên khoảng cách giữa C và O bị đứt ra, khoảng cách tính được là 3,79 Å. Cấu trúc hấp phụ NB1CO có đối xứng C_s độ dài liên kết C-O là 1,160 Å, khoảng cách giữa C trong CO và B trong Sc_2B_8 là 1,450 Å. Các cấu trúc cực tiểu thu được cho thấy phân tử CO bị hấp phụ với đầu C (nguyên tử màu xanh) ưu tiên vào cluster.

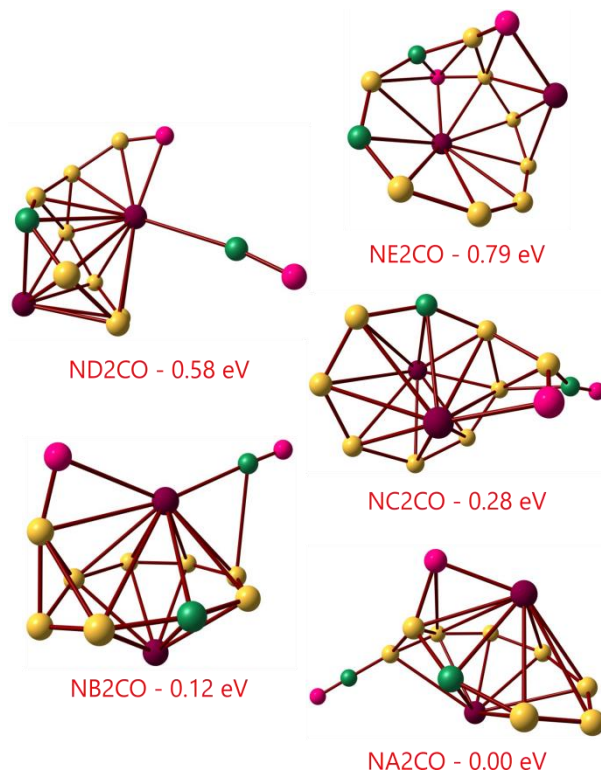


Hình 5: Các cấu trúc bền của cluster Sc_2B_8 -CO

Các cấu trúc hấp phụ 2 phân tử CO trên cluster Sc_2B_8 bền được trình bày như Hình 6. Một phân tử CO bị cắt đứt liên kết, trong đó nguyên tử C đi vào hệ vòng với boron, nguyên tử O dịch chuyển tới vị trí mặt ngoài của cluster Sc_2B_8 . Một phân tử CO còn lại có độ dài liên kết lớn hơn 1,136 Å cho thấy liên kết C-O này bị làm suy yếu trên bề mặt hấp phụ. Nguyên tử C cũng đi vào bề mặt cluster thuận lợi hơn đầu O.

Năng lượng hấp phụ được liệt kê trong Bảng 2. Giá trị năng lượng hấp phụ lớn có thể được giải thích do sự phân tương tác mạnh của cluster Sc_2B_8 với CO. Quá trình hấp phụ xảy ra bao gồm sự phân ly liên kết giữa C và O, đồng thời có sự biến đổi cấu trúc của phần cấu trúc Sc_2B_8 . Trong các kiểu hấp phụ không phân ly liên kết CO, đầu C ưu tiên hơn đầu O vào cluster Sc_2B_8 . Điều này có thể được giải thích do độ âm điện của C (2,55) nhỏ hơn độ âm điện của O (3,44) nên cặp electron không liên kết của C linh động hơn cặp

electron không liên kết của O. Do đó, cặp electron không liên kết của C dễ tham gia liên kết cho nhận hơn so với cặp electron không liên kết của O. Cặp electron này sẽ hình thành liên kết cho nhận với orbital trống (LUMO) của cluster khác (hệ boron thiếu hụt electron mạnh, vỏ hóa trị scandi còn nhiều orbital trống).

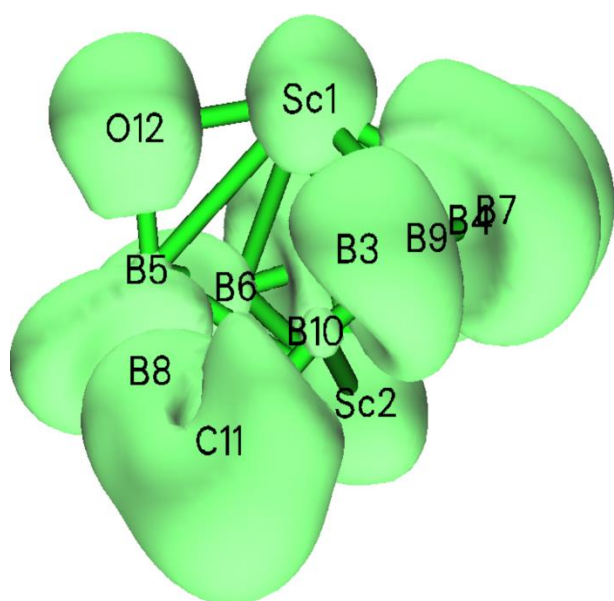


Hình 6: Các cấu trúc bền của cluster Sc_2B_8 -(CO)₂

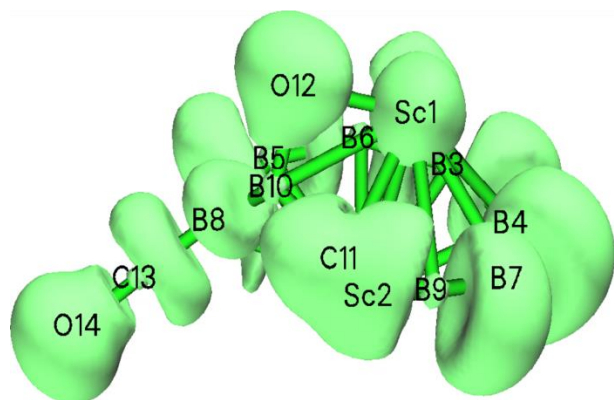
Bảng 2: Giá trị năng lượng của quá trình hấp phụ CO trên cluster Sc_2B_8 tính theo PBE/def2-TZVPP

Cấu trúc	Năng lượng hấp phụ trung bình (eV)
NA1CO	- 1,88
NB1CO	- 1,64
NC1CO	- 1,43
ND1CO	- 1,42
NE1CO	- 1,34
NA2CO	- 2,43
NB2CO	- 2,37
NC2CO	- 2,29
ND2CO	- 2,14
NE2CO	- 2,04

Ảnh ELF của các cấu trúc NA1CO và NA2CO được mô phỏng bằng phần mềm Multiwfn 3.8 [26] như Hình 7. Mật độ xác suất tìm thấy electron xung quanh nguyên tử C cao cho thấy tương tác mạnh giữa C và các nguyên tử xung quanh. Điều này có thể do nguyên tử B và C nằm kế nhau trong bảng hệ thống tuần hoàn và nguyên tử carbon có độ âm điện lớn hơn boron. Nguyên tử C (C13 của CO thứ hai) hình thành tương tác với nguyên tử B do cặp electron không liên kết có độ linh động cao của C và vỏ thiếu hụt electron lớn của cấu trúc boron.



NA1CO



NA2CO

Hình 7: Ảnh ELF của cấu trúc hấp phụ 1-2 phân tử CO (isosurface value 0.70)

NA1CO: cấu trúc hấp phụ 1 phân tử CO

NA2CO: cấu trúc hấp phụ 2 phân tử CO

Kết luận

Các cấu trúc cực tiểu trên bề mặt thế năng của cluster Sc_2B_8 được nghiên cứu bằng phương pháp GA-DFT. Mười chín cấu trúc cực tiểu được báo cáo bao gồm 1 cấu trúc cực tiểu toàn bộ GM và 18 cấu trúc cực tiểu cục bộ. Cấu trúc cực tiểu toàn bộ của cluster Sc_2B_8 gồm hai nguyên tử Sc đối xứng nhau qua tâm của vòng boron 8 cạnh có đối xứng D_{4h} . Hai cấu trúc cực tiểu N2 và N3 với đối xứng C_s được bổ sung vào cơ sở dữ liệu cấu trúc có giá năng lượng tương đối thấp hơn cấu trúc N4 đã được công bố [8].

Quá trình hấp phụ CO được thực hiện. Phân tử CO thứ nhất tương tác mạnh với cluster Sc_2B_8 . Hai nguyên tử C và O bị phân tách hoàn toàn. Với phân tử CO không bị phân tách, độ dài liên kết giữa C và O lớn hơn 1,136 Å trong phân tử CO tự do. Liên kết CO đã bị suy yếu trên bề mặt cluster Sc_2B_8 . Kiểu hấp phụ CO với đầu C đi vào ưu tiên hơn kiểu hấp phụ với đầu O. Cluster Sc_2B_8 có thể tương tác tốt với CO cho thấy khả năng sử dụng loại vật liệu boron pha tạp scandi để hấp phụ CO. Sự suy yếu độ bền liên kết mạnh trong phân tử hai nguyên tử CO mở ra hướng ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác phản ứng.

Tài liệu tham khảo

1. A.R. Oganov, V.L. Solozhenko, J. Superhard Mater. 31 (2009) 285. <https://doi.org/10.3103/s1063457609050013>
2. B. Albert, H. Hillebrecht, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 8640. <https://doi.org/10.1002/anie.200903246>
3. S.S. Ray, S.R. Sahoo, S. Sahu, Int. J. Hydrog. Energy 44 (2019) 6019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.109>
4. J. Du, X. Sun, G. Jiang, C. Zhang, Int. J. Hydrog. Energy 44 (2019) 6763. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.195>
5. T. Jian, W.-L. Li, I.A. Popov, G.V. Lopez, X. Chen, A.I. Boldyrev, J. Li, L.-S. Wang, J. Chem. Phys. 144 (2016) 154310. <https://doi.org/10.1063/1.4946796>
6. F. Cui-Ju, M.I. Bin-Zhou, J. Magn. Magn. Mater. 405 (2016) 117. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.060>
7. I.A. Popov, T. Jian, G.V. Lopez, A.I. Boldyrev, L.-S. Wang, Nat. Commun. 6 (2015) 8654. <https://doi.org/10.1038/ncomms9654>
8. J. Jia, X. Li, Y. Li, L. Ma, H.-S. Wu, Comput. Theor. Chem. 1027 (2014) 128. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.11.008>

9. J. Jia, L. Ma, J.-F. Wang, H.-S. Wu, *J. Mol. Model.* 19 (2013) 3255. <https://doi.org/10.1007/s00894-013-1860-6>
10. G.-x. Ge, Q. Jing, H.-b. Cao, H.-x. Yan, *J. Cluster Sci.* 23 (2012) 189. <https://doi.org/10.1007/s10876-011-0419-x>
11. D. Tzeli, A. Mavridis, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 034309. <https://doi.org/10.1063/1.2821104>
12. X. Liu, G.-f. Zhao, L.-j. Guo, Q. Jing, Y.-h. Luo, *Phys. Rev. A* 75 (2007) 063201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.75.063201>
13. W.-L. Li, T. Jian, X. Chen, T.-T. Chen, G.V. Lopez, J. Li, L.-S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 7358. <https://doi.org/10.1002/anie.201601548>
14. H.A. Hussein, R.L. Johnston, *Frontiers of Nanoscience*, Elsevier, 2019, p. 145.
15. S. Xue, H. Tang, J. Zhou, *J. Asian Archit. Build. Eng.* 8 (2018) 517. <https://doi.org/10.3130/jaabe.8.517>
16. Y. Minenkov, E. Chermak, L. Cavallo, *J. Chem. Theory. Comput.* 11 (2015) 4664. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00584>
17. C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 034106. <https://doi.org/10.1063/1.4773581>
18. Y. Guo, C. Riplinger, D.G. Liakos, U. Becker, M. Saitow, F. Neese, *J. Chem. Phys.* 152 (2020) 024116. <https://doi.org/10.1063/1.5127550>
19. P. Jennings, R. Johnston, *Comput. Theor. Chem.* 1021 (2013) 91. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.06.033>
20. A.R. Oganov, C.W. Glass, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 244704. <https://doi.org/10.1063/1.2210932>
21. A.O. Lyakhov, A.R. Oganov, H.T. Stokes, Q. Zhu, *Comput. Phys. Commun.* 184 (2013) 1172. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.12.009>
22. A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, M. Valle, *Acc. Chem. Res.* 44 (2011) 227. <https://doi.org/10.1021/ar1001318>
23. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, *J. Condens. Matter Phys.* 21 (2009) 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
24. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
25. F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 73. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
26. T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* 33 (2012) 580. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>