

УДК 539.192:546.172:546.215

**СТРУКТУРА ИНТЕРМЕДИАТА НОО—N=N—ООН
ПРИ АКТИВАЦИИ N₂ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА.
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ DFT РАСЧЕТЫ****И.И. Захаров², М.Г. Лория¹, А.Б. Целищев¹**¹Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля, Луганск, Украина²Технологический институт, Северодонецк, Украина

E-mail: zvonu@rambler.ru

Статья поступила 26 марта 2012 г.

Методом теории функционала плотности проведены квантово-химические расчеты электронной и геометрической структуры интермедиата НОО—N=N—ООН в реакции активации молекулярного азота на уровне В3LYP/6-311++G(3df,3pd). Для изотопмеров НОО—*N=N*—ООН по азоту охарактеризованы спектроскопические параметры интермедиата, которые указывают на возможность его экспериментального обнаружения. Проанализирована реакционная способность высокоэнергетического состояния НОО* (²A') в активации N₂. Рассмотрена возможность генерирования синглетного кислорода O₂ (¹Δ_g) при димеризации радикалов основного состояния НОО (²A'') с последующей сенсбилизацией возбужденного НОО* (²A'). Обоснованный процесс связывания молекулярного азота представлен как пример самоорганизации химической системы при активации трудноокисляемого вещества N₂.

Ключевые слова: метод теории функционала плотности (DFT), высокоэнергетические состояния НОО и O₂, активация N₂, молекулярные и спектроскопические параметры, интермедиат НОО—N=N—ООН, спилlover гидроксильного радикала.

ВВЕДЕНИЕ

Почти 40 лет назад была осуществлена реакция связывания азота в виде N₂O через взаимодействие N₂ с перекисью водорода НООН при среднетемпературных условиях ($T \approx 500$ °C) [1], однако эти экспериментальные результаты остаются незамеченными в научной литературе. Важно отметить, что этот процесс протекает в газовой фазе и при атмосферном давлении. Масс-спектры конечных продуктов реакции характеризуют наличие H₂O, O₂ и N₂O. Основной особенностью реализованного процесса является наличие в реакционной газовой фазе активных радикалов ОН и ООН, механизм образования которых включает термический распад перекиси водорода:



В условиях проведенного эксперимента соотношение концентраций [ООН]/[ОН] составляло $\sim 10^3 \div 10^7$ [2]. В связи с этим нами предпринято квантово-химическое исследование возможности активации N₂ гидроперекисными радикалами ООН.

В квантово-химических расчетах использован метод молекулярных орбиталей (МО) в теории функционала плотности (DFT) с трехпараметрическим обменно-корреляционным функциона-

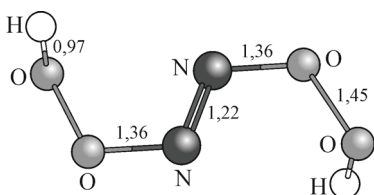


Рис. 1. Структура интермедиата HOO-N=N-OOH при фиксации молекулярного N_2 гидроперекисными радикалами OON , симметрия C_i , расчет $\text{B3LYP/6-311++G(3df,3pd)}$

лом B3LYP [3, 4]. Оптимизация геометрических параметров молекулярных структур и расчеты ИК спектров проведены с использованием расширенного валентно-расщепленного базиса $6-311++G(3df,3pd)$. Для расчета возбужденного состояния HOO^* использована схема симметризованного формализма Кона—Шэма, которая ранее была нами обоснована для описания возбужденных состояний NO_2^* [5] и NO_3^* [6]. Спин-поляризованный метод Нудлемана [7] использован для расчета синглетной открытой оболочки. Поиск седловой точки переходного состояния (ПС) проведен методом следования собственным значениям (Eigenvalue Following method). Все расчеты проводили с использованием квантово-химического программного комплекса GAUSSIAN-03 [8].

СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИНТЕРМЕДИАТА HOO-N=N-OOH

Предпринятые квантово-химические исследования возможности связывания молекулярного N_2 гидроперекисными радикалами OON привели нас к устойчивой молекулярной структуре HOO-N=N-OOH (рис. 1). Отсутствие мнимых частот в рассчитанном ИК спектре интермедиата (табл. 1) характеризует эту молекулярную структуру как стабильную (реальную) и дает основание предположить, что в экспериментальных условиях [1, 2] реализуется процесс



Отметим, что авторы [1, 2] интерпретировали свой процесс по связыванию молекулярного N_2 другим суммарным химическим уравнением:



которое не раскрывает главного этапа процесса "фиксации" азота, а именно его активации, так как перекись водорода в молекулярном виде не взаимодействует с молекулярным азотом. К тому же, авторы [1, 2] проигнорировали в своих представлениях о процессе еще один конечный продукт реакции (4) — молекулярный кислород, который зафиксирован ими в наблюдаемых масс-спектрах [1].

Все это, по нашему мнению, и не позволило привлечь внимание исследователей к полученным результатам, которые вот уже 40 лет остаются незамеченными в научной литературе. Со своей стороны, мы предлагаем в данной работе не только *квантово-химическое свидетельство возможности такого процесса* ("эффекта Нагиева"), но и пути его экспериментального подтверждения. Суть этих предложений направлена на *экспериментальное свидетельство возможности существования интермедиата* H-O-O-N=N-O-O-H , как ключевого промежуточного продукта при активации N_2 , согласно уравнению (3).

Чтобы показать экспериментальные (спектроскопические) возможности для подтверждения экспериментов Нагиева [1, 2], мы провели расчеты ИК спектров для различных изотопов интермедиата H-O-O-N=N-O-O-H , которые могут образовываться при окислении природного ($^{14}\text{N}_2$) и "тяжелого" ($^{15}\text{N}_2$) молекулярного азота в реакционной среде с перекисью водорода (см. табл. 1). Идею такого подхода мы взяли из работы Батиа и Холла [9], которым удалось проанализировать ИК спектры поглощения и интерпретировать структуру промежуточных продуктов реакции окисления NO кислородом в газовой фазе. При этом продукты реакции из газовой фазы перемещали в аргоновую матрицу при температуре 10 К, а эксперименты проводили для различных изотопов кислорода: $^{16}\text{O}_2$ и $^{18}\text{O}_2$.

С нашей точки зрения, аналогичные эксперименты можно реализовать и для реакции окисления $\text{N}\equiv\text{N}$ перекисью водорода. При этом реакцию провести для различных изотопов азота

Т а б л и ц а 1

Результаты V3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчета гармонических колебаний (см^{-1}) для различных изотопомеров интермедиата H—O—O—N=N—O—O—H (C_i симметрия, рис. 1)

Тип колебаний	Изотопomer	
	$^1\text{H—}^{16}\text{O—}^{16}\text{O—}^{14}\text{N}=\text{}^{14}\text{N—}^{16}\text{O—}^{16}\text{O—}^1\text{H}$	$^1\text{H—}^{16}\text{O—}^{16}\text{O—}^{15}\text{N}=\text{}^{15}\text{N—}^{16}\text{O—}^{16}\text{O—}^1\text{H}$
	A_g -симметрия	
$\nu_s(\text{O—H})$	3717 (0,0)*	3717 (0,0)*
$\nu_s(\text{N=N})$	1588 (0,0)	1534 (0,0)
$\delta(\text{O—O—H})$	1378 (0,0)	1378 (0,0)
$\nu_s(\text{N—O})$	1002 (0,0)	971 (0,0)
$\nu_s(\text{O—O})$	870 (0,0)	869 (0,0)
$\delta(\text{O—O—N})$	720 (0,0)	720 (0,0)
$\delta(\text{N—O—O})$	364 (0,0)	357 (0,0)
$\delta(\text{O—N=N})$	309 (0,0)	308 (0,0)
$\tau(\text{HOON})$	194 (0,0)	193 (0,0)
	A_u -симметрия	
$\nu_{as}(\text{O—H})$	3715 (99,0)	3715 (99,0)
$\delta(\text{O—O—H})$	1378 (90,0)	1378 (90,1)
$\nu_{as}(\text{N—O})$	1012 (98,6)	998 (94,9)
$\nu_{as}(\text{O—O})$	803 (33,0)	800 (32,8)
$\nu_{as}(\text{N—O;O—O})$	598 (50,4)	587 (49,6)
$\tau(\text{ONNO})$	416 (16,5)	410 (17,4)
$\tau(\text{HOON})$	233 (53,2)	231 (56,1)
$\tau(\text{NOOH})$	180 (143,8)	179 (140,3)
$\tau(\text{OONN})$	106 (24,1)	106 (23,5)

* В скобках приведены рассчитанные интенсивности полос ИК спектра в км/моль .

($^{14}\text{N}_2$, $^{15}\text{N}_2$) и тем самым получить фундаментальное подтверждение "эффекта Нагиева" (окисление молекулярного азота в парах перекиси водорода) на основе изотопного сдвига высокочастотного колебания N—O в ИК спектре промежуточных молекулярных структур. Наши расчеты и интерпретация спектров таких изотопомеров показывают (см. табл. 1), что наиболее интенсивным поглощением является асимметричное колебание $\nu_{as}(\text{N—O})$ в области ИК спектра $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$. Сравнение рассчитанных частот $\nu_{as}(\text{N—O})$ для изотопомеров $^{14}\text{N}=\text{}^{14}\text{N}$ и $^{15}\text{N}=\text{}^{15}\text{N}$ показывает, что *абсорбционная полоса интермедиата H—O—O—N=N—O—O—H должна претерпевать сдвиг ($\Delta\nu \approx 14 \text{ см}^{-1}$) высокочастотного колебания N—O .*

Именно регистрация изотопного сдвига высокочастотного колебания N=O ($\Delta\nu \approx 50 \text{ см}^{-1}$) при замене $^{16}\text{O}_2$ на $^{18}\text{O}_2$ [9] и позволила [10] охарактеризовать молекулярную структуру вторичного продукта реакции окисления NO в виде: $\text{N}_2\text{O}_3 = \text{NO} + \text{NO}_2$. В то же время регистрация изотопного сдвига высокочастотного колебания N=O ($\Delta\nu \approx 30 \text{ см}^{-1}$) при замене $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ на $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ [11] позволила интерпретировать интермедиат реакции окисления NO : *цис—цис—O=N—O—O—N=O* [12].

Основываясь на достижениях такого подхода в реакции окисления NO , мы предлагаем провести аналогичные экспериментальные исследования по выявлению структуры интермедиата и для реакции окисления N_2 до N_2O в присутствии паров перекиси водорода. А к квантово-химическому обоснованию возможности процесса (3) мы сейчас и переходим.

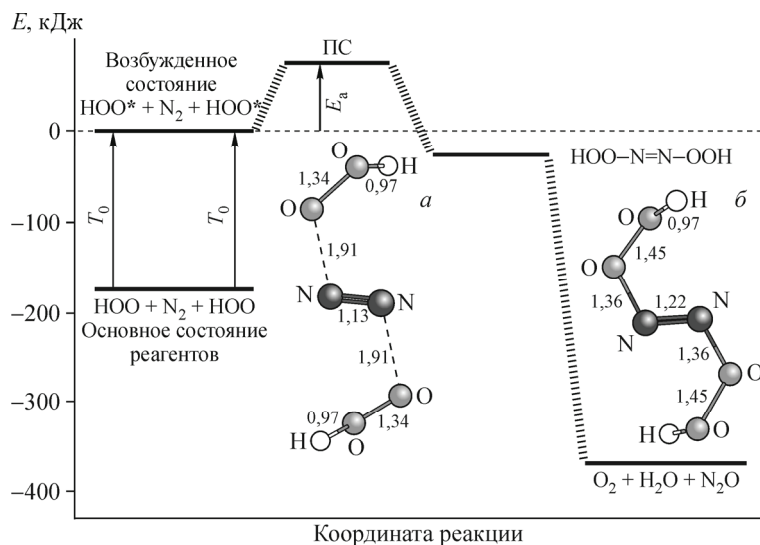
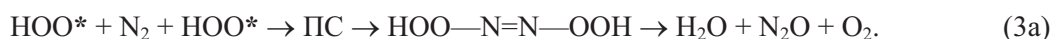


Рис. 2. Рассчитанный B3LYP/6-311++G(3df,3pd) энергетический профиль реакции активации молекулярного азота с помощью гидроперекисного радикала HOO* в возбужденном состоянии ($^2A'$). Рассчитанная структура (а) характеризует ПС активации; структура (б) характеризует интермедиат реакции HOO—N=N—OOH

МОЛЕКУЛЯРНО-ОРБИТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

На рис. 2 и табл. 2 представлены результаты B3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчета энергетического профиля реакции активации молекулярного азота в присутствии гидроперекисных радикалов HOO, которая характеризуется образованием высокоэнергетического интермедиата HOO—N=N—OOH



Из анализа квантово-химических результатов расчета ПС активации молекулярного азота гидропероксидными радикалами HOO* на рис. 3 представлена схема молекулярно-орбитального взаимодействия HOO + N₂ + HOO через *синглетное спаривание радикалов в присутствии* N₂. При этом неподеленные пары радикалов HOO участвуют в π-сопряжении с разрыхляющей π_y*-орбиталью N₂, а неспаренные электроны радикалов HOO участвуют в π-сопряжении со связывающей π_x-орбиталью N₂.

Из представленной молекулярно-орбитальной схемы (см. рис. 3) следует, что электронное состояние пероксидного радикала соответствует не основному ($^2A''$), а возбужденному состоянию HOO* ($^2A'$), когда неспаренный электрон радикала находится на σ-молекулярной орбитали HOO (а не на π-МО, как для основного состояния HOO).

Каким образом в экспериментальных условиях процесса [1, 2] могут возникать пероксидные радикалы в возбужденном состоянии HOO* ($^2A'$)? Ведь энергетическая разница этих состояний ($T_0 = 0,87$ эВ [5]) из-за очень малого момента перехода $\tilde{X}^2A'' - \tilde{A}^2A'$ [13] может быть преодолена только с помощью сенсibilизатора. Наиболее подходящим сенсibilизатором в этом случае может быть синглетный кислород O₂

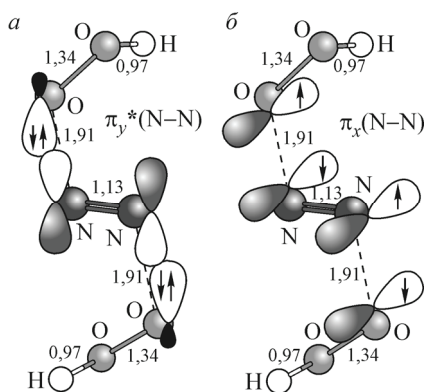


Рис. 3. Схема молекулярно-орбитальной активации N≡N пероксидными радикалами в переходном активированном комплексе: неподеленные пары HOO радикалов участвуют в π-сопряжении с разрыхляющей π_y*-орбиталью N₂ (а); неспаренные электроны HOO радикалов участвуют в π-сопряжении со связывающей π_x-орбиталью N₂ (б). Рассчитанные геометрические параметры (длины связей) переходного состояния даны в Å

Т а б л и ц а 2

Данные квантово-химического DFT расчета полной энергии E_{total} , энергии нулевых колебаний E_0 и абсолютной энтропии S_{298}^0 для реагентов, продуктов и ПС, а также термодинамических величин

$\Delta_r G_{298}^0$, $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$ для реакции активации молекулярного азота:



Молекулярная система (симметрия, электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчет			
	Полная энергия E_{total} , ат. ед.	Энергия нулевых колебаний E_0 , кДж/моль ^a	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль ^b	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
HOO* (C_s-^2A') +	-150,93513	35,4 (0)	+102,7 ^b [+86,2] ^b	229,7 [229,1] ^b
N ₂ ($^1\Sigma_g$) +	-109,56737	14,6 (0)	0,0 [0,0]	191,4 [191,5]
HOO* (C_s-^2A') ↓	-150,93513	35,4 (0)	+102,7	229,7
ПС ($C_1-^1A_{1g}$) Рис. 2, а ↓	-411,41492 $E_a = 79,2$ кДж/моль	105,0 (1) $i\omega = 182$ см ⁻¹	—	357,0
HOO—N ₂ —OOH ($C_1-^1A_{1g}$) Рис. 2, б ↓	-411,44790	111,1 (0)	+204,0	336,0 —
H ₂ O ($C_{2v}-^1A_1$) +	-76,46451	55,9 (0)	-224,10 [-241,8]	188,6 [188,8]
N ₂ O ($^1\Sigma_g$) +	-184,73335	29,4 (0)	+72,3 [+81,6]	219,3 [220,0]
O ₂ ($^3\Sigma_g$) -----	-150,37949	9,8 (0)	0,0 [0,0]	204,90 [205,0]
$\Delta_r G_{298}^0 = -345,9$ кДж [-321,9 кДж]	-----	-----	$\Delta_r H_{298}^0 = -357,2$ кДж ^b [-332,6 кДж]	$\Delta_r S_{298}^0 = -38,0$ Дж/К [-35,9 Дж/К]

^a В скобках приведено число мнимых частот в колебательном спектре молекул. Отсутствие мнимых частот характеризует молекулярную структуру как стабильную (стационарную). Наличие одной мнимой частоты характеризует структуру ПС.

^b Теплоты образования рассчитаны относительно энергетического уровня простых веществ N₂ ($^1\Sigma_g$), O₂ ($^3\Sigma_g$) и H₂ ($^1\Sigma_g$) с учетом энергии нулевых колебаний E_0 : $\Delta H = \Delta E_{\text{total}} + \Delta E_0$. Используемые соотношения энергетических единиц: 1 ат. ед. = 627,544 ккал; 1 ккал = 4,184 кДж.

^b В квадратных скобках приведены экспериментальные значения термодинамических параметров, взятых из базы данных NIST [http://webbook.nist.gov/chemistry].

Данные квантово-химического DFT расчета полной энергии E_{total} , энергии нулевых колебаний E_0 и абсолютной энтропии S_{298}^0 для реагентов, продуктов и ПС, а также термодинамических величин $\Delta_r G_{298}^0$, $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$ для реакции димеризации гидропероксидных радикалов НОО с образованием циклического димера (ЦД) и генерированием синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$:
 $HO_2(^2A'') + HO_2(^2A'') \rightarrow \text{ЦД} \rightarrow \text{ПС} \rightarrow HOOH(^1A_1) + O_2(^1\Delta_g)$

Молекулярная система (симметрия, электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd) спин-поляризованный расчет			
	Полная энергия E_{total} , ат. ед.	Энергия нулевых колебаний E_0 , кДж/моль ^a	$\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль ^b	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
НОО (C_s-^2A'')	-150,96833	37,1 (0)	+7,2 ^b [+2,1] ^B	228,7 [229,1] ^B
+				
НОО (C_s-^2A'')	-150,96833	37,1 (0)	+7,2 [+2,1] ^B	228,7 [229,1] ^B
↓				
ЦД ($C_{2h}-^1A$)	-301,95591	85,6 (0)	—	357,0
Рис. 4, а	$\Delta H = -39,1$ кДж/моль			
↓				
ПС (C_1-^1A)	-301,94126	70,3 (1)	—	303,7
Рис. 4, б	$E_a = -16,0$ кДж/моль	$i\omega = 1110$ см ⁻¹		—
↓				
НООН ($C_2-^1A_1$)	-151,61319	69,8 (0)	-107,7 [-136,1]	227,0 [233,0]
+				
O_2 ($^1\Delta_g$)	-150,36347	9,8 (0)	+42,1 [+94,6]	195,8 [205,0]
-----	-----	-----	-----	-----
$\Delta_r G_{298}^0 = -69,7$ кДж [-39,7 кДж]			$\Delta_r H_{298}^0 = -80,0$ кДж ^B [-45,7 кДж]	$\Delta_r S_{298}^0 = -34,6$ Дж/К [-20,2 Дж/К]

^a и ^b См. сноску к табл. 2.

^B В квадратных скобках приведены экспериментальные значения термодинамических параметров, взятых из базы данных NIST [<http://webbook.nist.gov/chemistry>].

($^1\Delta_g$), так как его энергия относительно основного $O_2(^3\Sigma_g)$ состояния составляет $T_0 = 0,98$ эВ, что как раз чуть выше 0,87 эВ, при этом синглетный кислород $O_2(^1\Delta_g)$ характеризуется продолжительным временем жизни радиационного распада в газовой фазе ($\tau \approx 45$ мин):



Возможность образования синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ при димеризации пероксидных радикалов НОО недавно продемонстрирована в работе [14]. Нами в табл. 3 и на рис. 4 представлены B3LYP/6-311++G(3df,3pd) спин-поляризованные расчеты димеризации гидропероксидных радикалов НОО с образованием циклического димера (ЦД) и генерированием синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$:

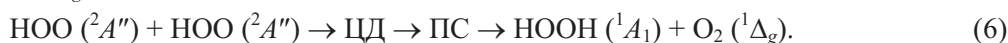
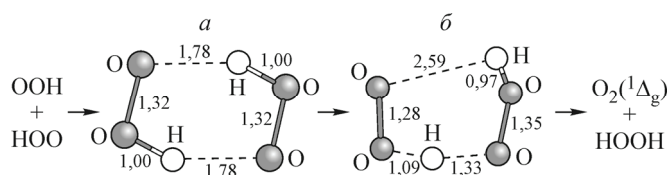


Рис. 4. ВЗLYP/6-311++G(3df) спин-поляризованный расчет реакции димеризации гидроперекисного радикала HOО с генерацией синглетного кислорода O₂ (¹Δ_g): *a* — рассчитанная структура ЦД; *б* — структура ПС



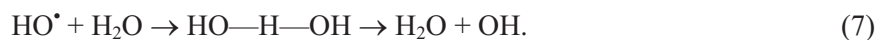
Из результатов расчета и экспериментальных величин теплоты образования реагентов и продуктов реакции (6) важно отметить (см. табл. 3), что этот процесс является самопроизвольным ($\Delta_r G_{298}^0 \approx -40$ кДж) и не требует энергии активации.

Таким образом, в работе дано квантово-химическое обоснование процесса активации и связывания молекулярного азота в виде N₂O через взаимодействие N₂ с гидроперекисными радикалами HOО* в возбужденном состоянии, которое сенсibilизировано синглетным кислородом O₂ (¹Δ_g). Генерирование O₂ (¹Δ_g) реализуется через димеризацию радикалов HOО в реакционной смеси. Последующую сенсibilизацию возбужденного состояния HOО* синглетным кислородом O₂ (¹Δ_g) можно рассматривать как один из механизмов *синергетического эффекта* (синергетика — с греческого "энергия совместного действия" на основе принципов самоорганизации системы) при окислении субстрата в присутствии гидроперекисных радикалов. С нашей точки зрения, рассмотренный процесс связывания молекулярного азота — это наглядный пример самоорганизации химической системы для активации трудноокисляемого вещества N₂.

В заключении отметим еще один важный процесс, который, по нашему мнению, реализуется в этой химической системе N₂ + HOОН.

СПИЛЛОВЕР ГИДРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ С ПАРАМИ ВОДЫ

Хорошо известно, что радикалы ОН из-за своей высокой реакционной способности и малого времени жизни ($\tau \approx 10^{-8}$ с) могут реагировать только с реагентами ближайшего окружения в реакционной среде. С нашей точки зрения, наличие в газовой фазе паров воды может способствовать переносу ОН-радикалов по всему реакционному объему:



Механизм такого "перетекания" радикала по реакционному объему мы характеризуем как *спилловер* ОН-радикала в газовой фазе с парами воды. Термин *спилловер* впервые предложен М. Бударом [15] для процесса переноса (диффузии) адсорбированного водорода по поверхности катализатора. Посредником переноса Н-атомов могут служить транспортные мостики или фазы. Установлено, что такими мостиками могут быть вода и ОН-группы на подложке-носителе катализатора [16]. Кроме поверхностного механизма спилловера водорода, есть предположения и о газофазном пути реализации спилловера водорода. В этом случае водород переносится не непосредственно, а в виде других частиц — ОН или H₂O (см. ссылки в [16]).

Основываясь на этих представлениях, мы провели ВЗLYP/6-311++G(3df,3pd) расчет переходного состояния процесса (7) спилловера ОН-радикалов в газовой фазе с парами воды. Результаты расчета дают очень низкую энергию активации ($E_a = 14,7$ кДж) процесса (7), что указывает на реальную возможность переноса ОН-радикалов по реакционному объему в газовой фазе. Движущей силой такого процесса является энтропийный фактор диссипации энергии и вещества в пространстве, как например, выравнивание температуры и концентрации в системе.

Таким образом, использование водного раствора перекиси водорода в экспериментах [1, 2] способствовало устойчивой концентрации радикалов ООН и ОН по всему реакционному объему реактора. А в случае кварцевых стенок реактора радикалы мигрировали и по поверхности SiO₂.

Авторы признательны Украинско-Американской лаборатории вычислительной химии Научно-технического комплекса "Институт монокристаллов" за возможность проведения квантово-химических расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нагиев М.Ф., Нагиев Т.М., Асланов Ф.А. и др.* // Докл. АН СССР. – 1973. – **213**, № 5. – С. 1096 – 1098.
2. *Нагиев Т.М.* // Успехи химии. – 1985. – **54**, № 10. – С. 1654 – 1673.
3. *Becke A.D.* // Phys. Rev. – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5652.
4. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**. – P. 785 – 789.
5. *Minaev B.F., Zakharov I.I., Tselishev A.V. et al.* // Chem. Phys. Chem. – 2010. – **11**, N 18. – P. 4028 – 4032.
6. *Захаров И.И.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 3. – С. 461 – 469.
7. *Noodleman L.* // J. Chem. Phys. – 1981. – **74**. – P. 5737 – 5743.
8. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03, Revision B.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
9. *Bhatia S.C., Hall J.H.* // J. Phys. Chem. – 1980. – **84**, N 24. – P. 3255 – 3259.
10. *Захаров И.И., Захарова О.И.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 2. – С. 227 – 234.
11. *Smith G.R., Guillory W.A.* // J. Mol. Spectroscopy. – 1977. – **68**. – P. 223 – 235.
12. *Захаров И.И., Минаев Б.Ф.* // Теорет. эксперим. химия. – 2011. – **47**, № 2. – С. 92 – 98.
13. *Минаев Б.Ф.* // Оптика и спектроскопия. – 1974. – **36**, № 2. – С. 275 – 279.
14. *Xu X., Muller R.P., Goddard III W.A.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 2002. – **99**, N 6. – P. 3376 – 3381.
15. *Boudart M., Vannice M.A., Benson J.E.* // Z. Phys. Chem. NF. – 1969. – **64**. – P. 171 – 177.
16. *Розанов В.В., Крылов О.В.* // Успехи химии. – 1997. – **66**, № 2. – С. 117 – 130.