

Анализ перспектив использования малых кластеров металлов и металлоидов для повышения энергоемкости композитных топлив

Луховицкий Б.И., Шарипов А.С.

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, г. Москва
e-mail: biloukhovitski@ciam.ru

При помощи методов квантовой химии найдены структуры и определены энтальпии образования и сгорания для кластеров Li_n , Be_n , B_n , Mg_n , Al_n и Si_n с $n = 1 \dots 7$. Построены аппроксимационные зависимости, позволяющие экстраполировать найденные значения энтальпии образования и сгорания на кластеры произвольного размера. Показано, что использование в качестве топлива металлов и металлоидов в форме малых кластеров дает наиболее значительный эффект с точки зрения увеличения энтальпии сгорания по сравнению с объемной фазой, существенный эффект возможен также для некоторых кластеров большего размера.

Ключевые слова: атомные кластеры, квантовая химия, энтальпия сгорания, размерные эффекты, композитные топлива.

Analysis of the small clusters of metals and metalloids usage for the composite fuel energy intensity enhancement

Loukhovitski B.I., Sharipov A.S.

CIAM, Moscow

The structures and enthalpies of formation and combustion for Li_n , Be_n , B_n , Mg_n , Al_n and Si_n clusters with $n = 1 \dots 7$ were determined using the methods of quantum chemistry. Approximate dependences which allow us to extrapolate the derived values of the formation and combustion enthalpies of arbitrary cluster size are constructed. It is shown that the use of metals and metalloids in the form of small clusters as a fuel can give the most significant effect in terms of increasing the enthalpy of combustion in comparison with the bulk phase, but for some larger clusters this effect will also be very significant.

Keywords: atomic clusters, quantum chemistry, combustion enthalpy, size effects, composite fuels.

Введение

Вещество в форме кластеров или наночастиц может обладать необычными размерно-зависимыми физическими и химическими свойствами, сильно отличающимися от свойств конденсированной фазы, поэтому атомные кластеры металлов и металлоидов различного элементного состава в последние годы привлекают все больший интерес исследователей, работающих в различных областях науки и техники [1, 2].

Одним из возможных применений атомных кластеров и наночастиц является производство топлив

с высокой плотностью запасенной химической энергии и использование таких кластеров как добавок с целью улучшения реакционной способности и энергетики традиционных топлив [3 – 21]. В частности, малые кластеры, содержащие атомы металлов, имеют особые перспективы в качестве ингредиентов топлив для ракетных [3, 14, 17, 22] и авиационных [13, 22, 23] двигателей. При этом добавление в топливо кластеров и наночастиц, кроме влияния на теплотворную способность, пределы воспламенения и скорость горения, также может приводить к изменению эксплуатационных свойств таких топлив [24, 25].

Для выбора сорта кластеров, наиболее перспективного с точки зрения повышения энергоемкости композитных топлив, необходимо проведение детального сравнительного анализа термохимических свойств таких наноструктур [21, 23]. Кроме того, неизбежно встает вопрос о целесообразности использования металлов и металлоидов в качестве компонентов высокоэнергетических композиций именно в форме нанообъектов, а не в виде объемной фазы или в форме микрочастиц. Известно, что малые кластеры некоторых веществ могут обладать повышенной энтальпией сгорания по сравнению с теми же веществами в виде объемной фазы [12, 17, 21], однако для кластеров большего размера выигрыш в энергетике может быть незначительным [26], особенно, принимая во внимание технологические трудности создания комбинированных топлив, содержащих наноконпоненты. К числу таких трудностей относятся, например, проблемы синтеза [14, 17] и стабилизации кластеров или наночастиц в составе композитных топлив [14, 16, 27]. Дело в том, что небольшие кластеры и наночастицы обладают очень высокой реакционной способностью и, следовательно, могут существовать довольно долгое время только в особых условиях, например, при низкой температуре или в окружении стабилизирующих молекул.

Для оценки перспектив использования кластеров различных металлов и металлоидов в качестве компонентов высокоэнергетических топлив, улучшающих характеристики реактивных двигателей в авиационных и космических системах, желательно иметь количественные оценки избыточной (по сравнению с объемной фазой) энтальпии образования для кластеров произвольного размера. При этом, поскольку синтез и экспериментальное исследование изолированных кластеров сопряжены с немалыми трудностями, расчетные методы квантовой химии незаменимы в качестве инструментов для прогнозирования свойств кластеров и сопровождения экспериментов [1, 28].

Как показывает анализ литературы, в качестве энергетических нанодобавок к топливам особые перспективы имеют атомные кластеры элементов первых четырех групп периодической таблицы. Теоретические расчеты некоторых структур таких моноэлементных кластеров были проведены ранее рядом авторов [1, 29 – 31], однако данные по их термохимическим свойствам, особенно в зависимости от размера, в открытой литературе весьма ограничены.

Цель настоящей работы заключается в определении энтальпии образования и сгорания малых кластеров размером до семи атомов, состоящих из элементов первых двух периодов (Li, Be, B, Mg, Al, Si), на основе квантово-химических расчетов, а также в построении зависимостей для экстраполяции этих данных

на кластеры произвольного размера и оценки целесообразности применения кластеров различного размера для повышения энергоемкости композитных топлив.

Методология

Для исследования структуры и физических свойств атомных кластеров в настоящее время широко применяются методы квантовой химии, основанные на решении стационарного многоэлектронного уравнения Шредингера [32]. Постоянный прогресс в области численных методов и в вычислительной технике позволяет для каждой задачи подобрать уровень теории, подходящий как по требуемой точности, так по времени расчета.

С математической точки зрения проблема поиска изомерной формы кластера с наименьшей энергией сводится к проблеме глобальной оптимизации (минимизации полной энергии для заданного набора атомов) в многомерном координатном пространстве. Для этой цели широко используются различные варианты стохастических методов и генетических алгоритмов [32, 33]. Однако сложность и вычислительная стоимость таких процедур оптимизации резко возрастают с увеличением числа атомов в системе, поскольку это число определяет размерность соответствующей поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Поэтому для случаев относительно больших структур представляется целесообразным использование многоступенчатых иерархических подходов, заключающихся в последовательной оптимизации структур как на низких, так и на высоких уровнях теории [33 – 35].

В настоящей работе для систематического поиска глобальных минимумов на ППЭ, соответствующих стабильным конфигурациям атомных кластеров, использован специальный эвристический алгоритм, частично основанный на прошлых работах авторов [35, 36]. Для увеличения эффективности базового алгоритма в него были добавлены новые подходы для генерации начальных геометрий изомеров (агрегация уже найденных структур и так называемый метод Большого взрыва [37]), а также дополнительные уровни для быстрой предоптимизации геометрии изомеров (параметризованный полуэмпирический метод QM_N3, разработанный Д.Н. Лайковым [38] и метод локального функционала спиновой плотности SVWN5 [39]). Такая модификация алгоритма позволила существенно уменьшить вычислительные затраты на глобальную оптимизацию структур.


















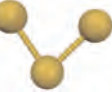


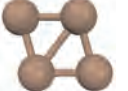


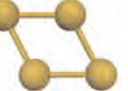


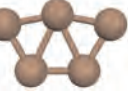

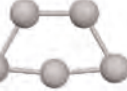
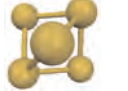
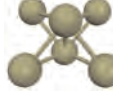


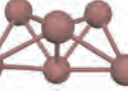
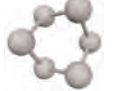
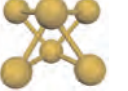


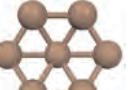
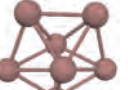

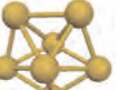
Финальная оптимизация осуществляется на уровне теории B97-2/aug-cc-pvDZ, так как функционал B97-2 обеспечивает высокую точность при расчете термодинамики для соединений Li, Be, B, Mg, Al и др. даже в относительно небольшом базисном наборе [35, 40, 41].

Таблица 1. Расчетные значения энергии атомизации для некоторых кластеров в сравнении с данными других авторов

Структура кластера	Энергия атомизации, эВ	
	Данная работа	Другие источники
Be ₂	0,24	0,10 [48] ^a
B ₂	2,62	2,87 [47] ^b 2,87 [30] ^b
B ₃	8,47	8,46 [30] ^b
B ₄	13,77	13,60 [30] ^b
Mg ₂	0,08	0,03 [46] ^a
Al ₂	1,48	1,36 [29] ^a 1,45...1,49 [29] ^b
Al ₃	3,69	4,09 [29] ^a 3,82...3,90 [29] ^b
Al ₄	5,74	5,95...6,23 [29] ^b
Si ₂	3,23	3,24...3,30 [31] ^b
Si ₃	7,42	7,55...7,56 [31] ^b
Si ₄	12,05	12,19...12,21 [31] ^b

^a – эксперимент; ^b – высокоуровневые расчеты

Таблица 2. Структуры и значения E_{el} (а.е.) для основных изомеров кластеров искомого вида

n	Li _n	Be _n	B _n	Mg _n	Al _n	Si _n
1						
	-7,486994	-14,664860	-24,647821	-200,069901	-242,364856	-289,377174
2						
	-15,008868	-29,338537	-49,394349	-400,142724	-484,784800	-578,873075
3						
	-22,515103	-44,049534	-74,261584	-600,223244	-727,232041	-868,404421
4						
	-30,046864	-58,823110	-99,109591	-800,322595	-969,673322	-1157,951685
5						
	-37,565903	-73,543293	-123,946094	-1000,403111	-1212,132939	-1447,473695
6						
	-45,103812	-88,257796	-148,774713	-1200,486641	-1454,605940	-1737,015318
7						
	-52,637737	-103,015098	-173,644243	-1400,582462	-1697,094850	-2026,551542

Все квантово-химические расчеты настоящей работы, за исключением расчетов QM_N3, выполнены с использованием программного пакета Firefly QC [42], частично основанного на исходном коде GAMESS (US) [43].

Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^0(n)$ кластера вида A_n , где $A = \text{Li, Be, B, Mg, Al}$ или Si , n – число атомов в кластере, рассчитана через энтальпии образования атомов $\Delta_f H_{298}^0(n=1)$ согласно

$$\Delta_f H_{298}^0(n) = n\Delta_f H_{298}^0(n=1) + [H_{298}(n) - nH_{298}(n=1)]; \quad (1)$$

$$H_{298}(n) = E_{el} + E_{ZP} + \int_0^{298} C_p(T) dT,$$

где E_{el} – электронная энергия; E_{ZP} – энергия нулевых колебаний; C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении. Величины $\Delta_f H_{298}^0(n=1)$ заимствованы из [44]. Для коррекции энергии нулевых колебаний E_{ZP} использован специальный масштабирующий множитель 0,9854, рекомендованный в [45].

Следуя [12, 21], величины энтальпии сгорания кластеров Q_c оценены через соответствующие необра-

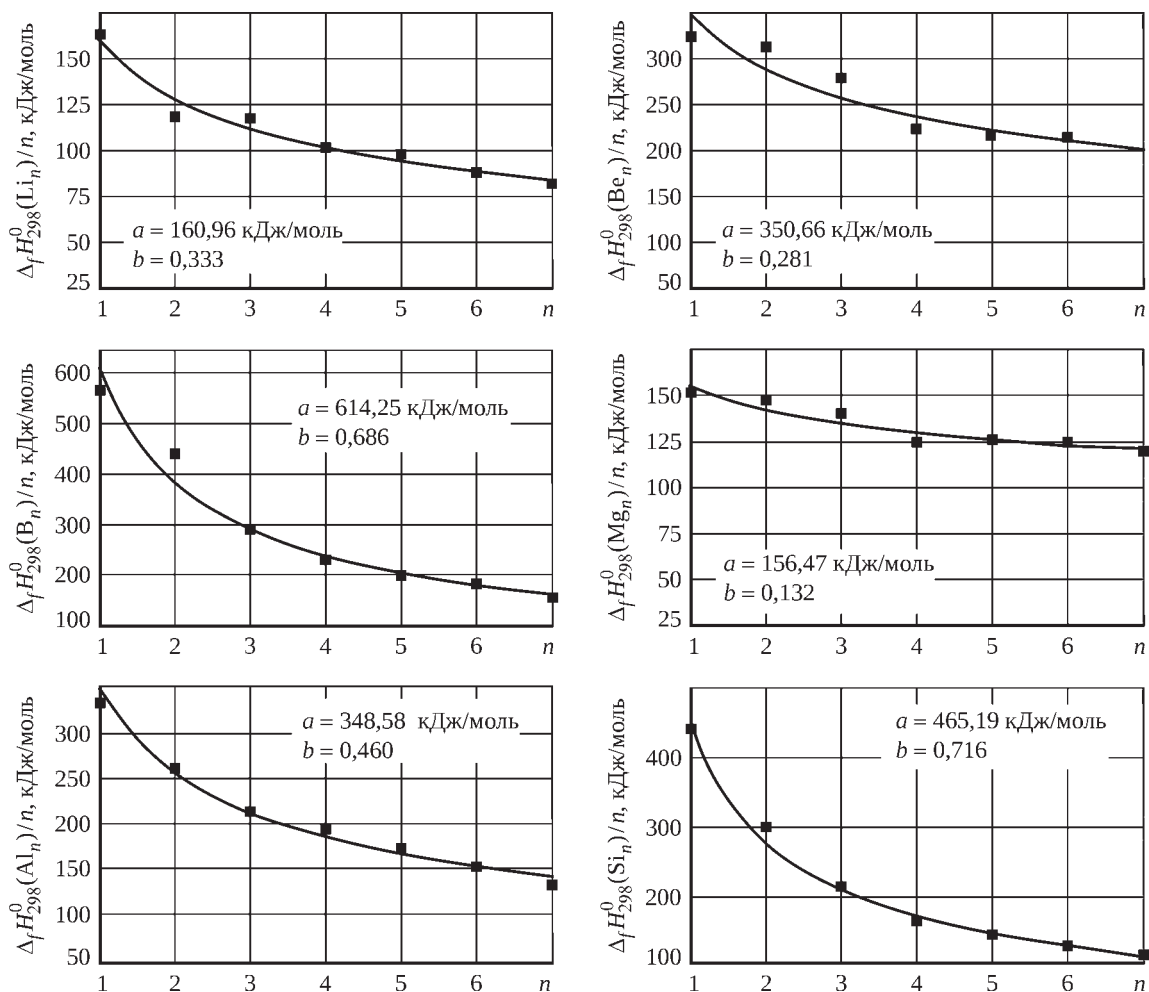


Рис. 1. Значения $\Delta_f H_{298}^0/n$ для кластеров Li_n , Be_n , B_n , Mg_n , Al_n и Si_n , рассчитанные в данной работе (точки), и соответствующие степенные тренды (сплошные линии) с указанием параметров a и b аппроксимации (3)

тимые реакции стехиометрического окисления до соответствующих высших оксидов (Li_2O , BeO , B_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2) в твердой фазе следующим образом:

$$Q_c = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\Delta_f H_{298}^0(n)}{n} - \frac{\Delta_f H_{298}^0(ox)}{\nu} \right), \quad (2)$$

где μ – молярная масса атома рассматриваемого кластера; $\Delta_f H_{298}^0(ox)$ – энтальпия образования соответствующего высшего оксида; ν – количество атомов металла в молекуле оксида.

В табл. 1 приведены значения энергии атомизации для некоторых моноэлементных кластеров, рассчитанные с помощью описанной выше методологии, в сравнении с известными экспериментальными данными и высокоточными расчетами других авторов [29 – 31, 46 – 48].

Используемый уровень теории позволяет с достаточной точностью описать термохимические характеристики рассматриваемых кластеров.

Результаты

С помощью алгоритма поиска устойчивых структур кластеров заданного типа, описанного в предыдущем разделе, найдены структуры и определены электронная энергия E_{el} и энергия нулевых колебаний E_{ZP} для низших по энергии (основных) изомеров кластеров Li_n , Be_n , B_n , Mg_n , Al_n , Si_n с $n=1..7$. Полученные структуры и значения E_{el} приведены в табл. 2.

Проанализируем зависимость стандартной энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0$ кластеров вида A_n от их размера. Считается, что для достаточно большого кластера величина $\Delta_f H_{298}^0$ проявляет регулярную зависимость от его размера [1, 49], и этот размерный эффект в первом приближении можно описать степенным законом

$$\frac{\Delta_f H_{298}^0(n)}{n} = an^{-b}, \quad (3)$$

Согласно (3) отношение $\Delta_f H_{298}^0/n$ асимптотически стремится к нулю, причем в случае идеального сфери-

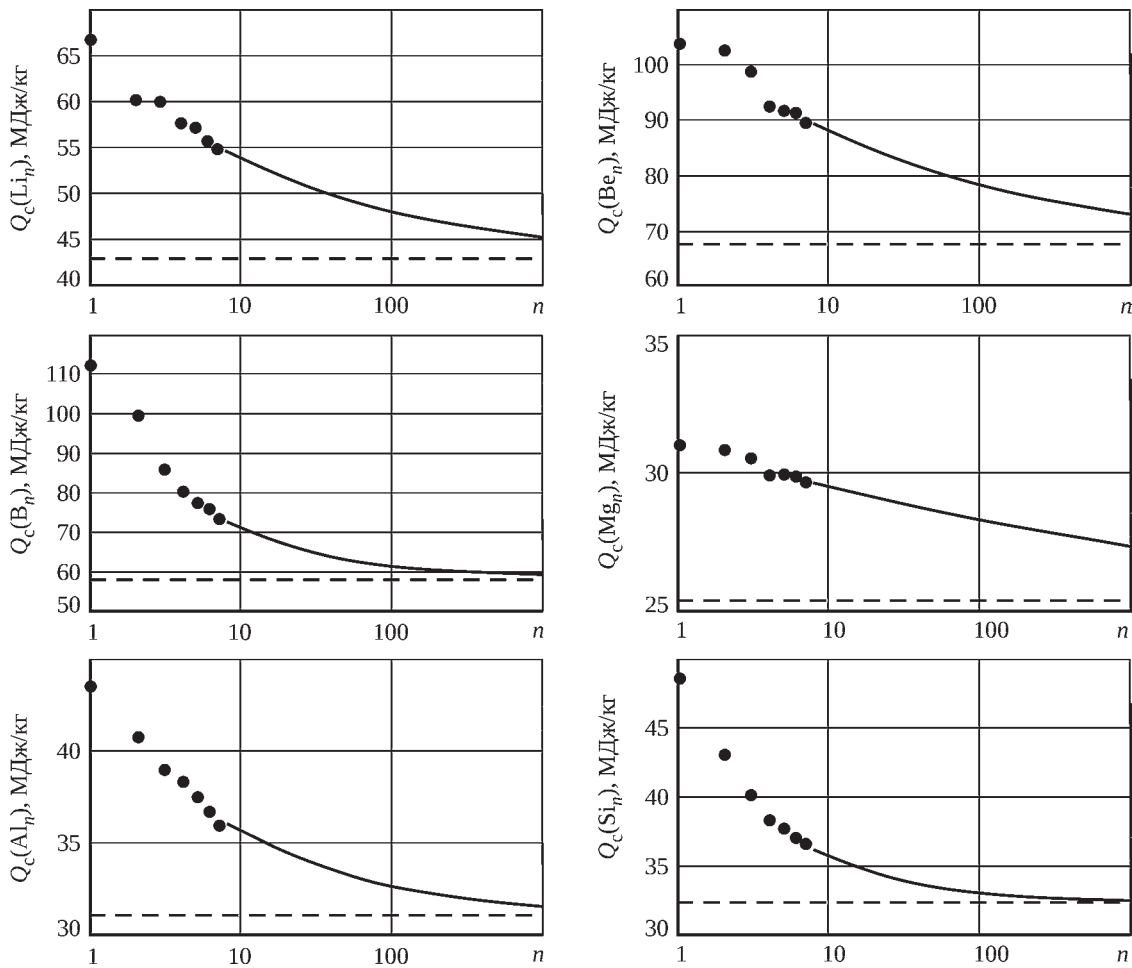


Рис. 2. Значения Q_c для кластеров Li_n , Be_n , B_n , Mg_n , Al_n и Si_n , рассчитанные в данной работе (точки), соответствующие степенные тренды (сплошные линии) и данные для объемной фазы (штриховые линии)

ческого кластера значение b должно быть близким к $1/3$. Величины отношения $\Delta_f H_{298}^0/n$ для рассмотренных моноэлементных кластеров, а также соответствующие степенные тренды (3), полученные путем аппроксимации расчетных данных, представлены на рис. 1. Видно, что предполагаемое трендом (3) поведение характерно для всех рассмотренных кластеров, хотя конкретные значения параметров a и b заметно различаются.

Полученные аппроксимации вида (3) позволяют оценить энтальпию сгорания не только для кластеров, структуры которых получены в данной работе, но и экстраполировать энтальпию сгорания на кластеры произвольного размера следующим образом:

$$Q_c = \frac{1}{\mu} \left(a n^{-b} - \frac{\Delta_f H_{298}^0(\text{ок})}{\nu} \right) \quad (4)$$

Графики Q_c , построенные согласно (4), показаны на рис. 2 вплоть до $n = 1000$, что соответствует частицам заведомо нанометрового размера. Из представленных результатов видно, что использование в качестве

топлива вещества в форме малых (размером до 10 атомов) кластеров может дать значительный эффект в смысле увеличения энтальпии сгорания по сравнению с объемной фазой тех же веществ, однако и для кластеров большего размера этот эффект должен быть весьма существенным (если применимо выражение (3)).

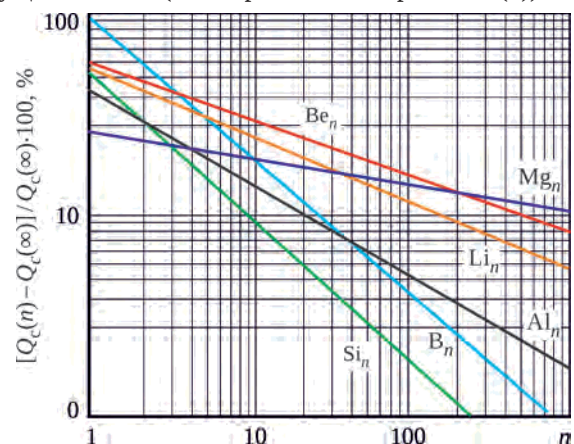


Рис. 3. Изменение энтальпии сгорания кластеров относительно соответствующей энтальпии сгорания объемной фазы данного вещества

Изменение энтальпии сгорания кластеров относительно соответствующей энтальпии сгорания объемной фазы данного вещества в зависимости от числа атомов n в кластере показано на рис. 3. Для удобства восприятия для всех n приведены данные, полученные с использованием найденных коэффициентов аппроксимации a и b и выражения (4). Для всех рассмотренных типов кластеров прирост энтальпии сгорания при переходе от крупных частиц к малым атомным кластерам весьма значителен, и для малых кластеров (до 10 атомов) лежит в диапазоне 10...60%, если исключить из рассмотрения одиночные атомы. Для атомных кластеров с числом $n = 10$ изменение энтальпии сгорания лежит в пределах 10...30%. Среди кластеров наноразмера ($n = 100...1000$) наибольшим относительным изменением Q_c обладают кластеры магния, бериллия и лития – изменение энтальпии сгорания для них составляет 5...15%.

Заключение

На основе оригинального алгоритма поиска изомеров малых атомных кластеров заданного типа найдены структуры и определены электронная энергия, энергия нулевых колебаний, энтальпия образования и энтальпия

сгорания для основных изомеров кластеров Li_n , Be_n , B_n , Mg_n , Al_n и Si_n с $n = 1...7$. Путем аппроксимации полученных данных с использованием простого степенного асимптотического закона построены зависимости, позволяющие определить энтальпии образования и сгорания для кластеров произвольного размера.

Показано, что использование в качестве топлива вещества в форме малых, размером до 10 атомов, кластеров может дать наиболее значительный эффект (более 10%) с точки зрения увеличения энтальпии сгорания по сравнению с объемной фазой тех же веществ. При этом и для некоторых кластеров большего размера этот эффект должен быть весьма существенным – например, для кластеров Mg_{1000} и Be_{1000} увеличение энтальпии сгорания составляет около 10%. В то же время использование частиц бора и кремния нанометрового диапазона дает минимальный эффект.

Предложенные аппроксимационные зависимости энтальпии образования кластеров от числа атомов в них требуют дальнейшего уточнения и могут применяться лишь для оценки перспективности использования того или иного сорта кластеров в качестве добавки для повышения энергоемкости композитных топлив.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-29-01098 и № 17-01-00810).

Литература / References

1. Baletto F., Ferrando R. Structural Properties of Nanoclusters: Energetic, Thermodynamic and Kinetic Effects // *Rev. Mod. Phys.* 2005. Vol. 77. P. 371–421.
2. Berry R., Smirnov B. Clusters as Tools to Link Macro and Micro Approaches // *Comput. Theor. Chem.* 2013. Vol. 1021. P. 2–6.
3. Yetter R., Risha G., Son S. Metal Particle Combustion and Nanotechnology // *Proc. Combust. Inst.* 2009. Vol. 32. P. 1819–1838.
4. Gan Y., Lim Y., Qiao L. Combustion of Nanofluid Fuels with the Addition of Boron and Iron Particles at Dilute and Dense Concentrations // *Combust. Flame.* 2012. Vol. 159. P. 1732–1740.
5. Shushkov S.V., Genarova T.N., Leshchevich V.V. et al. Increase in the Rate of Fuel Combustion on Addition of Nanosized Carbon Particles // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2012. Vol. 85. P. 867–873.
6. Peniaz'kov O.G., Silenkov M.A., Shushkov S.V. Ignitability of Ethanol Containing Carbon Nanoparticles // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2013. Vol. 86. P. 534–539.
7. Старик А.М., Кулешов П.С., Савельев А.М., Титова Н.С. Наноконпонентная энергетическая добавка и жидкое углеводородное топливо // Патент на изобретение RUS № 2529035. 25.03.2013.
Starik A., Kuleshov P., Savel'ev A., Titova N. Nanokomponentnaia energeticheskaiia dobavka i zhidkoe uglevodorodnoe toplivo [Nanocomponent Energy Additive and Liquid Hydrocarbon Fuel]. Patent RF No. 2529035, 25.03.2013.
8. Starik A.M., Kuleshov P.S., Sharipov A.S., Titova N.S. Kinetics of Ignition and Combustion in the Al-CH₄-O₂ System // *Energy Fuels.* 2014. Vol. 28. P. 6579–6588.
9. Guerieri P., DeCarlo S., Eichhorn B. et al. Molecular Aluminum Additive for Burn Enhancement of Hydrocarbon Fuels // *J. Phys. Chem. A.* 2015. Vol. 119. P. 11084–11093.
10. Smirnov V.V., Kostritsa S.A., Kobtsev V.D. et al. Experimental Study of Combustion of Composite Fuel Comprising N-decane and Aluminum Nanoparticles // *Combust. Flame.* 2015. Vol. 162. P. 3554–3561.
11. Starik A.M., Savel'ev A.M., Titova N.S. Specific Features of Ignition and Combustion of Composite Fuels Containing Aluminum Nanoparticles (Review) // *Combust. Explos. Shock Waves.* 2015. Vol. 51. P. 197–222.

-
12. Starik A.M., Sharipov A.S., Loukhovitski B.I., Savel'ev A.M. Theoretical Study of Thermochemical Properties of Al_nC_m Clusters // *Phys. Scr.* 2016. Vol. 91. P. 013004.
 13. Shariatmadar F., Pakdehi S. Synthesis and Characterization of Aviation Turbine Kerosene Nanofluid Fuel Containing Boron Nanoparticles // *Energy Fuels.* 2016. Vol. 30. P. 7755–7762.
 14. E X., Pan L., Wang F. et al. Al-Nanoparticle-Containing Nanofluid Fuel: Synthesis, Stability, Properties, and Propulsion Performance // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. Vol. 55. P. 2738–2745.
 15. Ghamari M., Ratner A. Combustion Characteristics of Colloidal Droplets of Jet Fuel and Carbon Based Nanoparticles // *Fuel.* 2017. Vol. 188. P. 182–189.
 16. Guerieri P., DeLisio J., Zachariah M. Nanoaluminum/Nitrocellulose Microparticle Additive for Burn Enhancement of Liquid Fuels // *Combust. Flame.* 2017. Vol. 176. P. 220–228.
 17. Sundaram D., Yang V., Yetter R. Metal-Based Nanoenergetic Materials: Synthesis, Properties and Applications // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2017. Vol. 61. P. 293–365.
 18. Aref'ev K., Voronetskii A., Prokhorov A., Yanovskii L. Experimental Study of the Combustion Efficiency of Two-Phase Gasification Products of Energetic Boron-Containing Condensed Compositions in a High-Enthalpy Airflow // *Comb. Exp. Shock Waves.* 2017. Vol. 53. No. 3. P. 283–292.
 19. Bakulin V.N., Velikodnyi V.Iu., Levin Iu.K., Popov V.V. Investigation of the Ignition of Liquid Hydrocarbon Fuels with Nanoadditives // *Dokl. Phys.* 2017 Vol. 62. P. 547–550.
 20. Zhou S., Nozaki T., Pi X. Boron Nanocrystals as High-Energy-Density Fuels // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. Vol. 51. P. 025305.
 21. Lukhovitskii B.I., Sharipov A.S. Thermodynamic Analysis of the Prospects of Using Aluminum- and Boron-Containing Clusters in Combined Fuels // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2018. Vol. 91. P. 766–773.
 22. Savel'ev A.M., Loukhovitski B.I., Sharipov A.S., Starik A.M. Perspectives of the Usage of Small Clusters as Energetic Components of Solid Propellants // *Nonequilibrium Proc. in Phys. and Chem.* Vol. 1. Plasma, Clusters and Atmosphere, ed. by A.M. Starik, S.M. Frolov. Moscow, Torus Press. 2016. P. 293–299.
 23. Савельев А.М., Брайнин Б.И., Старик А.М. Анализ энергетической эффективности использования комбинированных углеводородных топлив с включением неметаллических и металлических нанокомпонентов в реактивных двигателях // в кн. «Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках и новые принципы организации горения» / под. ред. А.М. Старика. М.: Торус-Пресс, 2011. С. 305–326.
Savel'ev A., Brainin B., Starik A. Analiz energeticheskoi effektivnosti ispol'zovaniia kombinirovannykh uglevododnykh topliv s vklucheniem nemetallicheskiikh i metallicheskiikh nanokomponentov v reaktivnykh dvigateliakh // *Neravnovesnye fiziko-khimicheskie protsessy v gazovykh potokakh i novye printsipy organizatsii goreniiia* [Analysis of the Energy Efficiency of the Use of Combined Hydrocarbon Fuels with the Inclusion of Nonmetallic and Metallic Nanocomponents in Jet Engines // *Nonequilibrium Physical and Chemical Processes and Gaseous Flows and Novel Combustion Concepts*]. Ed. by A.M. Starik, Moscow: Torus Press, 2011. P. 305–326.
 24. Saidur R., Leong K., Mohammad H. A Review on Applications and Challenges of Nanofluids // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2011. Vol.15. P. 1646–1668.
 25. Yanovskii L.S., Varlamova N.I., Borodako P.V., Popov I.M. On Influence of Energy-Producing Additives upon the Service Characteristics of Aviation Fuels // *Russian Aeronautics (Izv. VUZ).* 2013. Vol. 56. P. 314–318.
 26. Chung S., Gulians E., Bunker C. et al. Size-Dependent Nanoparticle Reaction Enthalpy: Oxidation of Aluminum Nanoparticles // *J. Phys. Chem. Solids.* 2011. Vol. 72. P. 719–724.
 27. Sengupta T., Pal S. Radical Attached Aluminum Nanoclusters: An Alternative Way for Cluster Stabilization // *J. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18. P. 21746–21759.
 28. Neukermans S., Veldeman N., Janssens E. et al. Combined Experimental and Theoretical Study of Small Aluminum Oxygen Clusters // *Eur. Phys. J. D.* 2007. Vol. 45. P. 301–308.
 29. Schultz N., Staszewska G., Staszewski P., Truhlar D. Validation of Theoretical Methods for the Structure and Energy of Aluminum Clusters // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108. P. 4850–4861.
 30. Tai T.B., Grant D.J., Nguyen M.T., Dixon D.A. Thermochemistry and Electronic Structure of Small Boron Clusters (B_n , $n = 5 \dots 13$) and Their Anions // *J. Phys. Chem. A.* 2010. Vol. 114. P. 994–1007.
 31. Tam N.M., Nguyen M.T. Heats of Formation and Thermochemical Parameters of Small Silicon Clusters and Their Ions, $Si_n^+ / 0^-$ with $n = 2 \dots 13$ // *Chem. Phys. Lett.* 2013. Vol. 584. P. 147–154.
 32. Heiles S., Johnston R. Global Optimization of Clusters Using Electronic Structure Methods // *Int. J. Quantum Chem.* 2013. Vol. 113. P. 2091–2109.
-

-
33. Loukhovitski B.I., Sharipov A.S., Starik A.M. Physical and Thermodynamic Properties of $Al_n C_m$ Clusters: Quantum Chemical Study // *J. Phys. Chem. A*. 2015. Vol. 119. P. 1369–1380.
 34. Avaltroni F., Corminboeuf C. Identifying Clusters as Low-Lying Minima—Efficiency of Stochastic and Genetic Algorithms Using Inexpensive Electronic Structure Levels // *J. Comput. Chem.* 2012. Vol. 33. P. 502–508.
 35. Loukhovitski B.I., Sharipov A.S., Starik A.M. Theoretical Study of Physical and Thermodynamic Properties of $Al_n N_m$ Clusters // *Eur. Phys. J. D*. 2016. Vol. 70. P. 250.
 36. Loukhovitski B.I., Sharipov A.S., Starik A.M. Quantum Chemical Study of Small $Al_n B_m$ Clusters: Structure and Physical Properties // *Chem. Phys.* 2017. Vol. 493. P. 61–76.
 37. Leary R. Global Optima of Lennard-Jones Clusters // *J. Global Optim.* 1997. Vol. 11. P. 35.
 38. Laikov D. A New Parametrizable Model of Molecular Electronic Structure // *J. Chem. Phys.* 2011. Vol. 135. P. 134120.
 39. Vosko S., Wilk L., Nusair M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: a Critical Analysis // *Can. J. Phys.* 1980. Vol. 58. P. 1200–1211.
 40. Schultz N., Zhao Y., Truhlar D. Density Functionals for Inorganometallic and Organometallic Chemistry // *J. Phys. Chem. A*. 2005. Vol. 109. P. 11127–11143.
 41. Sharipov A.S., Loukhovitski B.I., Starik A.M. Quantum Chemical Study of Small $B_n C_m$ Cluster Structures and Their Physical Properties // *Eur. Phys. J. D*. 2015. Vol. 69. P. 211.
 42. Granovsky A.A. Firefly V. 8.2.0 <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
 43. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // *J. Comput. Chem.* 1993. Vol. 14. P. 1347–1363.
 44. Гурвич Л.В., Хачкурузов Г.А., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука. 1978.
Gurvich L.V., Khachkuruzov G.A., Medvedev V.A. i dr. Termodinamicheskie svoistva individual'nykh veshchestv [Thermodynamics Properties of Individual Substances]. Ed. by V.P. Glushko. Moscow: Nauka, 1978.
 45. Tantirungrotechai Y., Phanasant K., Roddecha S. et al. Scaling Factors for Vibrational Frequencies and Zero-Point Vibrational Energies of Some Recently Developed Exchange-Correlation Functionals // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 2006. Vol. 760. P. 189–192.
 46. Balfour W.J., Douglas A.E. Absorption Spectrum of the Diatomic Magnesium Molecule // *Can. J. Phys.* 1970. Vol. 48. P. 901–914.
 47. Bytautas L., Matsunaga N., Scuseria G., Ruedenberg K. Accurate Potential Energy Curve for B_2 . Ab Initio Elucidation of the Experimentally Elusive Ground State Rotation-Vibration Spectrum // *J. Phys. Chem. A*. 2012. Vol. 116. P. 1717–1729.
 48. Mitin A.V. Unusual Chemical Bonding in the Beryllium Dimer and Its Twelve Vibrational Levels // *Chem. Phys. Lett.* 2017. Vol. 682. P. 30–33.
 49. Johnston R. The Development of Metallic Behaviour in Clusters // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 1998. Vol. 356. P. 211–230.