

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОКСИДА ВАНАДИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АНАТАЗА МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

М.Н. Голосная, Н.А. Никитина, Д.А. Пичугина, В.В. Каичев, Н.Е. Кузьменко

Мария Николаевна Голосная *, Надежда Анатольевна Никитина, Дарья Александровна Пичугина, Николай Егорович Кузьменко

Кафедра физической химии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, Российская Федерация, 119234

E-mail: mashagolosnaya@gmail.com *, nnikitina1719@gmail.com, dashapi@mail.ru

Василий Васильевич Каичев

Институт катализа им. Г.К. Борескова, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Российская Федерация, 630090

E-mail: vvk@catalysis.ru

В статье приводятся результаты систематического исследования трансформации структуры V_2O_5 , нанесенного на TiO_2 (анатаз). Влияние носителя (001) TiO_2 -анатаза на структурные свойства и морфологию V_2O_5 проанализировано с использованием теории функционала плотности (DFT) в спин-поляризованном подходе в периодических граничных условиях. Расчеты были проведены в программе VASP с функционалом PBE и с применением базиса на основе плоских волн и ультрамягких псевдопотенциалов. Поверхность V_2O_5/TiO_2 катализатора была смоделирована как периодическая структура с четырьмя слоями Ti-O и слоем V_2O_5 . Рассмотрено несколько различных форм V_2O_5 (мономерные, димерные и полимерные структуры, отдельные кристаллиты) на поверхности носителя TiO_2 . Оксид ванадия, нанесенный на подложку TiO_2 (анатаз), имеет поверхностные структуры, которые качественно отличаются от структуры индивидуального V_2O_5 . Присутствие подложки анатаза обеспечивает создание новой системы с четкой геометрической структурой. По данным расчета энергии адсорбции, оксид ванадия на поверхности оксидного композита может образовывать различные активные формы, из которых мономерная форма является наиболее устойчивой. Рассчитанное значение энергии адсорбции составляет $-1,16$ эВ. Ионное взаимодействие вызывает значительное изменение в межатомных расстояниях между атомом ванадия и атомом кислорода из подложки $d(V-O(Ti))$ для всех активных форм. Наибольшее значение $d(V-O(Ti))$ найдено для катализатора с полимерной активной формой. Это предполагает наименьшее связывание с подложкой данной формы и возможность более легкой трансформации. Теоретические исследования показали, что система V_2O_5/TiO_2 является динамической и способна изменять структуру поверхности в различных условиях.

Ключевые слова: гетерогенный катализатор, VO_x/TiO_2 , поверхность, структура, монослой

SIMULATION OF VANADIUM OXIDE STRUCTURE ON ANATASE SURFACE BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY

M.N. Golosnaya, N.A. Nikitina, D.A. Pichugina, V.V. Kaichev, N.E. Kuz'menko

Maria N. Golosnaya *, Nadezhda A. Nikitina, Daria A. Pichugina, Nikolay E. Kuz'menko

Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1, str. 3, Moscow, 119234, Russia

E-mail: mashagolosnaya@gmail.com *, nnikitina1719@gmail.com, dashapi@mail.ru

Vasily V. Kaichev

Boreskov Institute of Catalysis, ac. Lavrentieva ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia

E-mail: vvk@catalysis.ru

The article is devoted to results of systematic study of the structure transformation of V_2O_5 supported on TiO_2 (anatase). The effect of (001) TiO_2 -anatase on the structural properties and morphology of V_2O_5 was analyzed using the spin-polarized density functional theory (DFT) in the periodic approach. The calculations were performed using the VASP code with PBE energy functional and plane wave basis set. The catalyst is represented as a periodic surface. The supercell includes four Ti – O layers and the top V_2O_5 layer. A lot of different forms of V_2O_5 (monomeric and polymeric structures, individual crystallites) on the TiO_2 surface were considered. According to the calculations of the adsorption energy, vanadium oxide on the oxide composite surface can form various forms. The monomeric form is the most stable. Calculated value of adsorption energy is -1.16 eV. The ionic interaction causes a significant change in the interatomic distances between the vanadium atom and the oxygen atom from the support $d(V - O(Ti))$ for all active forms. The highest value $d(V - O(Ti))$ was found for catalyst with the polymeric active form. It suggests that the binding of the form with the anatase is the smallest. Theoretical studies have shown that the V_2O_5/TiO_2 system is dynamic and can change the surface structure under the different conditions.

Key words: heterogeneous catalyst, VO_x/TiO_2 , surface, structure, monolayer

Для цитирования:

Голосная М.Н., Никитина Н.А., Пичугина Д.А., Каичев В.В., Кузьменко Н.Е. Моделирование структуры оксида ванадия на поверхности анатаза методом функционала плотности. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 4. С. 82–86

For citation:

Golosnaya M.N., Nikitina N.A., Pichugina D.A., Kaichev V.V., Kuz'menko N.E. Simulation of vanadium oxide structure on anatase surface by density functional theory. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 4. P. 82–86

ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое окислительное дегидрирование легких алканов представляет практический интерес для синтеза легких олефинов как альтернатива некаталитическим методам. Наиболее перспективными катализаторами этого процесса являются оксиды переходных металлов, позволяющие увеличить селективность и проводить процесс в более мягких условиях [1-3].

Катализаторы на основе оксида ванадия проявляют активность и селективность в реакциях окислительного амонизации, селективного окисления и окислительного дегидрирования углеводородов [4-6]. Биметаллическая композиционная система на основе нанесенного V_2O_5 рассматривается как наиболее перспективный катализатор синтеза пропилена [3, 7]. Известно, что в зависимости от условий приготовления оксид ванадия на поверхности носителя может существовать в различных формах: изолированные мономерные частицы VO_x , димерные и полимерные 2D структуры $(VO_x)_n$, кристаллиты [8-12]. Например, на поверхности SiO_2 оксид ванадия преимущественно находится в виде кристаллической фазы, легко детектируемой методами рентгеновской дифракции [13]. На поверхности TiO_2 при низких концентрациях ванадия преобладают мономерные формы VO_x , с ростом концентрации образуются полимерные поверхностные частицы $(VO_x)_n$, и далее после образования монослойного покрытия формируются кристаллиты

V_2O_5 [14].

В условиях каталитической реакции возможно изменение структуры оксида и заряда метаталла. Обратимое восстановление ионов ванадия наблюдалось *in situ* в реакции окисления метанола и этанола на катализаторе V_2O_5/TiO_2 методами РФЭС и XANES [14, 15]. Проведенное квантово-химическое исследование системы V_2O_5/TiO_2 (анатаз) методом PW91/PAW показало, что структура поверхности динамическая и значительно изменяется в реакционных условиях [16]. В работах [16, 17] указывается на значительное влияние природы носителя на структуру нанесенного оксида ванадия.

Стоит отметить, что систематические квантово-химические исследования структуры оксида ванадия на поверхности TiO_2 в периодических условиях не были проведены. Большинство расчетов, посвященных этой системе, проведено в кластерном подходе с использованием упрощенных моделей [18, 19]. Цель данной работы состоит в исследовании методом функционала плотности структурных и энергетических характеристик модельного катализатора окислительного дегидрирования пропана, представляющего собой различные формы V_2O_5 (мономер, димер, полимер), стабилизированные на поверхности TiO_2 (анатаз). В качестве структурной модификации оксида титана выбран анатаз, поскольку известно, что на поверхности анатаза оксид ванадия образует стабильный монослой [16].

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Квантово-химические расчеты были выполнены с использованием теории функционала плотности в спин-поляризованном подходе с обменно-корреляционным функционалом PBE [20] в периодических граничных условиях. Применялся базис на основе плоских волн и ультрамягкие псевдопотенциалы. Расчеты были проведены в программе VASP [21, 22]. Учет корреляционных эффектов проводился в соответствии с многозонной моделью Хаббарда. Энергия обрезания плоских волн (cut-off energy) составляла 400 эВ. Ширина вакуумного слоя между слоями оксида титана была задана 15 Å, достаточная для исключения взаимодействия между ними. Расчеты проводились по методу Monkhorst Pack размерностью 2×2×1. Процедура оптимизации геометрии проводилась с точностью 1·10⁻³ эВ.

Суперячейка TiO₂ имела размерность 2×5 с 4 атомными слоями, координаты атомов двух нижних слоев были зафиксированы. Проведен расчет структуры и энергии оксида ванадия (V) на поверхности оксида титана (IV) в виде мономерных, димерных и полимерных структур.

Энергия адсорбции оксида ванадия (V) на оксиде титана (IV) определялась по формуле:

$$E_{\text{адс}} = E(\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2) - E(\text{TiO}_2) - E(\text{V}_2\text{O}_5),$$

где $E(\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2)$ – энергия оксидного композита, $E(\text{TiO}_2)$ – энергия оксида титана (IV), $E(\text{VO}_x)$ – энергия оксида ванадия. Рассмотрены различные формы оксида ванадия на поверхности оксида титана: мономер, димер и полимерная цепочка (рис. 1).

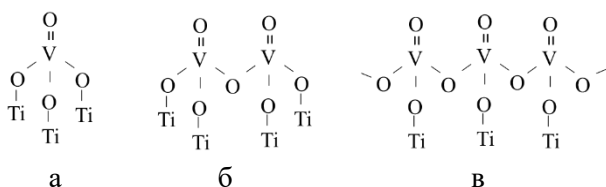


Рис. 1. Различные формы VO_x: (а) мономер, (б) димер, (в) полимер

Fig 1. The different forms of VO_x: (a) monomer, (б) dimer, (в) polymer

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизированные структуры мономера, димера и полимера V₂O₅/TiO₂ представлены на рис. 2. Можно заключить, что на поверхности анатаза возможно существование всех трех активных форм оксида ванадия в различных условиях. Рассчитанные значения энергии адсорбции V₂O₅ на TiO₂ составили: -1,16 эВ, -0,84 эВ, -0,51 эВ для случая а, б и в соответственно. Из этих данных следует, что стабилизация оксида ванадия в качестве отдельных частиц будет наиболее предпочтительна с точки

зрения энергии. Значительные ионные взаимодействия, реализуемые в структуре а, приводят к значительному изменению межатомных расстояний: расстояние между ионом ванадия и кислородом подложки d(V-O(Ti)) увеличивается в ряду:

мономер (1,83 Å) < димер (1,87 Å) < V⁺⁴ полимер (2,15 Å)

В то же время, небольшая разница в рассчитанной энергии адсорбции свидетельствует о возможности обратимого перехода между различными формами V₂O₅/TiO₂, что возможно будет происходить при каталитическом процессе.

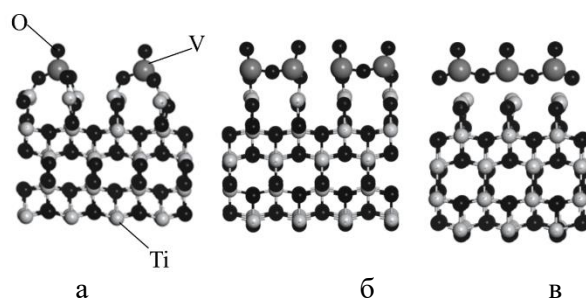


Рис. 2. Оптимизированная геометрия V₂O₅/TiO₂: мономер (а), димер (б), полимер (в)

Fig. 2. Optimized geometry of V₂O₅/TiO₂: monomer (а), dimer (б), polymer (в)

Можно отметить, что при иммобилизации на TiO₂ структура оксида ванадия изменилась. Взаимодействие в системе V₂O₅/TiO₂ привело к возникновению системы с определенным структурным расположением, что является важным фактором для активации молекул реагента и каталитической реакции.

ВЫВОДЫ

Проведенные квантово-химические расчеты показали, что оксид ванадия на поверхности оксидного композита V₂O₅/TiO₂ может образовывать различные формы, из которых наиболее стабильная форма соответствует мономерным частицам, координированным по ионам кислорода носителя. Такая форма будет реализовываться при низкой концентрации оксида ванадия в композите. Выполненные расчеты показали, что система V₂O₅/TiO₂ является динамической и способна изменять структуру поверхности в зависимости от реакционных условий.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-00431.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [23].

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

- Nieto J.M.L.** The selective oxidative activation of light alkanes. From supported vanadia to multicomponent bulk V-containing catalysts. *Top. Catal.* 2006. V. 41. N 1. P. 3–15. DOI: 10.1007/s11244-006-0088-4.
- Kondratenko E., Baerns M.** Catalytic oxidative dehydrogenation of propane in the presence of O₂ and N₂O—the role of vanadia distribution and oxidant activation. *Appl. Catal. A Gen.* 2001. V. 222. N 1. P. 133–143. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00836-5.
- Shee D, Rao T, Deo G.** Kinetic parameter estimation for supported vanadium oxide catalysts for propane ODH reaction: Effect of loading and support. *Catal. Today.* 2006. V. 118. N 3. P. 288–297. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.07.017.
- Chambers S.A.** Epitaxial growth and properties of thin film oxides. *Surf. Sci. Rep.* 2000. V. 39. N 5. P. 105–180. DOI: 10.1016/S0167-5729(00)00005-4.
- Lercher J.A., Naraschewski F.N.** C-H Activation of Alkanes in Selective Oxidation Reactions on Solid Oxide Catalysts. *Chem. Inform.* 2012. V. 43. N 13. DOI: 10.1002/chin.201213234.
- Rodella C.B., Nascente P.A.P., Mastelaro V.R., Zucchi M.R., Franco R.W.A., Magon C.J.** Chemical and structural characterization of V₂O₅/TiO₂ catalysts. *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, Film.* 2001. V. 19. N 4. P. 1158–1163. DOI: 10.1116/1.1380720.
- Calatayud M., Minot C.** Reactivity of the V₂O₅–TiO₂-anatase catalyst: role of the oxygen sites. *Top. Catal.* 2006. V. 41. N 1. P. 17–26. DOI: 10.1007/s11244-006-0090-x.
- Wachs I.E., Weckhuysen B.M.** Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports. *Appl. Catal. A Gen.* 1997. V. 157. N 1. P. 67–90. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00021-5.
- Bond G.C., Tahir S.F.** Vanadium oxide monolayer catalysts Preparation, characterization and catalytic activity. *Appl. Catal.* 1991. V. 71. N 1. P. 1–31. DOI: 10.1016/0166-9834(91)85002-D.
- Alexopoulos K., Hejduk P., Witko M., Reyniers M. F., Marin G.B.** Theoretical study of the effect of (001) TiO₂ anatase support on V₂O₅. *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. N 7. P. 3115–3130. DOI: 10.1021/jp910685z
- Popova G.Y., Andrushkevich T.V., Semionova E.V., Chesalov Y.A., Dovlitova L.S., Rogov V.A.** Heterogeneous selective oxidation of formaldehyde to formic acid on V/Ti oxide catalysts: The role of vanadia species. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2008. V. 283. N 1. P. 146–152. DOI: 10.1016/J.MOL-CATA.2007.12.019.
- Bulushev D.A., Kiwi-Minsker L., Rainone F., Renken A.** Characterization of Surface Vanadia Forms on V/Ti–Oxide Catalyst via Temperature-Programmed Reduction in Hydrogen and Spectroscopic Methods. *J. Catal.* 2002. V. 205. N 1. P. 115–122. DOI: 10.1006/JCAT.2001.3427.
- Каичев В.В., Попова Г.Я., Чесалов Ю.А., Сараев А.А., Андрушкевич Т.В., Бухтияров В.И.** Активный компонент нанесенных ванадиевых катализаторов в селективном окислении метанола. *Кинетика и Катализ.* 2016. Т. 57. № 1. P. 84–96. DOI: 10.7868/S0453881116010044.
- Kaichev V.V., Popova G.Y., Chesalov Y.A., Saraev A.A., Zemlyanov D.Y., Beloshapkin S.A., Knop-Gericke A., Schlögl R., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V.I.** Selective oxidation of methanol to form dimethoxymethane and methyl formate over a monolayer V₂O₅/TiO₂ catalyst. *J. Catal.* 2014. V. 311. P. 59–70. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.10.026.
- Nieto J.M.L.** The selective oxidative activation of light alkanes. From supported vanadia to multicomponent bulk V-containing catalysts. *Top. Catal.* 2006. V. 41. N 1. P. 3–15. DOI: 10.1007/s11244-006-0088-4.
- Kondratenko E., Baerns M.** Catalytic oxidative dehydrogenation of propane in the presence of O₂ and N₂O—the role of vanadia distribution and oxidant activation. *Appl. Catal. A Gen.* 2001. V. 222. N 1. P. 133–143. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00836-5.
- Shee D, Rao T, Deo G.** Kinetic parameter estimation for supported vanadium oxide catalysts for propane ODH reaction: Effect of loading and support. *Catal. Today.* 2006. V. 118. N 3. P. 288–297. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.07.017.
- Chambers S.A.** Epitaxial growth and properties of thin film oxides. *Surf. Sci. Rep.* 2000. V. 39. N 5. P. 105–180. DOI: 10.1016/S0167-5729(00)00005-4.
- Lercher J.A., Naraschewski F.N.** C-H Activation of Alkanes in Selective Oxidation Reactions on Solid Oxide Catalysts. *Chem. Inform.* 2012. V. 43. N 13. DOI: 10.1002/chin.201213234.
- Rodella C.B., Nascente P.A.P., Mastelaro V.R., Zucchi M.R., Franco R.W.A., Magon C.J.** Chemical and structural characterization of V₂O₅/TiO₂ catalysts. *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, Film.* 2001. V. 19. N 4. P. 1158–1163. DOI: 10.1116/1.1380720.
- Calatayud M., Minot C.** Reactivity of the V₂O₅–TiO₂-anatase catalyst: role of the oxygen sites. *Top. Catal.* 2006. V. 41. N 1. P. 17–26. DOI: 10.1007/s11244-006-0090-x.
- Wachs I.E., Weckhuysen B.M.** Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports. *Appl. Catal. A Gen.* 1997. V. 157. N 1. P. 67–90. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00021-5.
- Bond G.C., Tahir S.F.** Vanadium oxide monolayer catalysts Preparation, characterization and catalytic activity. *Appl. Catal.* 1991. V. 71. N 1. P. 1–31. DOI: 10.1016/0166-9834(91)85002-D.
- Alexopoulos K., Hejduk P., Witko M., Reyniers M. F., Marin G.B.** Theoretical study of the effect of (001) TiO₂ anatase support on V₂O₅. *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. N 7. P. 3115–3130. DOI: 10.1021/jp910685z
- Popova G.Y., Andrushkevich T.V., Semionova E.V., Chesalov Y.A., Dovlitova L.S., Rogov V.A.** Heterogeneous selective oxidation of formaldehyde to formic acid on V/Ti oxide catalysts: The role of vanadia species. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2008. V. 283. N 1. P. 146–152. DOI: 10.1016/J.MOL-CATA.2007.12.019.
- Bulushev D.A., Kiwi-Minsker L., Rainone F., Renken A.** Characterization of Surface Vanadia Forms on V/Ti–Oxide Catalyst via Temperature-Programmed Reduction in Hydrogen and Spectroscopic Methods. *J. Catal.* 2002. V. 205. N 1. P. 115–122. DOI: 10.1006/JCAT.2001.3427.
- Kaichev V.V., Popova G.Y., Chesalov Y.A., Saraev A.A., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V.I.** Active Component of Supported Vanadium Catalysts in the selective oxidation of methanol. *Kinetika Katalis.* 2016. V. 57. N 1. P. 84–96 (in Russian). DOI: 10.7868/S0453881116010044.
- Kaichev V.V., Popova G.Y., Chesalov Y.A., Saraev A.A., Zemlyanov D.Y., Beloshapkin S.A., Knop-Gericke A., Schlögl R., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V.I.** Selective oxidation of methanol to form dimethoxymethane and methyl formate over a monolayer V₂O₅/TiO₂ catalyst. *J. Catal.* 2014. V. 311. P. 59–70. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.10.026.

15. **Kaichev V.V., Chesalov Y.A., Saraev A.A., Klyushin A.Yu, Knop-Gericke A., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V. I.** Redox mechanism for selective oxidation of ethanol over monolayer V₂O₅/TiO₂ catalysts. *J. Catal.* 2016. V. 338. P. 82–93. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.02.022.
 16. **Grybos R., Witko M.** Influence of anatase support on geometrical structure of vanadium oxide at varying temperatures and pressures. Periodic DFT study. *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 4216–4225. DOI: 10.1021/jp064882l.
 17. **Rozanska X, Fortrie R, Sauer J.** Size-dependent catalytic activity of supported vanadium oxide species: Oxidative dehydrogenation of propane. *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. N 21. P. 7751–7761. DOI: 10.1021/ja503130z.
 18. **Helmich B., Sierka M., Döbler J., Sauer J.** Structure and properties of bimetallic titanium and vanadium oxide clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. N 18. P. 8441–8447. DOI: 10.1039/c4cp00752b.
 19. **Shapovalov V., Fievez T., Bell A.T.** A theoretical study of methanol oxidation catalyzed by isolated vanadia clusters supported on the (101) surface of anatase. *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. N 35. P. 18728–18735. DOI: 10.1021/jp302862q.
 20. **Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.** Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. N 18. P. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
 21. **Kresse G., Hafner J.** Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. N 1. P. 558–561. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.558.
 22. **Kresse G., Furthmüller J.** Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* 1996. V. 6. N 1. P. 15–50. DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
 23. **Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin O.V.** “Lomonosov”: Supercomputing at Moscow State University. Supercomputing at Moscow State University. In Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale (Chapman & Hall/CRC Computational Science). Boca Raton. USA: CRC Press. 2013. P. 283–307.
15. **Kaichev V.V., Chesalov Y.A., Saraev A.A., Klyushin A.Yu, Knop-Gericke A., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V. I.** Redox mechanism for selective oxidation of ethanol over monolayer V₂O₅/TiO₂ catalysts. *J. Catal.* 2016. V. 338. P. 82–93. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.02.022.
 16. **Grybos R., Witko M.** Influence of anatase support on geometrical structure of vanadium oxide at varying temperatures and pressures. Periodic DFT study. *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 4216–4225. DOI: 10.1021/jp064882l.
 17. **Rozanska X, Fortrie R, Sauer J.** Size-dependent catalytic activity of supported vanadium oxide species: Oxidative dehydrogenation of propane. *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. N 21. P. 7751–7761. DOI: 10.1021/ja503130z.
 18. **Helmich B., Sierka M., Döbler J., Sauer J.** Structure and properties of bimetallic titanium and vanadium oxide clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. N 18. P. 8441–8447. DOI: 10.1039/c4cp00752b.
 19. **Shapovalov V., Fievez T., Bell A.T.** A theoretical study of methanol oxidation catalyzed by isolated vanadia clusters supported on the (101) surface of anatase. *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. N 35. P. 18728–18735. DOI: 10.1021/jp302862q.
 20. **Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.** Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. N 18. P. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
 21. **Kresse G., Hafner J.** Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. N 1. P. 558–561. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.558.
 22. **Kresse G., Furthmüller J.** Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* 1996. V. 6. N 1. P. 15–50. DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
 23. **Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin O.V.** “Lomonosov”: Supercomputing at Moscow State University. Supercomputing at Moscow State University. In Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale (Chapman & Hall/CRC Computational Science). Boca Raton. USA: CRC Press. 2013. P. 283–307.

Поступила в редакцию 27.12.2018
Принята к опубликованию 04.02.2019

Received 27.12.2018
Accepted 04.02.2019