

Первопринципные исследования адсорбции Li и Na на поверхности монослоя MgCl₂

С. В. Устюжанина⁺, А. А. Кистанов¹✉^{+,*1)}

⁺ Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, 450001 Уфа, Россия

* Лаборатория Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях,
Уфимский университет науки и технологий, 450076 Уфа, Россия

Поступила в редакцию 14 августа 2023 г.

После переработки 4 октября 2023 г.

Принята к публикации 5 октября 2023 г.

С использованием первопринципных расчетов исследована динамическая устойчивость нового монослоя дихлорида магния (MgCl₂) и образование в нем точечных дефектов. Изучена возможность использования монослоя MgCl₂ в литий(Li)- и натрий(Na)-ионных батареях. Показано, что монослой MgCl₂ обладает динамической стабильностью, но может содержать точечные дефекты. Эти точечные дефекты могут улучшить адсорбционную способность монослоя MgCl₂ по отношению к атомам Li и Na. Результаты, показанные в этой работе, делают монослой MgCl₂ перспективным материалом для применения в Li- и Na-ионных батареях.

DOI: 10.31857/S1234567823210097, EDN: ptdeba

Введение. Недавно была предсказана и исследована новая группа двумерных (2Д) материалов, двумерных дихлоридов переходных металлов [1]. Кроме того, повышенное внимание уделяется другим 2Д хлоридам металлов, таким как 2Д MgCl₂, в связи с их исключительными оптоэлектронными и магнитными свойствами [2, 3]. К примеру, в работе [4] было показано, что монослой обладает шириной запрещенной зоны, равной 6.08 эВ.

В настоящее время также растет спрос на Li- и Na-ионные аккумуляторы для различных применений, в том числе для электромобилей, возобновляемых источников энергии и систем хранения энергии [5, 6]. В последнее время интерес исследователей направлен на новый класс хлоридов лития из-за их очень высокой окислительной стабильности [7]. Различные хлориды переходных металлов, такие как NiCl₂ и KNiCl₃, были протестированы в качестве материалов катода в Li- и Na-ионных батареях и показали многообещающие результаты благодаря их сравнительно высокой емкости и напряжению [8, 9]. Кроме того, мезопористый углерод, наполненный CuCl₂, был предложен в качестве катодного материала для литий-ионных аккумуляторов с высокой емкостью из-за его обратимой реакции переноса двух электронов, обеспечивающей очень высокую обратимую емкость [10].

Однако, насколько известно, нет исследований по возможному применению монослоя MgCl₂ в качестве материала для применения в Li- и Na-ионных батареях. Кроме того, недостаточно изучено влияние образования типичных точечных дефектов в монослое MgCl₂ на его адсорбционную способность по отношению к атомам Li и Na. Поэтому в данной работе влияние типичных точечных дефектов и возможность применения монослоя MgCl₂ в Li- и Na-ионных батареях исследуется с помощью теории функционала плотности с использованием первопринципных расчетов.

Вычислительные методы. Структура монослоя MgCl₂ была спроектирована на основе геометрии примитивной элементарной ячейки монослоя MgCl₂, имеющейся в базе данных 2DMatPedia (ID 2dm-3734) [11], и найденных ранее 2Д дихлоридов переходных металлов [1], а также экспериментальных данных [12] по монослою MgCl₂. Расчеты проводились методом плоских волн, реализованным в пакете Vienna Ab initio Simulation Package [13]. Расчеты по оптимизации геометрии были выполнены с использованием обменно-корреляционного функционала Пердью–Берка–Эрнзергофа (PBE) в приближении обобщенного градиента (GGA) [14]. Оптимизация была остановлена, как только все компоненты всех атомных сил стали меньше 10⁻⁴ эВ/Å, а изменение полной энергии было меньше 10⁻⁸ эВ. Первая зона Бриллюэна была отобрана с сеткой *k*-точек

¹⁾e-mail andrei.kistanov.ufa@gmail.com

$10 \times 10 \times 1$ для элементарной ячейки и сеткой k -точек $3 \times 3 \times 1$ для суперячейки. Энергия обрезки потенциала была выбрана равной 520 эВ. Периодические граничные условия применялись вдоль поперечных направлений в плоскости, а вакуумное пространство 20 \AA вводилось в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности. Для построения фононного спектра, расчеты, основанные на теории возмущений функционала плотности (DFPT), с помощью программного пакета PhonoPy [15], были выполнены для суперячейки монослоя MgCl_2 размером $3 \times 3 \times 1$ с использованием сетки k -точек $2 \times 2 \times 1$. Поправка DFT-D3 [16] использовалась для учета Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между атомами Li и Na и поверхностью монослоя MgCl_2 . Для исследования моно вакансионных (МВ) дефектов и энергии адсорбции рассматривалась супер ячейка MgCl_2 размером $4 \times 4 \times 1$ элементарных ячеек.

Энергия образования E_{form} МВ дефектов в монослое MgCl_2 рассчитывалась следующим образом:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{perfect}} - E_{\text{defect}} - N_{\text{Mg}}E_{\text{Mg}} - N_{\text{Cl}}E_{\text{Cl}}, \quad (1)$$

где E_{perfect} и E_{defect} – полные энергии чистого и содержащего МВ монослоя MgCl_2 , E_{Mg} и E_{Cl} – энергии атомов Mg и Cl, соответственно, рассчитанные из объемных фаз материалов.

Энергия адсорбции атомов Li и Na на поверхности монослоя MgCl_2 рассчитывалась следующим образом:

$$E_a = E_{\text{MgCl}_2/\text{mol}} - E_{\text{MgCl}_2} - E_{\text{atom}}, \quad (2)$$

где $E_{\text{MgCl}_2/\text{mol}}$ – полная энергия монослоя MgCl_2 , адсорбированного Li(Na), E_{MgCl_2} и E_{atom} – полные энергии исходного монослоя MgCl_2 и свободного атома Li(Na), соответственно.

Заселенность кристаллических орбиталей Гамильтона (Crystal Orbital Hamilton Populations – COHP) [17] рассчитывалась с помощью программы LOBSTER [18].

Результаты и обсуждения. На рисунке 1а показана структура элементарной ячейки монослоя MgCl_2 . Он принадлежит к тригональной пространственной группе симметрии $164 R-3m1$ и состоит из одного атома Mg и двух атомов Cl. Оптимизированные структурные параметры монослоя MgCl_2 собраны в табл. 1. Полученные данные по расчету параметров решетки монослоя MgCl_2 $a = b = 3.64 \text{ \AA}$ аналогичны ранее представленным результатам [19] и соотносятся с экспериментальными данными [20]. Для подтверждения динамической стабильности монослоя MgCl_2 рассчитан его фононный спектр, который показан на рис. 1b. Видно, что все фононные

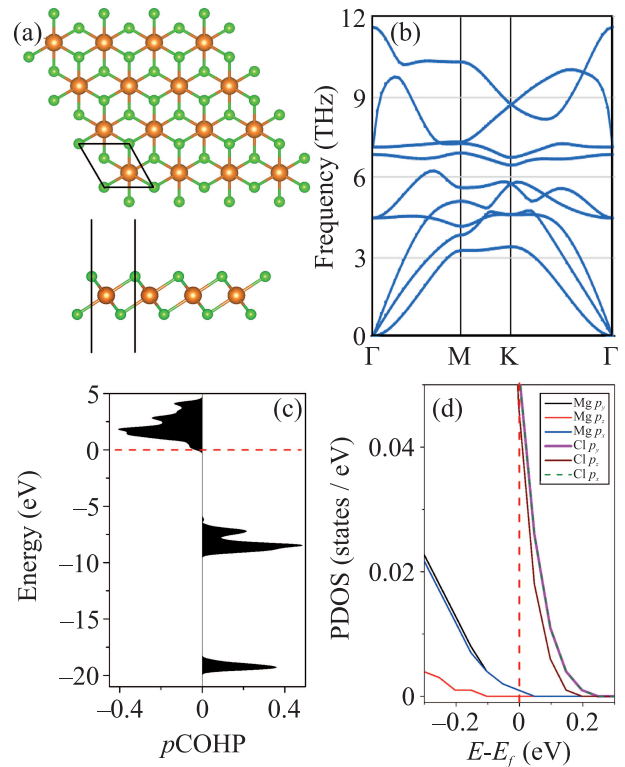


Рис. 1. (Цветной онлайн) Структура элементарной ячейки (а), фононный спектр (b), $p\text{COHP}$ (c) и PDOS (d), где уровень Ферми показан красной пунктирной линией, для монослоя MgCl_2

дисперсионные кривые монослоя MgCl_2 положительны во всей зоне Бриллюэна, что свидетельствует о динамической устойчивости монослоя MgCl_2 . Стоит отметить, что ранее, в работе [21], уже был рассчитан фононный спектр монослоя MgCl_2 , наши результаты показывают высокую сходимость с ранее представленными.

Таблица 1. Структурные параметры монослоя MgCl_2

$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	α	β	γ
3.64	3.64	90	90	120

В 2D материалах обычно присутствуют различные точечные дефекты, которые самопроизвольно образуются в процессе их изготовления и эксплуатации [22–24]. Поэтому здесь рассматривается устойчивость и образование точечных дефектов в монослое MgCl_2 , в частности, МВ дефектов. В данной работе рассматриваются следующие дефекты: МВ атома Cl (MBCl) и МВ атома Mg (MBMg). Термическая устойчивость этих МВ-дефектов в монослое MgCl_2 оценивается по энергии их образования E_{form} . Установлено, что дефект MBCl имеет низкую $E_{\text{form}} = 5.86 \text{ эВ}$,

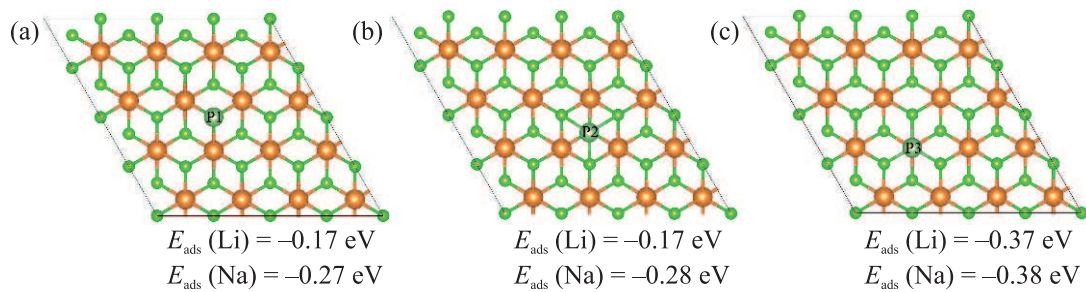


Рис. 2. (Цветной онлайн) Три наиболее энергетически выгодные конфигурации атомов Li и Na на поверхности монослоя MgCl_2 , положение атомов Li и Na показано, как P1, P2 и P3

в то время как дефект MB_{Mg} имеет гораздо более высокую $E_{\text{form}} = 7.90 \text{ эВ}$, что сравнимо с E_{form} MB в графене (7.50 эВ) [25] и MB дефектами в хлоридах металлов (до 7.37 эВ) [1]. Кроме того, прочность связи в материале можно приблизительно оценить при помощи СОНР анализа [26, 27]. Зная площадь под кривой $p\text{СОНР}$, можно дать оценку энергии связи в материале. $p\text{СОНР}$ и для монослоя MgCl_2 представлен на рис. 1с. Из рисунке 1с также видно, что состояния в интервале энергий от -0.2 эВ до 4.7 эВ являются разрыхляющими и не дают вклад в химическую связь Mg с Cl. Согласно рис. 1d, где представлена диаграмма парционной плотности состояний (PDOS) монослоя MgCl_2 , данными разрыхляющими орбиталями являются $2p$ -орбитали Cl и $2p_x$ - и $2p_y$ -орбитали Mg. Полученное значение площади под кривой $p\text{СОНР}$ ($-Ip\text{СОНР}$), иными словами энергия связи Cl-Mg, составляет $\sim 0.84 \text{ эВ}$. Таким образом, для удаления одного атома хлора с образованием MB_{Cl} , требующее разрыва трех связей с ближайшими атомами Mg, потребуется $\sim 2.52 \text{ эВ}$, что существенно ниже энергии формирования MB_{Cl} , полученной согласно формулы (1). Стоит отметить, что данные по расчетам E_{form} MB и СОНР анализа дают результаты, отличающиеся более чем в 2 раза. Необходимо подчеркнуть тот факт, что химический потенциал атомов Mg и Cl в объемной фазе отличается от такового в их соединении [28], что может приводить к меньшей точности в оценке результатов, полученных для энергии формирования MB_{Cl} . Тем не менее, оба метода подтверждают низкую энергию формирования моновакансий в монослое MgCl_2 , относительно других 2Д материалов, таких как графен.

Были рассмотрены различные атомные конфигурации атомов Li и Na на поверхности монослоя MgCl_2 . В частности, рассмотрены позиции атомов Li и Na – над атомом Cl первого слоя, над атомом Mg второго слоя, над атомом Cl третьего слоя, над центром связи Cl-Mg и над центром шестичленного кольца. На рисунке 2 представлены три наиболее

энергетически выгодные конфигурации (P1-P3) атомов Li и Na на поверхности монослоя MgCl_2 из всех рассмотренных в данной работе. Из рисунка 2 следует, что E_a Li и Na на поверхности монослоя MgCl_2 для конфигурации P3 (рис. 2с) значительно ниже таковой для случаев P1 (рис. 2а) и P2 (рис. 2б), на $\sim 0.1 \text{ эВ}$ в случае Li и на $\sim 0.2 \text{ эВ}$ в случае Na. Кроме того, обнаружено, что полная энергия систем Li- MgCl_2 и Na- MgCl_2 , представленных на рис. 2с (конфигурация P3), ниже таковой для систем Li- MgCl_2 и Na- MgCl_2 , представленных на рис. 2а, б. Далее, в работе рассматривался только случай для наиболее энергетически выгодной конфигурации Li и Na на поверхности монослоя MgCl_2 , т.е. конфигурация P3 (рис. 2с). Далее, на рис. 3а показана данная энергетически выгодная конфигурация атома Li, адсорбированного на поверхности монослоя MgCl_2 . Атом Li расположен над атомом Mg на расстоянии 0.15 \AA от поверхности. Видно, что адсорбированный атом Li смещает атом Mg из положения равновесия. Расчетная энергия адсорбции E_a одного атома Li на поверхности монослоя MgCl_2 оказалась равной -0.37 эВ (см. табл. 2). Учитывая обнаруженную сравнительно низкую энергию образования MB дефектов в монослое MgCl_2 и наблюдаемое смещение атома Mg, активированное адсорбцией Li, важно учитывать взаимодействие Li с поверхностью монослоя MgCl_2 , содержащей MB дефект. На рисунке 3б показана конфигурация атома Li, адсорбированного на монослое MgCl_2 , содержащем MB_{Cl} , при расположении Li на дефекте MB_{Cl} . В этом случае атом Li находится в шестиугольнике на расстоянии 0.97 \AA , при этом значение E_a составляет -1.94 эВ (см. табл. 2). На рисунке 3с показана адсорбция атома Li на монослое MgCl_2 , содержащем MB_{Mg} дефект. После оптимизации геометрии структуры атом Li занимает свободное место на MB_{Mg} . В этом случае значение E_a составляет -6.67 эВ (см. табл. 2), что свидетельствует об экзотермическом и самопроизвольном процессе адсорбции атома Li на монослое MgCl_2 , содержащем

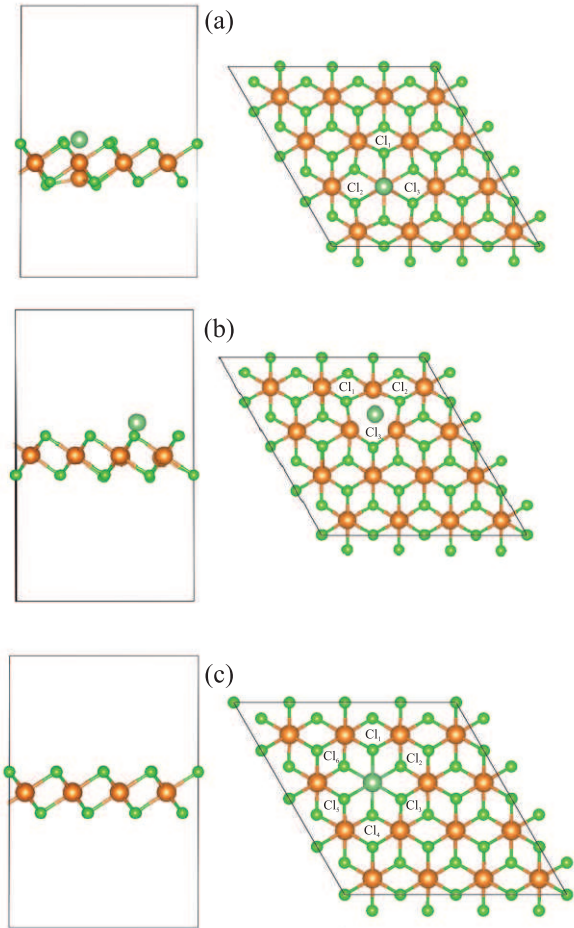


Рис. 3. (Цветной онлайн) Чистый (а), содержащий MB_{Cl} (b) и содержащий MB_{Mg} (c) монослой $MgCl_2$ с адсорбированным атомом Li

MB_{Mg} . Как известно, тепловое самовозгорание материалов может ускоряться биохимическим или адсорбционным самонагревом [29], ввиду чего существует опасность самовозгорания устройств, таких как Li- и Na-ионные батареи. Таким образом, Li- и Na-ионные батареи на основе монослой $MgCl_2$, ввиду больших отрицательных энергий абсорбции атомов Li и Na на его поверхности, могут быть подвержены данному эффекту.

Таблица 2. Энергия адсорбции Li и Na на монослое $MgCl_2$

	Li	Na
Монослой $MgCl_2$	-0.37 эВ	-0.38 эВ
Монослой $MgCl_2$ с MB_{Cl}	-1.94 эВ	-1.59 эВ
Монослой $MgCl_2$ с MB_{Mg}	-6.67 эВ	-5.68 эВ

На рисунке 4а показана наиболее энергетически выгодная конфигурация атома Na на поверхности монослой $MgCl_2$. Атом Na расположен над атомом

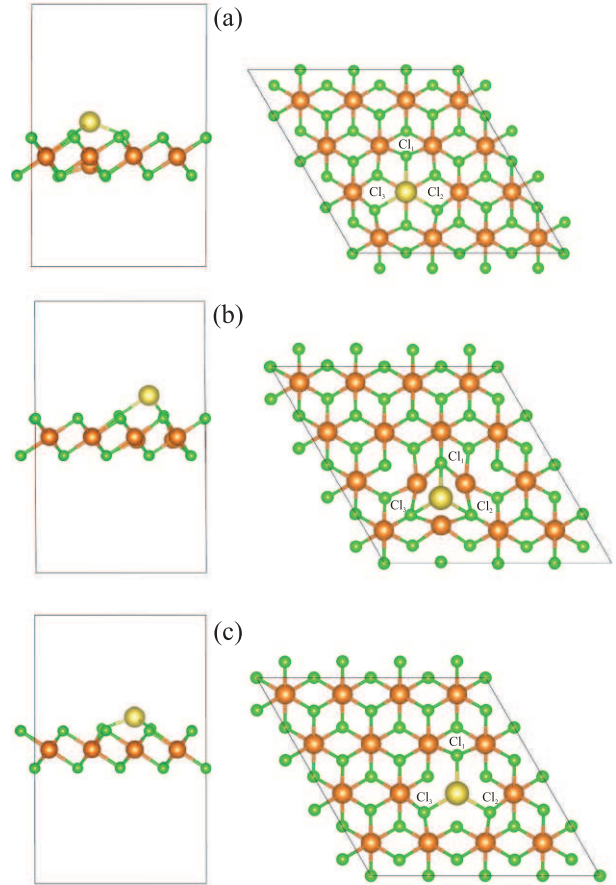


Рис. 4. (Цветной онлайн) Чистый (а), содержащий MB_{Cl} (b) и содержащий MB_{Mg} (c) монослой $MgCl_2$ с адсорбированным атомом Na

Mg на расстоянии 1.15 \AA от поверхности. Видно, что адсорбированный атом Na смещает атом Mg из положения равновесия, как это было в случае с атомом Li. Расчетная энергия адсорбции E_a одного атома Na на поверхности монослой $MgCl_2$ равна -0.38 эВ (см. табл. 2). На рисунке 4b показана конфигурация атома Na, адсорбированного на монослое $MgCl_2$, содержащем MB_{Cl} . В этом случае атом Na находится в шестиугольнике на расстоянии 1.42 \AA от поверхности монослой $MgCl_2$, при этом значение E_a равно -1.59 эВ (см. табл. 2). На рисунке 4c показана адсорбция атома Na на монослое $MgCl_2$, содержащем MB_{Mg} . После оптимизации геометрии структуры атом Na занимает свободное место на MB_{Mg} . В этом случае значение E_a составляет всего -5.68 эВ (см. табл. 2), что свидетельствует об экзотермическом и самопроизвольном процессе адсорбции атома Na на монослое $MgCl_2$, содержащем MB_{Mg} .

Стоит отметить, что E_a атома Na на монослое

Таблица 3. Величина переноса заряда Δq и донорно-акцепторные характеристики атомов Li и Na, а также соседних атомов Cl. Положительное/отрицательное Δq характеризует потерю/приобретение электронов. Нумерация атомов согласно рис. 3 и 4

	Δq [e] Li/Na	Δq [e] Cl ₁	Δq [e] Cl ₂	Δq [e] Cl ₃	Δq [e] Cl ₄	Δq [e] Cl ₅	Δq [e] Cl ₆
Li на MgCl ₂	1 (донор)	-0.032 (акцептор)	-0.034 (акцептор)	-0.034 (акцептор)			
Li MgCl ₂ с MB _{Cl}	1 (донор)	-0.063 (акцептор)	-0.064 (акцептор)	-0.067 (акцептор)			
Li MgCl ₂ с MB _{Mg}	1 (донор)	0.112 (донор)	0.111 (донор)	0.113 (донор)	0.112 (донор)	0.110 (донор)	0.11 (донор)
Na на MgCl ₂	0.867 (донор)	-0.005 (акцептор)	-0.005 (акцептор)	-0.007 (акцептор)			
Na MgCl ₂ с MB _{Cl}	0.907 (донор)	-0.038 (акцептор)	-0.036 (акцептор)	-0.036 (акцептор)			
Na MgCl ₂ с MB _{Mg}	0.890 (донор)	0.059 (донор)	0.060 (донор)	0.060 (донор)			

MgCl₂, содержащем MB_{Cl} и MB_{Mg} несколько выше таковой для атома Li. Для объяснения полученных результатов проведен анализ зарядового распределения на атомах кристаллической решетки при помощи анализа Бадера [30] с использованием кода Хенкельмана [31]. Представленные в табл. 3 результаты данного анализа показывают, что Li и Na являются сильными донорами во всех рассмотренных случаях, в то время как ближайшие к атомам Li и Na атомы Cl меняют свою роль с акцепторной (в случае адсорбции атомов Li и Na на монослой MgCl₂, содержащем MB_{Cl}) на донорную (в случае адсорбции атомов Li и Na на монослой MgCl₂, содержащем MB_{Mg}). Наибольшее различие в E_a Li и Na наблюдается для монослоя MgCl₂, содержащего MB_{Mg}. При этом значительный вклад в адсорбцию Li и Na вносят близлежащие к ним атомы Cl. Согласно табл. 3, атомы Cl являются достаточно слабыми донорами ($\Delta q \cong 0.060e$) в случае адсорбции атома Na, в то время как при адсорбции атома Li атомы Cl являются сильными донорами ($\Delta q \cong -0.112e$). При этом атом Li занимает вакантную позицию Mg и имеет 6 ближайших соседних атомов Cl, в то время как атом Na остается на поверхности монослоя MgCl₂ и имеет только 3 ближайших соседних атомов Cl. Таким образом, перенос заряда от атомов Li(Na) к поверхности монослоя MgCl₂ через ближайшие атомы Cl, а также роль этих атомов Cl в каждом конкретном случае имеют решающее значение при адсорбции атомов Li и Na на монослой MgCl₂.

Выводы. В заключение, в данной работе при помощи первопринципных расчетов были проведены исследования недавно обнаруженного монослоя MgCl₂ для его возможного применения в Li- и Na-ионных батареях. Во-первых, смоделированный фо-

нонный спектр монослоя MgCl₂ показал его структурную стабильность, что важно для его применения. Показано также, что монослой MgCl₂ может содержать MB дефекты из-за сравнительно низкой энергии образования в нем этих дефектов. Во-вторых, показано, что энергия адсорбции E_a атома Li и атома Na на поверхности монослоя MgCl₂ сравнительно велики, -0.37 эВ и -0.38 эВ, соответственно, а наличие MB-дефектов на поверхности монослоя MgCl₂ приводит к значительному уменьшению энергии адсорбции E_a до -6.67 эВ (для Li) и до -5.68 эВ (для Na). Следовательно, монослой MgCl₂ может быть универсальным кандидатом для применения в качестве анодного материала, применяемых в Li- и Na-ионных батареях.

Для А. А. Кистанова исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда # 23-73-01001, <https://rscf.ru/project/23-73-01001/>.

Исследования проводились на оборудовании коллективной исследовательской базы объединенного суперкомпьютерного центра Российской академии наук.

1. A. A. Kistanov, S. A. Shcherbinin, R. Botella, A. Davletshin, and W. Cao, *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 2165 (2022); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c00367>.
2. I. T. Lima, R. Vasconcelos, R. Gargano, and E. N. C. Paurad, *New J. Chem.* **44**, 8833 (2020); <https://doi.org/10.1039/D0NJ01264E>.
3. G. Bhattacharyya, I. Choudhuri, P. Bhauriyal, P. Garg, and B. Pathak, *Nanoscale* **10**, 22280 (2018); <https://doi.org/10.1039/C8NR07429A>.

4. F. Lu, W. Wang, X. Luo, X. Xie, Y. Cheng, H. Dong, H. Liu, and W.-H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 132104 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4945366>.
5. W. Mroziak, M. A. Rajaeifar, O. Heidrich, and P. Christensen, *Energy Environ. Sci.* **14**, 6099 (2021); <https://doi.org/10.1039/D1EE00691F>.
6. A. A. Kistanov, D. R. Kripalani, Y. Cai, S. V. Dmitriev, K. Zhou, and Y.-W. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **7**, 2901 (2019); <https://doi.org/10.1039/C8TA11503F>.
7. I. Kochetkov, T. T. Zuo, R. Ruess, B. Singh, L. Zhou, K. Kaup, J. Janek, and L. Nazar, *Energy Environ. Sci.* **15**, 3933 (2022); <https://doi.org/10.1039/D2EE00803C>.
8. K. Giagloglou, J. L. Payne, Ch. Crouch, R. K. B. Gover, P. A. Connor, and J. T. S. Irvin, *J. Electrochem. Soc.* **165**, A3510 (2018); <https://doi.org/10.4191/kcers.2019.56.3.05>.
9. Y. Li, L. Shi, X. Gao, J. Wang, Y. Hu, X. Wu, and Z. Wen, *Chem. Eng. J.* **421**, 127853 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127853>.
10. T. Li, Z. X. Chen, Y. L. Cao, X. P. Ai, and H. X. Yang, *Electrochim. Acta* **68**, 202 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.02.061>.
11. J. Zhou, L. Shen, M. D. Costa, K. A. Persson, S. P. Ong, P. Huck, Y. Lu, X. Ma, Y. Chen, H. Tang, and Y. P. Feng, *Sci. Data* **6**, 86 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41597-019-0097-3>.
12. D. H. Fairbrother, J. G. Roberts, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **399**(1), 109 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00816-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00816-9).
13. G. Kresse, and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
14. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
15. A. Togo, L. Chaput, T. Tadano, and I. Tanaka, *J. Phys. Condens. Matter* **35**, 353001 (2023); <https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/acd831>.
16. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
17. V. L. Deringer, A. L. Tchougreff, and R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **115**(21), 5461 (2011); <https://doi.org/10.1021/jp202489>.
18. R. Nelson, C. Ertural, J. George, V. L. Deringer, G. Hautier, and R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **41**(21), 1931 (2020); <https://doi.org/10.1002/jcc.26353>.
19. G. Bhattacharyya, I. Choudhuri, P. Bhauriyal, P. Garg and B. Pathak, *Nanoscale* **10**, 22280 (2018); <https://doi.org/10.1039/c8nr07429a>.
20. J. Zhu and U. Schwingenschlogl, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 11675 (2014); <https://doi.org/10.1021/am502469m>.
21. H. R. Mahida, A. Patel, D. Singh, Y. Sonvane, P. B. Thakor, and R. Ahuja, *Superlattices Microstruct.* **162**, 107132 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.107132>.
22. H.-P. Komsa and A. V. Krasheninnikov, *Physics and theory of defects in 2D materials: the role of reduced dimensionality*, Amsterdam (2022), p. 7; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820292-0.00008-2>.
23. S. Abdolhosseinzadeh, Ch. Zhang, R. Schneider, M. Shakoorioskooie, F. Nüesch, and J. Heier, *Adv. Mater.* **34**, 2103660 (2022); <https://doi.org/10.1002/adma.202103660>.
24. A. A. Kistanov, V. R. Nikitenko, and O. V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 620 (2021); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c03608>.
25. A. V. Krasheninnikov, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, and R. M. Nieminen, *Chem. Phys. Lett.* **418**, 132 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.10.106>.
26. X. Yu, H. Shao, X. Wang, Y. Zhu, D. Fang, and J. Hong, *J. Mater. Chem. A* **8**, 3128 (2020); <https://doi.org/10.1039/C9TA12600G>.
27. Л. С. Чумакова, А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова, *ЖЭТФ* **161**(6), 874 (2022); <https://doi.org/10.31857/S0044451022060116>.
28. А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова, *ЖЭТФ* **6**(12), 1136 (2018); <https://doi.org/10.1134/S004445101812009X>.
29. А. С. Харламенков, *Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety.* **31**(3), 96 (2022).
30. R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, UK (1990).
31. W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 084204 (2009); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/8/084204>.