

УДК: 547.854.81+548.3+538.915

Шпеник В.Ю., асп.; Шафраньош І.І., д.ф.-м.н., проф.; Шпеник О.О., к.ф.-м.н., доц.;
Барчій І.Є., д.х.н., проф.

ВИВЧЕННЯ ЗОННОЇ СТРУКТУРИ ЦИТОЗИНУ

Ужгородський національний університет, вул. Підгірна 46, 88000 м. Ужгород, Україна;
e-mail: igor.barchiy@uzhnu.edu.ua

Експериментальні дослідження збудження тиміну, гуаніну, цитозину, урацилу, які є основою біологічної структури ДНК та РНК, сприяють вивченню особливостей механізмів їх руйнування під впливом низькоенергетичного β -випромінювання та опромінювання ультрафіолетовими променями. Кристалохімічний аналіз структури цитозину показав, що вона існує у двох кристалічних формах, які кристалізуються в орторомбічній сингонії, але у різних просторових групах (форма Сyt(I) $Pccn$ (56) та Сyt(II) $P2_12_12_1$ (19)). Кристалічна структура цитозину (форма Сyt(I)) утворюється повторенням фрагментів, які складаються із двох паралельних ланцюгів, кожний із яких формують по три молекули цитозину. Паралельні ланцюги з'єднуються між собою водневими зв'язками, які утворюються між атомами N аміногрупи однієї молекули та N гетероциклічного кільця іншої молекули $N-H\cdots N$ (1.897 Å). Окремі фрагменти розташовані перпендикулярно один до одного (вздовж осі x та осі y) та з'єднуються між собою водневими зв'язками N аміногрупи та O карбонільної групи $N-H\cdots O$ (2.158 Å). Лінійні ланцюги з молекул цитозину (форма Сyt(II)) розташовуються вздовж осі y і з'єднуються між собою молекулами цитозину сусідніх ланцюгів водневими зв'язками $N-H\cdots O$ (2.127 Å). Ланцюги формуються з молекул цитозину, які з'єднані між собою водневими зв'язками $N-H\cdots O$ (2.153 Å) та $N-H\cdots N$ (1.898 Å). *Ab initio* квантово-хімічні розрахунки електронної структури з використанням програмного пакету Quantum Espresso (QE) на основі теорії функціоналу густини (DFT) показали, що Сyt(II) характеризується прямозонним типом провідності, ширина забороненої зони $E_g = 3.52$ eV, енергія кристалічної комірки $E_{кр} = -571.81$ Ry, енергія на один атом $E/ат = -142.95$ Ry, енергія Фермі $E_{Фермі} = 2.67$ eV. Оптична заборонена зона (E_g) цитозину Сyt(II) формується переходами електронів $N 2p(O 2p) \rightarrow C 2p(N 2p)$.

Ключові слова: цитозин; кристалічна структура; *Ab initio* розрахунки; зонна структура.

В останні роки значна увага науковців в області радіології та біофізики приділяється вивченню процесів руйнування молекул ДНК та РНК під впливом низькоенергетичного β -випромінювання та опромінювання ультрафіолетовими променями. Безпосередній вплив радіоактивного та іонізуючого випромінювання призводить до розриву фосфодієфірних зв'язків між нуклеотидами, хімічного пошкодження та модифікації азотистих основ [1]. Експериментальні дослідження збудження тиміну, гуаніну, цитозину, урацилу (гетероциклічні азотисті основи), які є основою біологічної структури ДНК та РНК, сприяють більш глибокому розумінню особливостей механізмів їх руйнування.

Цитозин $C_4H_5N_3O$ (систематична назва згідно ІУРАС 4-амінопіримідин-2(1*H*)-он) – гетероциклічна органічна речовина,

відноситься до азотистих органічних основ. Цитозин, як і аденін, гуанін, входить до складу нуклеїнових кислот ДНК і РНК, тимін входить тільки до складу ДНК, урацил зустрічається тільки в РНК [2]. Цитозин, як складова частина нуклеїнових кислот ДНК і РНК відіграє важливу роль у процесах зберігання та транспортування генетичної інформації в межах клітини [3-5].

У даній роботі представлені результати аналізу кристалохімічних характеристик різних кристалічних форм цитозину та вивчення електронної будови та зонної структури модифікації ($P2_12_12_1$ (19)).

Результати та їх обговорення

Перші дослідження кристалічної структури цитозину представлені в роботі

[6]. Плоска молекула існує у аміноформі з атомом гідрогену, який зв'язаний з N1 (Рис. 1а). Атом нітрогену аміногрупи N8 бере участь в утворенні водневого зв'язку із карбонільним атомом кисню O8 іншої молекули (зв'язок має відносно велику довжину 2.98 Å). Також N1 (через H9) утворює водневий зв'язок із N3 сусідньої молекули на відстані 2.84 Å (Рис. 1б).

Більш детальне вивчення структури цитозину представлено у роботах [7, 8]. Показано, що цитозин кристалізується в орторомбичній сингонії, але у різних просторових групах (форма Cyt(I) $Pccn$ (56) [7] та Cyt(II) $P2_12_12_1$ (19) [8]). Будову кристалічної ґратки та параметри кристалічних модифікацій цитозину представлено на рис. 2 та в табл. 1.

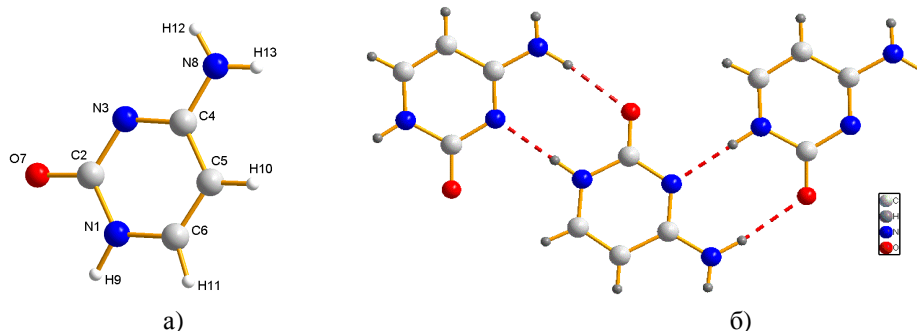


Рис. 1. Будова молекули цитозину (а) та схема утворення водневих зв'язків між молекулами (б).

Таблиця 1. Кристалохімічні структурні параметри різних форм цитозину

Модифікація	Сингонія	Пр.гр.	Параметри елементарної комірки
Cyt(I) [7]	орторомбична	$Pccn$ (56)	$a=15.1040(10)$ Å, $b=15.1212(10)$ Å, $c=9.2948(6)$ Å, $V=2122.8$ Å ³ , $Z=16$
Cyt(II) [8]	орторомбична	$P2_12_12_1$ (19)	$a=13.044(2)$ Å, $b=9.496(1)$ Å, $c=3.814(1)$ Å, $V=472.424$ Å ³ , $Z=4$

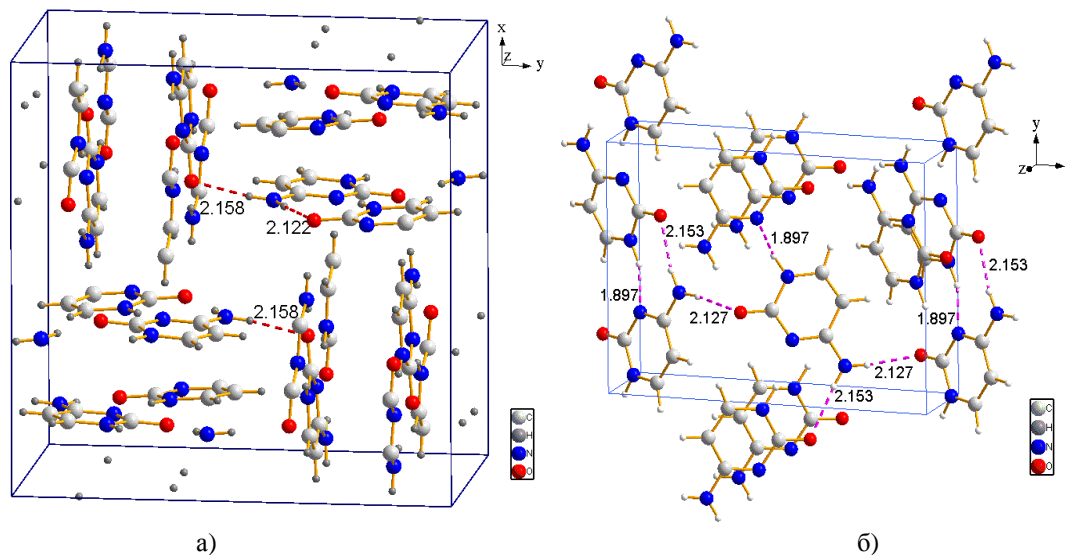


Рис. 2. Елементарні комірки різних форм цитозину: а) Cyt(I), б) Cyt(II).

Аналіз даних з використанням комплексу програм Vesta 3 [9]) показав, що кристалічна структура цитозину (форма Cyt(I)) утворюється повторенням фрагментів, які складаються із двох паралельних ланцюгів, кожен із яких формують по три молекули цитозину (рис. 2а). Паралельні

ланцюги з'єднуються між собою водневими зв'язками, які утворюються між атомами N8 аміногрупи однієї молекули та N3 гетероциклічного кільця іншої молекули N8–H⁺–N3 (1.897 Å). Окремі фрагменти розташовані перпендикулярно один до одного (вдоль осі x та осі y) та з'єднуються між собою

водневими зв'язками N8 аміногрупи та O7 карбонільної групи N8–H \cdots O7 (2.158 Å).

Лінійні ланцюги з молекул цитозину форми Cyt(II) розташовуються вздовж осі у (рис. 2б) і з'єднуються між собою молекулами цитозину сусідніх ланцюгів водневими зв'язками N8–H \cdots O7 (2.127 Å). Ланцюги формуються з молекул цитозину, які з'єднані між собою водневими зв'язками N8–H \cdots O7 (2.153 Å) та N8–H \cdots N3 (1.898 Å).

При переході між структурними модифікаціями спостерігається незначна деформація молекули цитозину, що

підтверджується змінами довжин між-атомних відстаней (табл. 2). Для форми Cyt(I) відстані в гетероциклічному кільці N1–C2, C2–N3, N3=C4, C6–N1 менші за аналогічні для Cyt(II), проте зв'язок C4–N8 (між аміногрупою та кільцем) більший. Також зв'язки між атомами кільця N1, C5, C6 та гідрогенами H9, H10, H11 для Cyt(I) значно менші ніж у формі Cyt(II), зв'язок між N8 та H12 аміногрупи (бере участь в утворенні водневих зв'язків) більший.

Таблиця 2. Міжатомні відстані в молекулах цитозину різних форм Cyt(I) та Cyt(II)

Система зв'язків (відстань у Å)	Cyt(I)	Cyt(II)
N1–C2	1.376	1.382
C2–N3	1.353	1.364
N3=C4	1.332	1.336
C4–C5	1.426	1.410
C5=C6	1.344	1.341
C6–N1	1.347	1.353
C2=O7	1.244	1.242
C4–N8	1.332	1.342
N1–H9	0.855	0.979
C5–H10	0.930	0.988
C6–H11	0.930	1.002
N8–H12	0.921	0.883
N8–H13	0.855	0.859

Відповідно до представлених у роботі [10] результатів квантово-хімічних розрахунків (теорії функціоналу густини DFT) зонної структури із використання функціоналу апроксимації локальної густини (LDA) цитозин Cyt(II) характеризується прямозонним типом провідності, енергія утворення становить –47.6 ккал/мол, теоретично розрахована ширина забороненої зони 3.30 eV, експериментально встановлена на основі дослідження оптичних абсорбційних спектрів 3.82÷3.86 eV. Проте слід відмітити, що використання стандартних наближень для обмінно-кореляційної взаємодії LDA, GGA для DFT розрахунків не дає коректного опису для далекодіючої Ван-дер-Ваальсової взаємодії (або дисперсійної взаємодії) в органічних речовинах [10, 11]. Для цього використовують більш точні функціонали Пердю-Берка-Ернзергофа (PBE) [12] та Пердю-Ванга (PW) [13].

У даній роботі *Ab initio* квантово-хімічні розрахунки електронної структури здійснювали з використанням програми Quantum Espresso (QE), який містить основні пакети для обчислень електронної структури в межах теорії функціоналу густини [14, 15]. У QE покращено точність DFT моделювання шляхом реалізації нелокально-адитивних функціоналів кінетичної енергії на основі сімейства функціоналів LMGP; адаптації нелокальних кореляційних функціоналів rVV10 і vdW-DF; впровадження «деорбіталізованих» мета-функцій GGA (SCAN-L) [16].

Квантово-хімічні розрахунки базувалися на кристалоструктурних даних для форми Cyt(II) [8]. Геометричну оптимізацію структури цитозину проводили на основі ітераційного методу самоузгодженого поля (SCF) [17], який базується на рішенні рівняння Шредінгера шляхом зведення багаточасткової задачі до одночастинної у

припущенні, що кожна частинка рухається в деякому усередненому самоузгодженому полі, що створюється всіма іншими частинками системи, з використанням алгоритму Брюдена – Флетчера – Гольдфарба – Шанно (BFGS, ітераційний метод чисельної оптимізації, призначений для знаходження локального максимуму/мінімуму нелінійного функціоналу без обмежень). Основні параметри SCF: обмеження хвильової функції 25 Ry, ліміт збіжності по енергії 1.0×10^{-6} Ry, заповнюваність – гаусове розмиття з шириною 0.01 Ry, поріг збіжності іонної оптимізації 1.0×10^{-3} Ry. Основні параметри BFGS: критерій збіжності по енергії 1.0×10^{-4} Ry, сили 1.0×10^{-3} Ry/Bohr. Геометричну оптимізацію досягнуто за 31 ітераційних SCF циклів та 29 BFGS кроків. Зонну структуру цитозину обчислювали вздовж ліній, що з'єднують високі точки симетрії (Γ -X-S-Y- Γ -Z-U-R-T-Z|Y-T|U-X|S-R) першої зони Бріллюена (БЗ) (рис. 3).

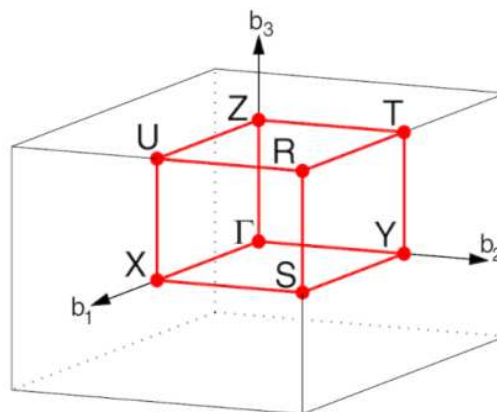


Рис. 3. Перша зона Бріллюена для примітивної орторомбічної комірки (ORC) [18].

На основі теоретичних розрахунків зонної структури, загальної густини станів (DOS) (рис. 4, 5) було визначено криві розподілу енергії електронних станів у валентній зоні (ВЗ) та зоні провідності (ЗП). Результати DFT розрахунків (напівпровідниковий тип, енергія кристалічної комірки, енергія на один атом, енергія Фермі, максимум валентної зони, мінімум зони провідності, ширина забороненої зони) представлені в табл. 3.

Таблиця 3. Характеристичні параметри електронної структури цитозину Cyt(II)

Сполука	Н/п тип	$E_{кр}$, Ry	$E/ат$, Ry	$E_{Фермі}$, eV	BZ_{max} , eV	$ЗП_{min}$, eV	E_g , eV
$C_4H_5N_3O$	прямоzon.	-571.81	-142.95	2.67	-1.41	2.11	3.52

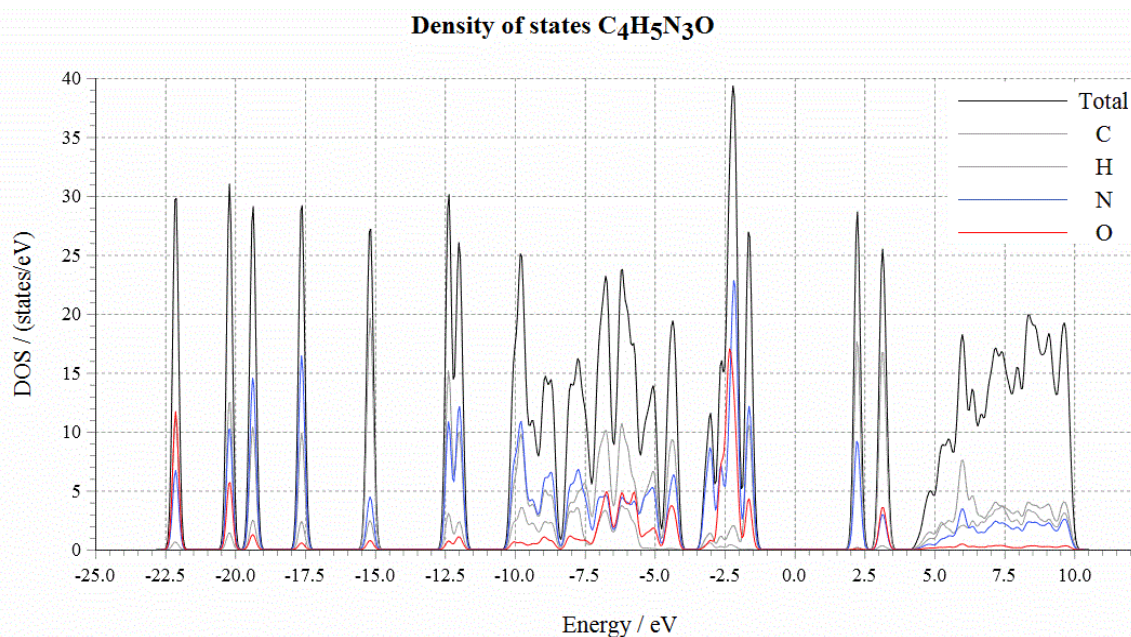


Рис. 4. Загальна та парціальна густина станів (DOS) $C_4H_5N_3O$.

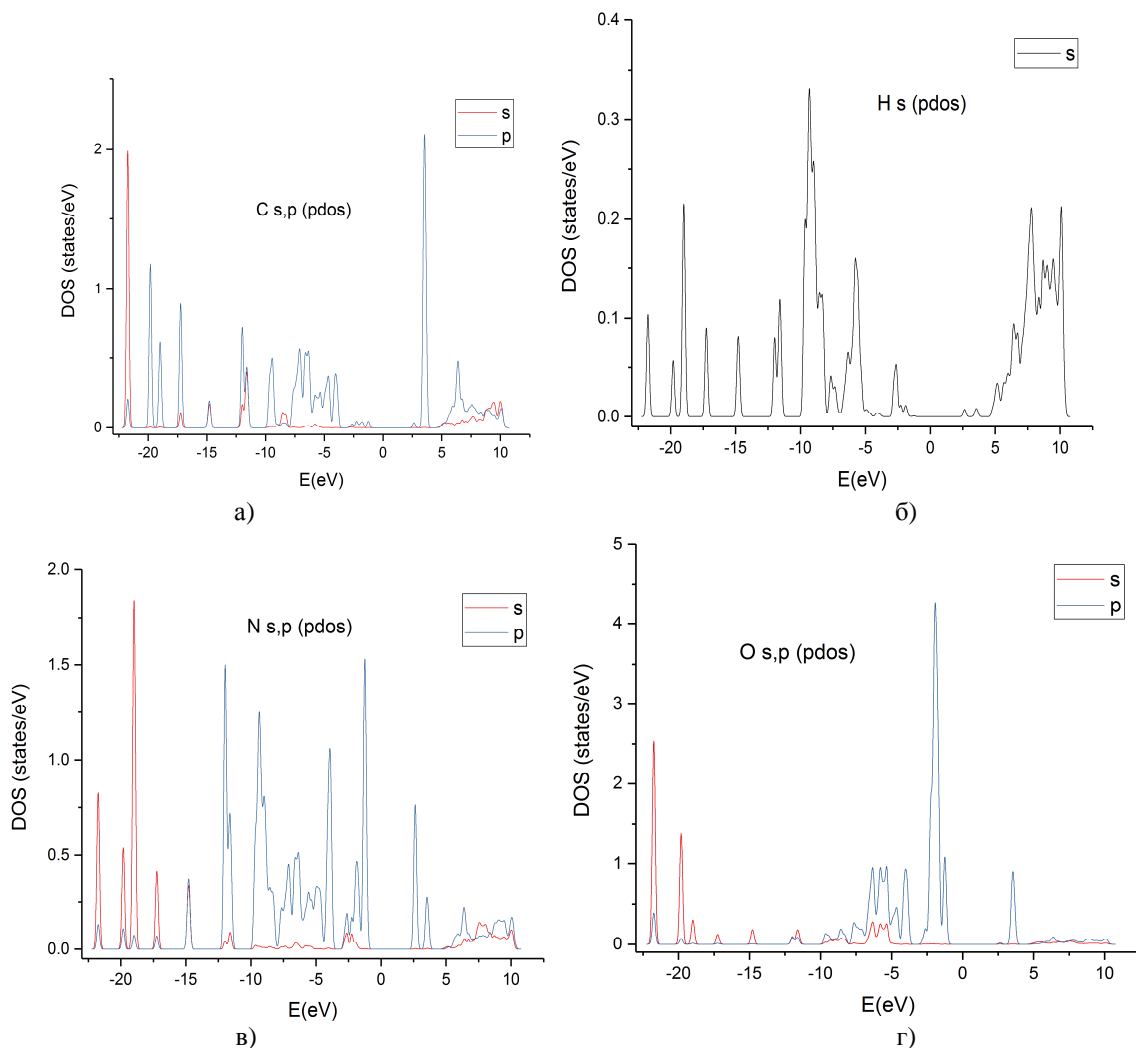


Рис. 5. Парціальна густина станів (DOS) індивідуальних елементів: C (а), H (б), N (в), O (г).

Для характеристики походження енергетичних рівнів цитозину Сут(II) були розраховані загальна та парціальна густина станів (DOS). Верх валентної зони (ВЗ) утворюють N 2p, O 2p (-1.44 eV) стани, в той час як дно зони провідності (ЗП) утворює C 2p, N 2p (2.25 eV) стан. Оптична заборонена зона (E_g) цитозину формується переходами електронів N 2p(O 2p) → C 2p(N 2p). Для карбону 2s стан розташований при -21.74 eV, 2p стан при -14.72, -12.91, -9.75, -6.76, -6.41, -5.11, -4.52, 2.25, серія піків 4.81÷9.39 eV; для нітрогену 2s стан розташований при -18.99.74 eV, 2p стан при -17.51, -11.89, -9.31, серія піків -8.97÷ -7.51, -3.02, -2.19, -1.44 eV; для кисню 2s стан розташований при -22.71 eV, 2p стан при -6.28, -2.64, -2.34, -1.44, 3.28 eV.

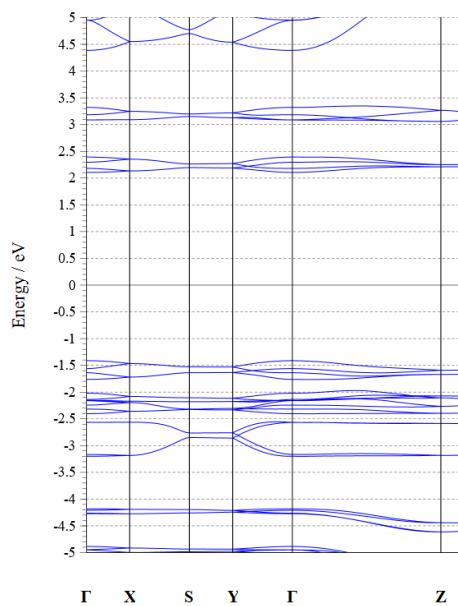


Рис. 6. Зонна структура C₄H₅N₆O.

Для цитозину Cyt(II) максимум валентної зони ($E_{V_{\max}}$) та мінімум зони провідності ($E_{P_{\min}}$) розташовані в однакових точках зони Бріллоуна (точка Г, рис. 6), що вказує на прямозонний тип провідності. Слід відмітити, що одержане значення оптичної ширини забороненої зони 3.52 eV (QE) краще узгоджується з експериментальними даними 3.82÷3.86 eV, ніж одержані методом LDA в роботі [9].

Висновки

Проведено кристалохімічний аналіз структури цитозину, яка існує у двох кристалічних формах Cyt(I) *Pccn* (56) та Cyt(II) *P2₁2₁2₁* (19)). Кристалічна структура цитозину Cyt(I) утворюється повторенням фрагментів, які складаються із двох паралельних ланцюгів, кожний із яких формують по три молекули цитозину. Паралельні ланцюги з'єднуються між собою водневими зв'язками, які утворюються між атомами N аміногрупи однієї молекули та N гетероциклічного кільця іншої молекули N–H \cdots N. Окремі фрагменти розташовані перпендикулярно один до одного (вздовж осі x та осі y), з'єднуються між собою водневими зв'язками N аміногрупи та O карбонільної групи N–H \cdots O. Лінійні ланцюги з молекул цитозину Cyt(II) розташовуються вздовж осі u і з'єднуються між собою молекулами цитозину сусідніх ланцюгів водневими зв'язками N–H \cdots O. Ланцюги формуються з молекул цитозину, які з'єднані між собою водневими зв'язками N–H \cdots O та N–H \cdots N. *Ab initio* квантово-хімічні розрахунки електронної структури з використанням програмного пакету Quantum Espresso (QE) на основі теорії функціоналу густини (DFT) показали, що Cyt(II) характеризується прямозонним типом провідності, ширина забороненої зони $E_g = 3.52$ eV, енергія кристалічної комірки $E_{\text{кр}} = -571.81$ Ry, енергія на один атом $E/\text{атом} = -142.95$ Ry, енергія Фермі $E_{\text{Фермі}} = 2.67$ eV. Оптична заборонена зона (E_g) цитозину Cyt(II) формується переходами електронів $N 2p(O 2p) \rightarrow C 2p(N 2p)$.

Список використаних джерел

1. Browner W.S., Kahn A.J., Ziv E., Reiner A.P., Oshima J., Cawthon R.M., Hsueh W.C., Cummings S.R. The genetics of human longevity. *Am. J. Med.* 2004, 117(11), 851–860. Doi: 10.1016/j.amjmed.2004.06.033.
2. Griffiths E., Vessler S., Kerroll Sh., Dobli D. Introduction to Genetic Analysis (10th Edition). New-York: *WH Freeman and Company*. 2010, S. 800.
3. Adjei A. A review of pharmacology and clinical activity of new chemotherapy agents for the treatment of colorectal cancer. *Clin. Pharmacol.* 1999, 48, 265–277. Doi: 10.1046/j.1365-2125.1999.00010.x.
4. Zhang Y., Ptacin J.L., Fischer E.L., Aerni H.R., Caffaro C.E. A semi-synthetic organism that stores and retrieves increased genetic information. *Nature*. 2017, 551(7682), 644–647. Doi: 10.1038/nature24659.
5. Shapiro R. Prebiotic cytosine synthesis: A critical analysis and implications for the origin of life. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1999, 96, 4396–4401.
6. Barker D.L., Marsh R.E. The crystal structure of Cytosine. *Acta Cryst.* 1964, 17, 1581–1587.
7. Sridhar B., Nanubolu J.B., Ravikumar K. The first polymorph in the family of nucleobases: a second form of cytosine. *Acta Cryst.* 2015, C71, 128–135. Doi: 10.1107/S2053229615000492.
8. McClure R.J., Craven B.M. New Investigations of Cytosine and Its Monohydrate. *Acta Cryst.* 1973, B29, 1234–1238. Doi: 10.1107/S0567740873004292.
9. Koichi Momma, Fujio Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 2011, 44, 1272–1276. Doi: 10.1107/S0021889811038970.
10. Maia Jr. F.F., Freire V.N., Caetano E.W.S., Azevedo D.L., Sales F.A.M., Albuquerque E.L. Anhydrous crystals of DNA bases are wide gap semiconductors. *J. Chem. Phys.* 2011, 134, 175101. Doi: 10.1063/1.3584680.
11. Freyss M. Density functional theory. *Nuclear Science NEA/NSC/R.* 2015, 5, 225–235. <https://www.oecd-neo.org/upload/docs/application/pdf/2020-01/nsc-r2015-5.pdf>.
12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865. Doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
13. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B.* 1992, 45, 13244. Doi: 10.1103/PhysRevB.45.13244.
14. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C. et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J.*

Phys.: Condensed Matter. 2017, 29(46), 465901–465912. Doi: 10.1088/1361-648X/aa8f79.

15. Dal Corso A. A Pseudopotential Plane Waves Program (PWSCF) and some Case Studies. *Springer, Berlin, Heidelberg*. 1996, 67, 155–178. Doi: 10.1007/978-3-642-61478-1_10.

16. Mi W., Shao X., Genova A., Ceresoli D., Pavanello M. eQE 2.0: Subsystem DFT Beyond GGA

Functionals. *Comp. Phys. Commun.* 2021, 269, 108122. Doi: 10.1016/j.cpc.2021.108122.

17. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел (Пер. с англ.) Москва. *Мир*, 1978. С. 664.

18. Setyawan W., Curtarolo S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*. 2010, 49(2), 299–312. Doi: 10.1016/j.commatsci.2010.05.010.

Стаття надійшла до редакції: 21.05.2022.

STUDY OF ELECTRONIC STRUCTURE OF CYTOSINE

Shpenik V.Yu., Shafranyosh I.I., Shpenik O.O., Barchiy I.E.

*Uzhhorod National University, Pidhirna St. 46, 88000, Uzhhorod, Ukraine;
e-mail: igor.barchiy@uzhnu.edu.ua*

Experimental studies of excitation of thymine, guanine, cytosine, uracil, which are the basis of the biological structure of DNA and RNA, contribute to the study of the mechanisms of their destruction under the influence of low-energy β -radiation and ultraviolet radiation. Crystal chemical analysis of the structure of the cytosine molecule showed that it exists in two crystalline forms that crystallize in orthorhombic syngony, but in different space groups (form Cyt (I) – Pccn (56) and Cyt (II) – P2₁2₁2₁ (19)). The crystal structure of cytosine (form Cyt (I)) is formed by repeating fragments consisting of two parallel chains, each of which forms three cytosine molecules. Parallel chains are connected by hydrogen bonds formed between the N atoms of the amino group of one molecule and the N heterocyclic ring of another N–H \cdots N molecule (1,897 Å). The individual fragments are perpendicular to each other (along the *x*-axis and the *y*-axis) and are connected by hydrogen bonds of the N amino group and the O carbonyl group of the N–H \cdots O (2.158 Å). Linear chains of cytosine molecules (form Cyt (II)) are located along the *y*-axis and are connected by single cytosine molecules of adjacent chains by hydrogen bonds N–H \cdots O (2,127 Å). Chains are formed from cytosine molecules that are connected by hydrogen bonds N–H \cdots O (2.153 Å) and N–H \cdots N (1.898 Å). *Ab initio* quantum chemical calculations of the electronic structure using the Quantum Espresso (QE) software package based on density functional theory (DFT) showed that Cyt (II) is characterized by a direct conductivity type, band gap $E_g=3.52$ eV, crystal cell energy $E_{\text{crys}}=-571.81$ Ry, energy per atom $E/\text{at}=-142.95$ Ry, Fermi energy $E_{\text{Fermi}}=2.67$ eV. The optical band gap (E_g) of cytosine Cyt (II) is formed by electron transitions N 2*p*(O 2*p*) \rightarrow C 2*p*(N 2*p*).

Keywords: cytosine; crystal structure; Ab initio calculations; electronic structure.

References

1. Browner W.S., Kahn A.J., Ziv E., Reiner A.P., Oshima J., Cawthon R.M., Hsueh W.C., Cummings S.R. The genetics of human longevity. *Am. J. Med.* 2004, 117(11), 851–860. Doi: 10.1016/j.amjmed.2004.06.033.
2. Griffiths E., Vessler S., Kerroll Sh., Dobli D. Introduction to Genetic Analysis (10th Edition). New-York: *WH Freeman and Company*. 2010, S. 800.
3. Adjei A. A review of pharmacology and clinical activity of new chemotherapy agents for the treatment of colorectal cancer. *Clin. Pharmacol.* 1999, 48, 265–277. Doi: 10.1046/j.1365-2125.1999.00010.x.
4. Zhang Y., Ptacin J.L., Fischer E.I., Aerni H.R., Caffaro C.E. A semi-synthetic organism that stores and retrieves increased genetic information. *Nature*. 2017, 551(7682), 644–647. Doi: 10.1038/nature24659.
5. Shapiro R. Prebiotic cytosine synthesis: A critical analysis and implications for the origin of life. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1999, 96, 4396–4401.
6. Barker D.L., Marsh R.E. The crystal structure of Cytosine. *Acta Cryst.* 1964, 17, 1581–1587.

7. Sridhar B., Nanubolu J.B., Ravikumar K. The first polymorph in the family of nucleobases: a second form of cytosine. *Acta Cryst.* 2015, C71, 128–135. Doi: 10.1107/S2053229615000492.
8. McClure R.J., Craven B.M. New Investigations of Cytosine and Its Monohydrate. *Acta Cryst.* 1973, B29, 1234–1238. Doi: 10.1107/S0567740873004292.
9. Koichi Momma, Fujio Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* (2011). 44, 1272–1276. Doi: 10.1107/S0021889811038970
10. Maia Jr. F.F., Freire V.N., Caetano E.W.S., Azevedo D.L., Sales F.A.M., Albuquerque E.L. Anhydrous crystals of DNA bases are wide gap semiconductors. *J. Chem. Phys.* 2011, 134, 175101. Doi: 10.1063/1.3584680.
11. Freyss M. Density functional theory. *Nuclear Science NEA/NSC/R.* 2015, 5, 225–235. <https://www.oecd-neo.org/upload/docs/application/pdf/2020-01/nsc-r2015-5.pdf>.
12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865. Doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
13. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B.* 1992, 45, 13244. Doi: 10.1103/PhysRevB.45.13244.
14. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C. et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys.: Condensed Matter.* 2017, 29(46), 465901–465912. Doi: 10.1088/1361-648X/aa8f79.
15. Dal Corso A. A Pseudopotential Plane Waves Program (PWSCF) and some Case Studies. *Springer, Berlin, Heidelberg.* 1996, 67, 155–178. Doi: 10.1007/978-3-642-61478-1_10.
16. Mi W., Shao X., Genova A., Ceresoli D., Pavanello M. eQE 2.0: Subsystem DFT Beyond GGA Functionals. *Comp. Phys. Commun.* 2021, 269, 108122. Doi: 10.1016/j.cpc.2021.108122.
17. Slater John. Self-consistent field methods for molecules and solids. Moscow. *World.* 1978, P. 664 (in Russ.).
18. Setyawan W., Curtarolo S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science.* 2010, 49(2), 299–312. Doi: 10.1016/j.commatsci.2010.05.010.