

К. А. Романова, А. Я. Фрейдзон, А. А. Багатурьянц,  
Ю. Г. Галяметдинов

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ КОМПЛЕКСОВ ГАДОЛИНИЯ(III) С $\beta$ -ДИКЕТОНАМИ И ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮИСА

*Ключевые слова:* комплексы гадолия, квантово-химическое моделирование, возбужденные состояния.

*Произведен расчет низших триплетных возбужденных состояний в комплексах гадолия(III) с пентан-2,4-дионом и основаниями Льюиса (2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином) с использованием различных методов квантовой химии. На основе анализа полученных данных и сравнения их с результатами эксперимента был выбран ab initio подход, с наибольшей точностью моделирующий процессы возбуждения комплексов лантаноидов(III).*

*Key words:* gadolinium complexes, quantum-chemical simulation, excited states.

*The triplet excited states of gadolinium complexes with pentane-2,4-dione and Lewis bases (2,2'-bipyrimidine, 1,10-phenanthroline) were calculated using different quantum chemistry methods. On the basis of comparison the calculated energies with experimental data the most accurate ab initio approach was chosen for simulation the excitation processes in lanthanide(III) complexes.*

### Введение

Интенсивное излучение комплексов лантаноидов(III) наряду с их большими временами жизни люминесцентного свечения (от микро до миллисекунд) позволяют использовать данные соединения как в молекулярной оптической электронике, так и в химическом анализе, медицине, а также при создании лазеров, сенсоров, устройств отображения информации и т.д. [1-4].

Спектры излучения комплексов  $\text{Ln}^{3+}$  отличаются узкими полосами, которые соответствуют f-f переходами в 4f оболочке иона. Внутренние 4f орбитали  $\text{Ln}^{3+}$  закрыты от влияния окружения внешними 5s и 5p, поэтому сам по себе ион обладает очень слабой поглощательной способностью. Эффективные люминесцентные свойства комплекса объясняются переносом энергии возбуждения на  $\text{Ln}^{3+}$  с помощью координированных с ионом органических лигандов, которые характеризуются высокими молярными коэффициентами поглощения и, соответственно, излучательными характеристиками [5, 6].

Эффективность переноса энергии возбуждения в комплексе определяется относительным расположением возбужденных уровней в излучающем ионе и в лигандах. Согласно [5, 7] положения низших триплетных уровней лигандов определяют значения квантового выхода люминесценции комплексов  $\text{Ln}^{3+}$ . Следовательно, подбор лигандов, которые будут обеспечивать наиболее эффективный перенос энергии на отдельный ион и целенаправленное моделирование комплексов  $\text{Ln}^{3+}$  различной структуры и фотофизических свойств, позволит заметно облегчить создание высокоэффективных люминесцентных материалов.

Способность лиганда к передаче возбуждения на ион  $\text{Ln}^{3+}$  в зависимости от структуры может быть изучена с использованием разнообразных методов компьютерного моделирования. Подбор

квантово-химических методов, позволяющих с наибольшей точностью описать возбуждение в комплексах  $\text{Ln}^{3+}$  без непосредственного их синтеза и предлагать пути модификации соединений для достижения наибольшей эффективности их излучения, крайне необходим.

На спектрах поглощения и излучения комплексов с различными ионами  $\text{Ln}^{3+}$  расположение полос, относящихся к определенному лиганду, незначительно отличается друг от друга [5, 8]. Теоретически было установлено, что нижние триплетные возбуждения в комплексе в основном состоянии локализованы именно на лигандах [9, 10]. Таким образом, в ходе моделирования процессов возбуждения комплексов  $\text{Ln}^{3+}$  необходимо учитывать локализацию возбуждения на отдельных лигандах.

Полуэмпирическая модель SMLC широко используется для расчета равновесных структур комплексов  $\text{Ln}^{3+}$  в основном состоянии (совместно с полуэмпирическими квантово-химическими методами AM1, PM6 и т.д.) и энергий возбуждения молекул (совместно с INDO/S-CI) [11, 12]. В данной модели ион  $\text{Ln}^{3+}$  заменяют на точечный заряд, помещенный в центр отталкивающего сферического потенциала. Данная модель может конкурировать с ab initio методами при моделировании геометрии координационного узла и даже отличается лучшим описанием лигандного окружения при несравненно большей скорости расчета. Однако энергии возбуждения, полученные с использованием полуэмпирических моделей, не имеют достаточной точности и именно поэтому вместо рассчитанных значений возбужденных уровней в работе [8] авторы использовали практические данные в ходе моделирования процессов переноса энергии в комплексе  $\text{Eu}^{3+}$ .

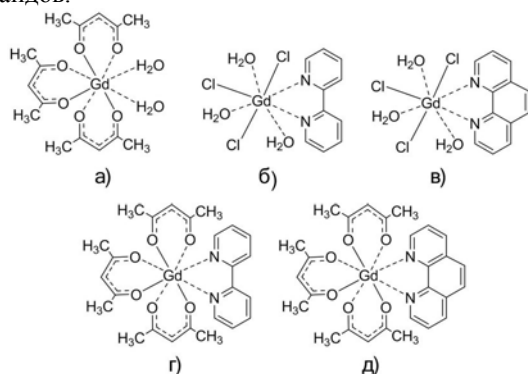
В ряде работ триплетные уровни в комплексах  $\text{Ln}^{3+}$  рассчитывались с использованием теории функционала плотности [13, 14]. При этом для описания иона использовались скалярные

квазирелятивистские псевдопотенциалы 4f-in-core [15, 16], а для расчета триплетных возбужденных состояний в основном использовался TDDFT. Однако, методы, основанные на DFT, в ходе расчета недооценивают относительную стабильность высоко-спиновых состояний в молекулах и производят избыточные делокализованные распределения заряда, даже с частичным включением Хартри-Фоковского обмена [17]. Это означает, что DFT не может предсказывать точную локализацию триплетных возбужденных состояний.

В [18] авторы использовали *ab initio* методику XMCQDPT2/CASSCF, которая позволила получить точную локализацию возбуждения на каждом из четырех лигандов в комплексах  $Gd^{3+}$  с 1-(2-тиенил)-4,4,4-трифтор-1,3-бутандионом и основаниями Льюиса (2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином) и рассчитать низшие триплетные возбужденные состояния в геометриях оптимизированных состояний.

Целью данной работы был подбор наиболее оптимального метода моделирования триплетных возбужденных состояний комплексов  $Ln^{3+}$ . В качестве объектов исследования были использованы комплексы гадолиния(III) (рис. 1.) с наиболее распространенными лигандами, встречающимися при синтезе комплексов  $Ln^{3+}$  - пентан-2,4-дионом (Acac), 2,2'-бипиридином (Bpy) и 1,10-фенантролином (Phen).

Для оценки адекватности проведенных расчетов были использованы экспериментальные данные о положении триплетного уровня в комплексах  $Gd^{3+}$ . Так как ион  $Gd^{3+}$  имеет очень широкую энергетическую щель между основным и первым возбужденным состояниями, спектры фосфоресценции комплексов  $Gd^{3+}$ , имеющие достаточно четкую полосу фосфоресцентного излучения, используются для определения триплетных возбужденных уровней органических лигандов.



**Рис. 1 - Структурные формулы комплексов  $Gd(Acac)_3(H_2O)_2$  (а),  $Gd(H_2O)_3Cl_3Bpy$  (б),  $Gd(H_2O)_3Cl_3Phen$  (в),  $Gd(Acac)_3Bpy$  (г) и  $Gd(Acac)_3Phen$  (д)**

### Методика квантово-химических расчетов

Расчеты положения возбужденных уровней в комплексах  $Gd^{3+}$  были проведены с использованием методов CIS, TDDFT, CASSCF и методики XMCQDPT2/CASSCF. При этом был использован

базисный набор 6-31G(d, p) для всех атомов кроме  $Gd^{3+}$ , так как стандартного нерелятивистского приближения вполне достаточно для лигандов, состоящих из легких атомов. Вследствие того, что 4f орбитали  $Ln^{3+}$  находятся вблизи ядер и их возбужденные уровни практически не зависят от лигандного окружения, в расчетах для учета релятивистских эффектов и эффектов влияния 4f электронов  $Gd^{3+}$  использовался квазирелятивистский 4f-in-core псевдопотенциал с соответствующим базисным набором (ECP53MWB) [15, 16]. Все расчеты были выполнены с использованием программного пакета Firefly [19, 20].

Для количественного моделирования энергий возбужденных состояний необходимо корректное описание геометрической конфигурации рассматриваемых систем. Моделирование равновесной геометрии комплексов было осуществлено с помощью теории функционала электронной плотности с использованием обменно-корреляционного функционала PBE [21], реализованного в программе Priroda 06. Для  $Gd^{3+}$  использовался релятивистский базисный набор rL11, для остальных атомов - базисный набор rL1 [22], являющиеся аналогами корреляционно-согласованных поляризационных дважды валентно-расщепленных базисных наборов Даннинга cc-pVDZ и cc-pCVDZ соответственно.

Расчеты энергий возбужденных состояний методом TDDFT проводились с использованием ряда функционалов (PBE0, BLYP, B3LYP, BHHLYP, HFLYP). Методом CIS был проведен как расчет энергии возбужденных состояний в геометрии основного состояния, так и оптимизация геометрии триплетного лигандно-локализованного возбужденного состояния на каждом из лигандов CIS(opt).

Наличие тяжелого иона металла, а также квазивырожденность по энергии лигандно-локализованных возбужденных состояний значительно затрудняют моделирование возбужденных состояний комплексов  $Ln^{3+}$ . Поэтому было решено использовать в расчетах также многодетерминантные методы расчета электронных структур.

Метод CASSCF уже давно зарекомендовал себя как достаточно точный инструмент изучения электронной структуры сложных молекулярных систем, для которых непригодны одноконфигурационные методы расчета, и, что особенно важно, его используют для квазивырожденных случаев низколежащих возбужденных состояний [9, 23]. В работе [9] удалось предсказать квазивырожденные триплетные состояния комплексов тербия(III) в геометрии основного состояния с использованием метода CASSCF. Усовершенствованный Грановским А.А. метод XMCQDPT2 [24] обладает большей надежностью, чем исходный MCQDPT2 [25], особенно вблизи конических пересечений и квазипересечений. Поэтому для расчета основного и возбужденных состояний комплексов  $Gd^{3+}$ , соответствующих равновесных геометрий и энергий

возбуждения, локализованных на лигандах, был также выбран подход XMCQDPT2/CASSCF [18], основанный на использовании волновой функции CASSCF расчета, которая корректируется с учетом динамических корреляционных эффектов многоконфигурационной теории возмущений второго порядка. Данный подход дает достаточно точные результаты при расчетах различных органических хромофоров [26] и неорганических люминофоров [27]. С использованием данного подхода можно оптимизировать геометрию каждого из триплетных состояний, локализованных на отдельных лигандах, независимо друг от друга.

Таким образом, в ходе расчетов методами CIS, CASSCF и XMCQDPT2/CASSCF был учтен процесс релаксации структуры возбужденного состояния, который в природе соизмерим с периодом колебания молекулы ( $10^{-10}$ - $10^{-14}$  секунды) и лишь на несколько порядков превосходит процесс переноса энергии ( $10^{-6}$ - $10^{-10}$  секунды) [28, 29].

В ходе XMCQDPT2/CASSCF расчетов сначала проводилась оптимизация геометрий лигандно-локализованных возбужденных состояний с помощью метода SS-CASSCF, далее при полученной оптимизированной геометрии методом SA-CASSCF рассчитывались вертикальные энергии триплетных и синглетных возбуждений, которые потом корректировались методом XMCQDPT2. Таким образом, в результате SA-CASSCF расчета получали орбитали, в равной мере описывающие как синглетные, так и триплетные возбужденные состояния, а далее эти орбитали использовали для старта XMCQDPT2. XMCQDPT2 расчет выполнялся отдельно для синглетных и триплетных возбужденных состояний.

Активное пространство для CASSCF расчета включало по одной ВЗМО и НВМО от каждого  $\beta$ -дикетонатного лиганда и по одной ВЗМО и НВМО от Vpy, а в случае комплексов с Phen - по две ВЗМО и НВМО от Phen. В ходе SA-CASSCF расчетов в случае комплекса Gd(Acac)<sub>3</sub>Vpy рассчитывались по четыре однократно возбужденных триплетных и синглетных состояний, а также основное состояние S<sub>0</sub>. Для комплекса Gd(Acac)<sub>3</sub>Phen учитывались основное состояние, пять однократно возбужденных триплетных и пять однократно возбужденных синглетных состояний. Для остальных комплексов расчет произвели по трем (в случае Gd(Acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>) и по двум (для Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>Vpy и Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>Phen) однократно возбужденным синглетным и триплетным состояниям, а также по основному состоянию S<sub>0</sub>. При использовании метода XMCQDPT2 для Gd(Acac)<sub>3</sub>Vpy и Gd(Acac)<sub>3</sub>Phen рассчитывались 34 низших синглетных состояний (включая S<sub>0</sub>) и 34 низших триплетных состояний, для остальных комплексов - по 25 низших синглетных (включая S<sub>0</sub>) и 25 низших триплетных состояний. Все расчеты проводились для каждого случая локализации возбуждения на отдельном лиганде.

### Обсуждение результатов

Экспериментальные значения триплетных уровней (T<sub>эксп</sub>) (табл. 1) представлены в литературе

по спектрам флуоресценции комплексов Gd<sup>3+</sup> с соответствующими лигандами [8, 30-33]. Для комплексов Gd(Acac)<sub>3</sub>Vpy и Gd(Acac)<sub>3</sub>Phen для сравнения с результатами расчета можно использовать экспериментальные значения триплета обоих лигандов в комплексе в зависимости от локализации возбуждения.

Расчеты методом CIS показали, что нижние триплетные возбуждения в комплексах локализованы на лигандах. Последующая CIS оптимизация геометрии комплекса в триплетном возбужденном состоянии приводила к локализации триплетного возбуждения на отдельном лиганде, что сопровождалось соответствующими изменениями структуры лиганда, носящего возбуждение.

Полученные методом TDDFT низшие триплетные возбужденные состояния в случае комплексов Gd(Acac)<sub>3</sub>Vpy и Gd(Acac)<sub>3</sub>Phen оказались с межлигандным переносом энергии. Поэтому с целью уменьшения вклада межлигандного переноса энергии ряд TDDFT расчетов провели с варьированием веса хартри-фоковского обмена, то есть с использованием ряда функционалов PBE0, BLYP, B3LYP, BHHLYP и HFLYP (табл. 2). Известно, что повышение доли точного хартри-фоковского обмена при примешивании его к обменно-корреляционному члену улучшает DFT потенциалы и учет электронных корреляций. При варьировании функционала в ряду BLYP - B3LYP - BHHLYP - HFLYP и PBE - PBE0 наблюдалось значительное уменьшение вклада межлигандного переноса энергии. При расчете Gd(Acac)<sub>3</sub>Vpy с использованием функционала PBE в первых 15 возбужденных состояниях происходит межлигандный перенос энергии, и лишь состояния 16 и 22 оказываются локализованы на Acac и Vpy соответственно, при том, что в соответствии с экспериментальными данными триплетное состояние Acac находится выше Vpy. Однако в расчетах с использованием PBE0 уже состояния 2 и 5 относятся к Vpy и Acac (без четкой локализации возбуждения на одном из  $\beta$ -дикетонов). В ряду BLYP - B3LYP - BHHLYP - HFLYP происходило еще более заметное улучшение передачи лигандной локализации триплетного возбуждения в комплексах. Однако, тем не менее, в рамках TDDFT не удалось получить четкое триплетное возбуждение на каждом из четырех лигандов в комплексе.

Рассчитанные с использованием подхода XMCQDPT2/CASSCF, значения триплетных уровней лучше всего согласуются с экспериментальными данными (табл. 1). Оптимизация триплетной геометрии комплекса методом SS-CASSCF в триплетном возбужденном состоянии приводила к локализации возбуждения на каждом из лигандов в комплексе и приводила к деформации соответствующего лиганда, носящего возбуждение. Место локализации возбуждения в комплексе обозначено символом «\*», таким образом, «Gd(Acac)<sub>3</sub>Phen\*» обозначает оптимизированную геометрию триплетного возбужденного состояния при локализации возбуждения на 1,10-фенантролине. В качестве примера на рис. 2 представлены

геометрии комплекса  $Gd(Acac)_3Phen$  в геометрии основного состояния и случае локализации возбуждений на отдельных лигандах [34].

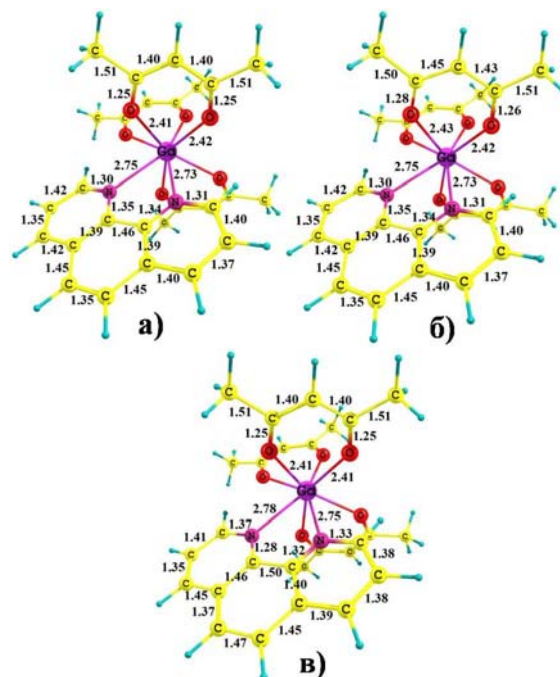
**Таблица 1 - Энергии низших триплетных ( $T_1$ ) и синглетных ( $S_1$ ) возбужденных состояний (эВ), рассчитанные с помощью методов CIS(I), CIS с оптимизацией (II), CASSCF (III) и XMCQDPT2/CASSCF (IV), в комплексах  $Gd^{3+}$  по сравнению с экспериментальным положением триплета ( $T_{эксп}$ )**

Комплекс	Метод расчета триплетного возбужденного состояния				Локализация	$T_{эксп}$ , эВ
	I	II	III	IV		
$Gd(Acac)_3(H_2O)_2$	3.45	3.45	3.25	3.10( $T_1$ ) 4.02( $T_1$ ) 4.09( $T_1$ ) 3.41( $S_1$ )	Acac Acac Acac Acac	3.22[30]; 3.17[31]; 3.138[32, 33]
$Gd(H_2O)_3Cl_3Bpy$	2.99	2.99	2.96	2.84( $T_1$ ) 4.36( $T_1$ ) 4.19( $S_1$ )	Bpy Bpy Bpy	2.87 [8]
$Gd(H_2O)_3Cl_3Phen$	2.72	2.72	2.76	2.70( $T_1$ ) 4.01( $T_1$ ) 3.92( $S_1$ )	Phen Phen Phen	2.68 [8]
$Gd(Acac)_2Acac^*Bpy$	3.68	3.560	3.25	3.16( $T_1$ ) 3.77( $T_1$ ) 3.98( $T_1$ ) 3.99( $T_1$ ) 3.42( $S_1$ )	Acac Bpy Acac Acac Acac	3.22[30]; 3.17[31]; 3.138[32, 33]
$Gd(Acac)_3Bpy^*$	2.99	2.91	2.95	2.84( $T_1$ ) 3.56( $T_1$ ) 3.54( $T_1$ ) 3.57( $T_1$ ) 3.44( $S_1$ )	Bpy Acac Acac Acac Bpy	2.87 [8]
$Gd(Acac)_3Acac^*Phen$	3.68	3.54	3.26	3.18( $T_1$ ) 3.69( $T_1$ ) 3.94( $T_1$ ) 4.04( $T_1$ ) 3.54( $S_1$ )	Acac Phen Acac Acac Acac	3.22[30]; 3.17[31]; 3.138[32, 33]
$Gd(Acac)_3Phen^*$	2.68	2.16	2.77	2.67( $T_1$ ) 3.56( $T_1$ ) 3.58( $T_1$ ) 3.59( $T_1$ ) 3.88( $S_1$ )	Phen Acac Acac Acac Phen	2.68 [8]

Как видно из табл. 1 при локализации возбуждения на одном и том же лиганде в различных комплексах наблюдаются близкие значения триплетного уровня, следовательно, возбуждение в комплексе, локализованное на одном из лигандов, практически не зависит от присутствия других лигандов в комплексе. Наименьшее значение триплетного уровня лиганда достигается в геометрии его триплетного возбуждения.

**Таблица 2 - Значения низшего триплетного возбужденного состояния (эВ), рассчитанные с помощью TDDFT с использованием различных функционалов, в комплексах  $Gd^{3+}$**

Комплекс	Использованный в TDDFT расчетах функционал						Локализация
	PBE	PBE0	BLYP	B3LYP	BHHLYP	HFLYP	
$Gd(Acac)_3(H_2O)_2$	3.01	3.01	3.01	3.03	3.05	3.72	Acac
$Gd(H_2O)_3Cl_3Bpy$	2.98	2.96	2.99	3.06	2.53	3.22	Bpy
$Gd(H_2O)_3Cl_3Phen$	2.90	2.69	2.91	2.82	2.15	2.96	Phen
$Gd(Acac)_3Bpy$	3.04	3.03	3.04	3.05	3.07	3.74	Acac
	3.14	2.97	3.15	3.08	2.51	3.22	Bpy
$Gd(Acac)_3Phen$	3.05	3.04	3.02	3.05	3.07	3.74	Acac
	2.95	2.65	2.96	2.74	2.10	2.92	Phen



**Рис. 2 - Оптимизированные геометрии основного состояния (а) и триплетных возбужденных состояний в случае локализации триплета на  $\beta$ -дикетоне  $Gd(Acac)_2Acac^*Phen$  (б) и 1,10-фенантролине  $Gd(Acac)_3Phen^*$  (в)**

Согласно проведенным расчетам полученные возбужденные триплетные уровни в комплексах  $Gd^{3+}$  являются квазивырожденными по энергии с разницей  $\sim 0.1$  эВ, следовательно, моделирование возбужденных состояний комплексов  $Ln^{3+}$  необходимо проводить с использованием многоконфигурационных методов расчета.

## Выводы

На основании сравнения полученных в ходе расчетов энергий возбужденных состояний с экспериментальными данными был выбран подход XMCQDPT2/CASSCF, который с наилучшей точностью описывает природу возбуждения в комплексах. Смоделированные низшие триплетные возбужденные состояния оказались лигандно-локализованными и квазивырожденными по энергии в разницей в  $\sim 0.1$  эВ.

Квантово-химические расчеты были выполнены с использованием суперкомпьютера МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН» и вычислительных ресурсов системы «Ломоносов» суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [35], при финансовой поддержке РФФИ и АНРТ грант № 12-03-97070 и государственного контракта Министерства образования и науки РФ № 14.513.11.0089.

## Литература

1. J.-C.G. Bünzli, S. Comby, A.-S. Chauvin, C.D.B. Vandevyver, *Journal of rare earths*, **25**, 257-274 (2007).
2. А.С. Крупин, Е.Ю. Молостова, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 13, 28-30 (2012).

3. Y.G. Galyametdinov, L.V. Malykhina, W. Haase, K. Driesen, K. Binnemans, *Liquid Crystals*, **29**, 12, 1581-1584 (2002).
4. Е.Ю. Молостова, А.А. Князев, В.И. Джабаров, Е.Г. Хомяков, Д.В. Лапаев, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **7**, 64-67 (2010).
5. G.A. Crosby, R.E. Whan, J.J. Freeman, *The Journal of Physical Chemistry*, **66**, 2493-2499 (1962).
6. А.А. Князев, Е.Ю. Молостова, К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 11, 43-46 (2013).
7. К.А. Романова, М.В. Стрелков, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 2, 10-12 (2012).
8. W.M. Faustino, O.L. Malta, E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, A.M. Simas, G.F.J. de Sa, *The Journal of Physical Chemistry A*, **110**, 2510-2516 (2006).
9. F. Gutierrez, C. Tedeschi, L. Maron, J.-P. Daudey, R. Poteau, J. Azema, P. Tisnes, C. Picard, *Dalton Transactions*, **9**, 1334-1347 (2004).
10. F. Gutierrez, C. Tedeschi, L. Maron, J.-P. Daudey, J. Azema, P. Tisnes, C. Picard, R. Poteau, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **756**, 151-162 (2005).
11. A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa, Jr., A.M. Simas, G.F. de Sá, *Chemical Physics Letters*, **227**, 349-353 (1994).
12. G.F. de Sá, O.L. Malta, C. de Mello Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva, *Coordination Chemistry Reviews*, **196**, 165-195 (2000).
13. F. Gutierrez, C. Rabbe, R. Poteau, J.P. Daudey, *The Journal of Physical Chemistry A*, **109**, 4325-4330 (2005).
14. L.N. Puntus, K.A. Lyssenko, I.S. Pekareva, J.-C.G. Bünzli, *The Journal of Physical Chemistry B*, **113**, 9265-9277 (2009).
15. M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theoretica Chimica Acta*, **75**, 3, 173-194 (1989).
16. M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theoretica Chimica Acta*, **85**, 6, 441-450 (1993).
17. C.J. Cramer, D.G. Truhlar, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**, 10757-10816 (2009).
18. А.Я. Фрейдзон, А.В. Scherbinin, А.А. Bagaturyants, M.V. Alfimov, *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**, 4565-4573 (2011).
19. А.А. Granovsky, Firefly version 7.1.G. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
20. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *Journal of Computational Chemistry*, **14**, 1347-1363 (1993).
21. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868 (1996).
22. D.N. Laikov, *Chemical Physics Letters*, **416**, 116-120 (2005).
23. V. Veryazov, P.Å. Malmqvist, B.O. Roos, *International Journal of Quantum Chemistry*, **111**, 3329-3338 (2011).
24. А.А. Granovsky, *Journal of Chemical Physics*, **134**, 214113 (2011).
25. H. Nakano, *Journal of Chemical Physics*, **99**, 7983-7992 (1993).
26. K.B. Bravaya, A.V. Bochenkova, А.А. Granovsky, А.Р. Savitsky, А.В. Nemukhin, *The Journal of Physical Chemistry A*, **112**, 8804-8810 (2008).
27. D.N. Krasikov, A.V. Scherbinin, A.N. Vasil'ev, I.A. Kamenskikh, V.V. Mikhailin, *Journal of Luminescence*, **128**, 1748-1752 (2008).
28. A.M. de Andrade, R.L. Longo, A.M. Simas, G.F. de Sa, *Journal of the Chemical Society, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **92**, 1835-1839 (1996).
29. V.L. Ermolaev, E.B. Sveshnikova, E.N. Bodunov, *Physics-Uspokhi*, **39**, 3, 261-282 (1996).
30. A. Pereira, H. Gallardo, G. Conte, W.G. Quirino, C. Legnani, M. Cremona, I.H. Bechtold, *Organic Electronics*, **13**, 90-97 (2012).
31. J.-A. Yu, R.B. Lessard, L.E. Bowman, D.G. Nocera, *Chemical Physics Letters*, **187**, 263-268 (1991).
32. Y. Zheng, J. Lin, Y. Liang, Y. Yu, Y. Zhou, C. Guo, S. Wang, H. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, **336**, 114-118 (2002).
33. Y. Zheng, J. Lin, Y. Liang, Q. Lin, Y. Yu, Q. Meng, Y. Zhou, S. Wang, H. Wang, H. Zhang, *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 2615-2619 (2001).
34. К.А. Романова, А.Я. Фрейдзон, А.А. Багатурьянц, М.В. Стрелков, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 18, 19-22 (2012).
35. V.I.V. Voevodin, S.A. Zhumatiy, S.I. Sobolev, A.S. Antonov, P.A. Bryzgalov, D.A. Nikitenko, K.S. Stefanov, Vad.V. Voevodin, *Open Systems J.*, **7** (2012). <http://www.osp.ru/os/2012/07/13017641/>.

© К. А. Романова - асп. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, [ksenuya@mail.ru](mailto:ksenuya@mail.ru); А. Я. Фрейдзон - канд. хим. наук, научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Центр фотохимии РАН; А. А. Багатурьянц - д-р хим. наук, проф., зав. лаб., Учреждение Российской академии наук Центр фотохимии РАН; Ю. Г. Галяметдинов - д-р хим. наук, проф., зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ.