

К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III) ПО ТЕОРИИ ДЖАДДА – ОФЕЛЬТА

Ключевые слова: комплексы европия(III), квантово-химическое моделирование, энергии возбужденных состояний, внутримолекулярный перенос энергии, квантовый выход.

Отличительные оптические характеристики комплексов ионов лантаноидов(III) (Ln(III)), включая широкий спектр длин волн монохроматической люминесценции, уникальные механизмы ее возникновения и сопутствующие фотофизические процессы, обуславливают их применение в оптических, оптоэлектронных и телекоммуникационных устройствах, солнечных и термоэлектрических элементах, светодиодах, лазерах и оптических волноводах. Однако высокая трудоемкость и значительные затраты на синтез и экспериментальное исследование физико-химических свойств соединений Ln(III) стимулируют использование методов квантово-химического моделирования и теоретических подходов для предварительного анализа и подбора соединений с улучшенными характеристиками до стадии их синтеза. В настоящей работе предложены методики квантово-химического моделирования молекулярного строения и некоторых оптических свойств комплексов европия(III) (Eu(III)) с различными β -дикетонами и основаниями Льюиса. Была проведена оптимизация молекулярной геометрии комплексов Eu(III), проведено сравнение геометрических параметров с литературными данными. Рассчитанные энергии низших синглетных и триплетных возбужденных состояний позволили произвести анализ наиболее вероятных каналов внутримолекулярного переноса энергии возбуждения и оценить эффективность люминесценции комплексов. Были вычислены параметры интенсивности в рамках теории Джадда–Офелта, на основании которых были проанализированы особенности химических связей в координационном узле иона Eu(III) и рассчитаны значения теоретического квантового выхода люминесценции. В ходе сравнения рассчитанных величин с экспериментальными данными была проведена апробация выбранных в работе методик моделирования. Произведена оценка влияния природы заместителей в лигандах на эффективность люминесценции комплексов Eu(III). В результате анализа рассчитанных оптических характеристик были изучены ограничения и особенности применения теоретического подхода для прогнозирования эффективности люминесценции комплексов Eu(III).

К. А. Romanova, Yu. G. Galyametdinov

SIMULATION OF LUMINESCENCE INTENSITY PARAMETERS OF EUROPIUM(III) COMPLEXES ACCORDING TO THE JUDD–OFELT THEORY

Keywords: europium(III) complexes, quantum-chemical simulation, energies of the excited states, intramolecular energy transfer, quantum yield.

Distinctive optical characteristics of the lanthanide(III) (Ln(III)) complexes, including a wide range of monochromatic luminescence wavelengths, unique mechanisms of its occurrence and related photophysical processes, determine their application in optical, optoelectronic and telecommunication devices, solar and thermoelectric elements, light emitting diodes, lasers and optical fibers. However, the high efforts and significant costs of the synthesis and experimental study of the physicochemical properties of Ln(III) compounds stimulate the use of quantum-chemical simulation methods and theoretical approaches for preliminary analysis and selection of compounds with improved characteristics prior to their synthesis. In this work, methods for the quantum-chemical simulation of the molecular structure and some optical properties of the europium(III) (Eu(III)) complexes with various β -diketones and Lewis bases were proposed. The molecular geometry of the Eu(III) complexes was optimized, geometric parameters with literary data were compared. The calculated energies of lowest singlet and triplet excited states were used to define the most probable channels of the intramolecular energy transfer and to evaluate the luminescence effectiveness of the complexes. The intensity parameters were calculated according to the Judd–Ofelt theory, on their basis the features of chemical bondings in the coordination sphere of the Eu(III) ion were analyzed and the values of the theoretical luminescence quantum yield were calculated. According to the comparison of the calculated values with experimental data, the approbation of the selected simulation methods was performed. The influence of the substitutes' nature in ligands on the luminescence effectiveness of the Eu(III) complexes was evaluated. As a result of the analysis of the calculated optical characteristics, the restrictions and features of the applied theoretical approach for the prediction of the luminescence effectiveness of the Eu(III) complexes were studied.

Введение

Полифункциональные материалы с соединениями лантаноидов (Ln) привлекательны для практического применения в оптических, оптоэлектронных и телекоммуникационных устройствах благодаря своим уникальным оптическим и физико-химическим свойствам. Они используются в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, в

телекоммуникационных системах, для преобразования солнечной энергии, в биомедицинских исследованиях при визуализации тканей и доставке лекарственных препаратов [1, 2].

Высокая эффективность люминесценции координационных соединений Ln(III) обусловлена способностью ионов Ln(III) образовывать химические связи с органическими лигандами,

В данной работе была применена полуэмпирическая модель SMLC, которая была специально параметризирована для моделирования равновесных геометрий комплексов Ln(III), их ИК-спектров и оптических свойств [13–15]. Применение данной модели позволяет выполнять моделирование с малыми затратами вычислительных ресурсов и времени, но при этом существует вероятность получить при этом завышенные результаты из-за сильной зависимости полуэмпирического метода от параметризации. В рамках модели SMLC ион Ln(III) замещается на точечный заряд, помещенный в центр сферического потенциала.

На рис. 2 представлены полученные в результате оптимизации геометрии некоторых из рассчитанных комплексов Eu(III). Рассчитанные геометрические характеристики молекул комплексов мало отличаются от экспериментальных данных рентгеноструктурного анализа [16]. Средние значения углов в координационном узле Eu(III) незначительно отличались от экспериментальных данных (менее 5°). Средние длины связей Eu(III) с ближайшими атомами кислорода и азота в β-дикетонах и основаниях Льюиса практически совпадали с экспериментальными величинами при разнице не более 0,1 Å.

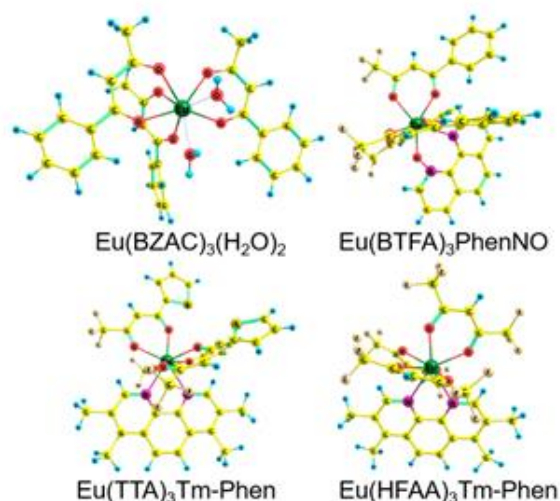


Рис. 2 – Оптимизированные геометрии некоторых из рассчитанных комплексов Eu(III)

Fig. 2 – Optimized geometries of some of the calculated Eu(III) complexes

Фотовозбуждение ионов Eu(III) является сложным многоэтапным процессом, включающим несколько механизмов и констант скоростей (рис. 3). На начальном этапе процесса фотовозбуждения комплексов Eu(III) при поглощении фотона света синглетное возбуждение локализуется на лигандном окружении. Схожесть экспериментальных спектров поглощения и возбуждения комплексов Eu(III) с соответствующими спектрами отдельных лигандов, многочисленные экспериментальные и теоретические исследования [1–6, 20–22] подтверждают, что возбужденные состояния в комплексах Eu(III) локализованы на отдельных

лигандах. Далее после быстрой безызлучательной релаксации до локального минимума низшего синглетного состояния S_1 молекула дезактивируется либо путем флуоресценции, либо за счет интеркомбинационной конверсии в ближайшее триплетное состояние (рис. 3). Дальнейшая безызлучательная релаксация приводит к минимуму низшего триплетного состояния T_1 . Затем происходит перенос энергии возбуждения на резонансные уровни иона Eu(III), который сначала релаксирует до излучательного уровня и затем излучает фотон. Таким образом, эффективность излучения и квантовый выход люминесценции комплексов Eu(III) определяются относительными положениями возбужденных уровней. В ходе экспериментальных и теоретических работ было обнаружено, что эффективность излучения комплексов Eu(III) коррелирует в большей мере с энергией низшего триплетного состояния лигандов T_1 [1–6, 20–22].

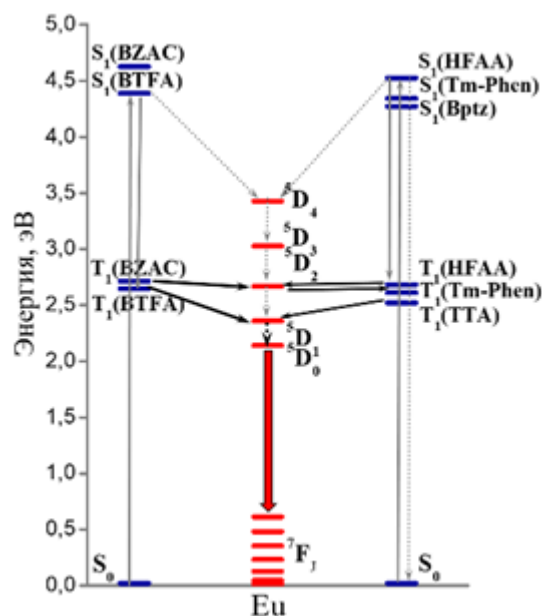


Рис. 3 – Рассчитанные энергии возбужденных состояний комплексов Eu(III)

Fig. 3 – Calculated energies of excited states of Eu(III) complexes

Для изучения люминесцентных свойств была использована программа LUMPAC, специализированная для расчета соединений Ln. С помощью программы можно произвести вычисления параметров интенсивности Ω_λ ($\lambda = 2, 4$) по теории Джадда – Офельта как на основе экспериментальных спектров, так и теоретическим путем, значений теоретического квантового выхода Q , скоростей прямого и обратного внутримолекулярного переноса энергии. Разработчики программы [19] и создатели подхода [18, 23], в рамках которого производится расчет оптических свойств комплексов Eu(III), продемонстрировали в своих работах, что данные, полученные при помощи LUMPAC, имеют хорошую сходимость с экспериментальными величинами. В данной работе для оценки возможностей применения

данной программы и расчетного подхода были выбраны одни из самых распространенных комплексов Eu(III) . Результаты вычислений энергий возбужденных состояний и люминесцентных

характеристик комплексов в сравнении с экспериментальными данными [23–25] представлены на рис. 3 и в табл. 1.

Таблица 1 – Рассчитанные люминесцентные характеристики комплексов Eu(III)

Table 1 – Calculated luminescence characteristics of Eu(III) complexes

Комплекс	$\Omega_\lambda \cdot 10^{-20}, \text{ см}^2$		$Q_{\text{эксп}}, \%$	$Q_{\text{теор}}, \%$
	$\lambda = 2$	$\lambda = 4$		
$\text{Eu(BZAC)}_3(\text{H}_2\text{O})_2$	20,70	5,50	17,5 [24]	16,6
$\text{Eu(BTFA)}_3(\text{H}_2\text{O})_2$	27,43	8,25	20,0 [23]	23,0
$\text{Eu(BZAC)}_3\text{PhenNO}$	20,50	6,20	27,0 [23]	25,0
$\text{Eu(BTFA)}_3\text{PhenNO}$	26,64	7,89	66,0 [23]	68,0
$\text{Eu(BTFA)}_3\text{Tm-Phen}$	27,74	8,67	70,0 [25]	73,0
$\text{Eu(TTA)}_3\text{Tm-Phen}$	27,54	8,66	66,0 [25]	–
$\text{Eu(HFAA)}_3\text{Tm-Phen}$	22,73	7,47	66,0 [25]	61,0

Экспериментальные значения энергий низших триплетных состояний были определены из литературных данных [23–25] по спектрам фосфоресценции комплексов гадолиния(III) с четкой полосой излучения соответствующих лигандов. Среднее отклонение рассчитанных величин от экспериментальных составило не более 0,2 эВ.

Параметры интенсивности Ω_λ , вычисляемые в рамках теории Джадда-Офелта, характеризуют степень поляризуемости и ковалентности связей иона Eu(III) с соседними атомами лигандов. Высокие значения параметра Ω_2 свидетельствуют о значительной ковалентности связей, что позволяет также оценить взаимодействия ближнего порядка, тогда как параметр Ω_4 имеет отношение к описанию взаимодействий дальнего порядка. Согласно представленным в табл. 1 величинам, комплексам с наибольшими значениями параметров интенсивности соответствуют значительные величины теоретического квантового выхода. Комплекс $\text{Eu(BTFA)}_3\text{Tm-Phen}$ с объемными и фторированными заместителями в β^- -дикетонах имеет самую существенную интенсивность излучения и наибольший квантовый выход (73%) среди рассмотренных соединений. При этом ему также соответствуют самые высокие значения параметров интенсивности и, как следствие, степень поляризуемости и ковалентности связей Eu(III) с ближайшими в координационном узле атомами лигандов.

Эффективность излучения комплексов Eu(III) можно также предварительно оценить исходя из эффективностей внутримолекулярного переноса энергии с триплетных уровней лигандов на резонансные подуровни мультиплета $^5\text{D}_J$ иона Eu(III) (рис. 3).

В случае комплекса $\text{Eu(BZAC)}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ внутримолекулярный перенос энергии возбуждения происходит на подуровень $^5\text{D}_2$ иона Eu(III) , который расположен по энергии слишком близко к уровням лиганда, что приводит к увеличению вклада обратного переноса, потерям энергии на межлигандный перенос, либо на переходы между подуровнями мультиплета $^5\text{D}_J$ иона Eu(III) [1–6, 20–

22]. По данным причинам комплексу $\text{Eu(BZAC)}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ соответствует наименьший квантовый выход люминесценции среди изученных соединений (табл. 1).

Для комплекса $\text{Eu(BTFA)}_3\text{Tm-Phen}$ с наибольшей величиной квантового выхода характерна большая разница в энергиях между триплетным уровнем лиганда и ближайшим резонансным подуровнем мультиплета иона Eu(III) (рис. 3). В результате в данном соединении реализуется наиболее энергетически выгодный перенос энергии возбуждения по каналу $T_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$, соответствующему наименьшим вероятностям потерь энергии [1–6, 20–22].

Из приведенных в табл. 1 данных можно отметить удовлетворительную степень согласованности между теоретическими и экспериментальными значениями квантового выхода. В большинстве случаев погрешность для представленных величин не превышает 1–5%. Однако для некоторых комплексов в табл. 1 приведены данные после некоторых корректировок.

В ходе расчетов были выявлены отклонения теоретически рассчитанных значений квантового выхода от экспериментальных в зависимости от природы лиганда. В случае комплексов BZAC с теоретический квантовый оказался заниженным, тогда как в случаях присутствия в комплексах β^- -дикетона BTFA с фторированными заместителями были отмечено завышение рассчитанных величин.

В процессе предварительного анализа в LUMPAC были выявлены неоднозначные результаты при моделировании характеристик комплексов Eu(III) , содержащих гетероциклические заместители (тиенил, фурил, пирролил и триазолил) в составе β^- -дикетонов. Например, значительной аномалией стало рассчитанное нулевое значение теоретического квантового выхода для комплекса $\text{Eu(TTA)}_3\text{Tm-Phen}$. Учитывая, что для комплексов с аналогичным основанием Льюиса Tm-Phen была достигнута хорошая корреляция между теоретическим и экспериментальным данными, можно предположить, что причина такого несоответствия объясняется

присутствием в комплексе β -дикетона ТТА. Эти расхождения, предположительно, связаны с недооценкой рассчитанных значений энергий возбужденных состояний, что препятствует осуществлению переходов между уровнями возбуждения лигандов и мультиплетами Eu(III) .

В ряде случаев было отмечено столь значительное занижение значений триплетного уровня, что приводило к появлению отрицательных величин. Так, например, в случае расчета энергии триплетного состояния комплекса $\text{Eu(ТТА)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что не соответствует экспериментальным данным. Поэтому на рис. 3 приведены данные расчетов энергий лигандов методом DFT с привлечением функционала плотности PBE в программе ORCA.

Одним из возможных решений данной проблемы в LUMPAC является использование вместо значений квантового выхода величин квантовой эффективности, которые зачастую оказываются близки друг к другу. В случае $\text{Eu(ТТА)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ величина квантовой эффективности по результатам расчетов составила 28,8%, тогда как экспериментальные значения квантового выхода составляют у разных авторов от 23 до 29% [23, 25].

В ходе разработки расчетного подхода [18], реализованного в LUMPAC, были использованы данные, полученные полуэмпирическими методами, что может приводить к неточному воспроизведению экспериментальных данных и зависимости результатов расчетов от параметризации выбранного при моделировании полуэмпирического подхода. Проведение расчетов в рамках данного подхода также требует привлечения ряда экспериментальных данных.

Можно отметить следующие факторы, объясняющие выявленные отклонения. Расчетная схема в программе LUMPAC основана на упрощенных моделях [18], которые не учитывают всех аспектов взаимодействий между лигандом и ионом Eu(III) .

В расчетах не учитывается воздействие окружения на молекулы комплексов, межмолекулярные взаимодействия, влияние растворителя, который способен изменять конформационные и электронные характеристики молекул, что также влияет на величину квантового выхода.

Применение полуэмпирического метода в программе ORCA для определения энергий возбужденных состояний комплексов не учитывает особенности механизмов фотовозбуждения соединений Ln(III) , что может являться дополнительным источником погрешностей. Возбужденные состояния в комплексах Ln(III) локализуются на отдельных лигандах, однако в программе нет возможности выбрать отдельные состояния для последующей оценки эффективности люминесценции. Кроме того, определенные в LUMPAC величины параметров интенсивности, скоростей внутримолекулярного прямого и обратного переноса энергии, значения теоретического квантового выхода и квантовой

эффективности зависят от использованных при вычислениях спектральных данных.

Выводы

В данной работе представлены результаты квантово-химического моделирования молекулярного строения и оптических свойств комплексов Eu(III) с β -дикетонами и основаниями Льюиса. Был произведен расчет энергий низших синглетных и триплетных возбужденных состояний комплексов, на основании которых были определены параметры интенсивности по теории Джадда–Офельта и значения теоретического квантового выхода люминесценции.

В результате анализа рассчитанных параметров интенсивности по теории Джадда–Офельта была проведена апробация выбранных в работе методик моделирования, изучены ограничения и особенности применения теоретического подхода для прогнозирования эффективности люминесценции координационных соединений Eu(III) в программе LUMPAC.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых multifunctional материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008).

Литература

1. K. Nehra, A. Dalal, A. Hooda, S. Bhagwan, R.K. Saini, B. Mari, S. Kumar, D. Singh, *Journal of Molecular Structure*, **1249**, 131531 (2022).
2. J. Hayashi, S. Shoji, Y. Kitagawa, Y. Hasegawa, *Coordination Chemistry Reviews*, **467**, 214607 (2022).
3. A.A. Knyazev, A.S. Krupin, Y. G. Galyametdinov, *Journal of Luminescence*, **242**, 118609 (2022).
4. Yu.G. Galyametdinov, A.S. Krupin, A.A. Knyazev, *Inorganics*, **10**, 7, 94 (2022).
5. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Технологического университета*, **18**, 16, 7-9 (2015).
6. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Технологического университета*, **15**, 18, 19-22 (2012).
7. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Технологического университета*, **20**, 18, 9-11 (2017).
8. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Технологического университета*, **20**, 19, 15-17 (2017).
9. K. Romanova, Y. Galyametdinov, A. Kremleva, *International Journal of Quantum Chemistry*, **121**, 7, e26569 (2021).
10. Stewart J.J.P. MOPAC2016 (2016).
11. M.A.M. Filho, J.D.L. Dutra, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, *RSC Advances*, **3**, 37, 16747-16755 (2013).
12. M.R. Naiton, A. Daniel, M. Rodrigues, B. Nivan, F. Gimenez, O. Ricardo, *Journal of Molecular Structure*, **1184**, 310-15 (2019).
13. N.B.D. Lima, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **30**, 4, 683-716 (2019).
14. J.D.L. Dutra, M.A.M. Filho, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.P.J. Stewart, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **9**, 3333-3341 (2013).

15. D. Stefan, M. Maciej, P. Adria, K. Andreas, C. Cecilia, N. Frank, G. Toni, F. Gianni, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **17**, 2355-2363 (2021).
16. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, *Acta Crystallographica B*, **72**, 171-179 (2016).
17. Frank Neese, Frank Wennmohs, Ute Becker, Christoph Riplinger, *Journal Chemistry Physics*, **152**, 224108 (2020).
18. R. Gonçalves e Silva, R. Longo, O.L. Malta, C. Piguet, J.-C.G. Bünzli, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2**, 5400-5403 (2000).
19. J. Dutra, T.D. Bispo, R. Freire, *Journal of Computational Chemistry*, **35**, 10, 772-775 (2014).
20. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Жидкие кристаллы и практическое использование*, **22**, 1, 16-26 (2022).
21. К.А. Романова, А.В. Кремлева, Ю.Г. Галяметдинов, *Жидкие кристаллы и практическое использование*, **19**, 2, 15-24 (2019).
22. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Жидкие кристаллы и практическое использование*, **22**, 4, 6-15 (2022).
23. O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, C. de Mello Donegá, S. Alves, *Chemical Physics Letters*, **282**, 233-238 (1998).
24. D.A. Gálico, I.O. Mazali, F.A. Sigoli, *Journal of Luminescence*, **192**, 224-230 (2017).
25. R. Ilmi, A. Haque, M.S. Khan, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **370**, 135-144 (2019).
- 8.K.A. Romanova, Yu.G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, **20**, 19, 15-17 (2017).
- 9.K. Romanova, Yu. Galyametdinov, A. Kremleva, *International Journal of Quantum Chemistry*, **121**, 7, e26569 (2021).
10. Stewart J.J.P. MOPAC2016 (2016).
11. M.A.M. Filho, J.D.L. Dutra, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, *RSC Advances*, **3**, 37, 16747-16755 (2013).
12. M.R. Nailton, A. Daniel, M. Rodrigues, B. Nivan, F. Gimenez, O. Ricardo, *Journal of Molecular Structure*, **1184**, 310-15 (2019).
13. N.B.D. Lima, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **30**, 4, 683-716 (2019).
14. J.D.L. Dutra, M.A.M. Filho, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.P.J. Stewart, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **9**, 3333-3341 (2013).
15. D. Stefan, M. Maciej, P. Adria, K. Andreas, C. Cecilia, N. Frank, G. Toni, F. Gianni, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **17**, 2355-2363 (2021).
16. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, *Acta Crystallographica B*, **72**, 171-179 (2016).
17. Frank Neese, Frank Wennmohs, Ute Becker, Christoph Riplinger, *Journal Chemistry Physics*, **152**, 224108 (2020).
18. R. Gonçalves e Silva, R. Longo, O.L. Malta, C. Piguet, J.-C.G. Bünzli, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2**, 5400-5403 (2000).
19. J. Dutra, T.D. Bispo, R. Freire, *Journal of Computational Chemistry*, **35**, 10, 772-775 (2014).
20. K.A. Romanova, Yu.G. Galyametdinov, *Liquid crystals and practical use*, **22**, 1, 16-26 (2022).
21. K.A. Romanova, A.V. Kremleva, Yu.G. Galyametdinov, *Liquid crystals and practical use*, **19**, 2, 15-24 (2019).
22. K.A. Romanova, Yu.G. Galyametdinov, *Liquid crystals and practical use*, **22**, 4, 6-15 (2022).
23. O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, C. de Mello Donegá, S. Alves, *Chemical Physics Letters*, **282**, 233-238 (1998).
24. D.A. Gálico, I.O. Mazali, F.A. Sigoli, *Journal of Luminescence*, **192**, 224-230 (2017).
25. R. Ilmi, A. Haque, M.S. Khan, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **370**, 135-144 (2019).

References

© К. А. Романова – канд. хим. наук, доцент кафедры Физической и коллоидной химии (ФКХ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, ksenuya@mail.ru; Ю. Г. Галяметдинов – д-р хим. наук, профессор кафедры ФКХ КНИТУ.

© K. A. Romanova – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry (PCC), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, ksenuya@mail.ru; Yu. G. Galyametdinov - Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the PCC department, KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 27.03.25.

Дата принятия рукописи в печать – 15.04.25.