

УДК 544.174.2

ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ФУЛЛЕРЕНОВ И ПОРФИРИНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФОРМЕ**П.О. Краснов^{1,2}, А.А. Кузубов², А.С. Холтобина², Е.А. Ковалёва², М.В. Кузубова²**¹Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, Россия

E-mail: kpo1980@gmail.com

²Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Статья поступила 7 марта 2015 г.

С доработки — 15 октября 2015 г.

Методом DFT в базе плоских волн и в приближении PAW выполнены вычисления геометрического и электронного строения четырех супрамолекулярных соединений молекул порфиринов и фуллеренов в кристаллической форме: $H_2TPP \cdot C_{60} \cdot 3$ толуол, $H_2T_{riv}PP \cdot C_{60}$, $H_2T_{3,5-диметил}PP \cdot C_{70} \cdot 4$ толуол и $NiT_{4-метил}PP \cdot 2C_{70} \cdot 2$ толуол. Оптимизацию геометрии осуществляли с использованием функционала PBE и поправки дисперсионного взаимодействия Grimme DFT-D2, расчет электронной структуры и оптических спектров поглощения — с использованием функционала HSE. Показано, что наиболее перспективным в направлении создания фотогальванических элементов является структура $H_2TPP \cdot C_{60} \cdot 3$ толуол, обладающая достаточно широким интервалом длин волн оптического поглощения, приводящего к фотоиндуцированному переходу электрона с верхних занятых состояний, образованных молекулами порфиринов, в нижние вакантные состояния, образованные молекулами фуллеренов.

DOI: 10.15372/JSC20160402

Ключевые слова: фотогальванические элементы, квантово-химические расчеты, теория функционала плотности, DFPT, дисперсионное взаимодействие.

ВВЕДЕНИЕ

Солнечные фотогальванические элементы являются примером возобновляемых источников энергии для генерации электричества [1]. Несколько тысяч научных работ посвящено их созданию и свойствам. В настоящий момент эффективность преобразования солнечной энергии материалами на основе кремния в электрическую энергию составляет 42 % [2]. Несмотря на это полупроводниковые фотоэлементы вследствие большой стоимости их изготовления не способны заменить углеводородное топливо, поэтому в качестве альтернативных рассматриваются солнечные элементы на основе органических материалов [3]. Преимущество их использования заключается в большом разнообразии и вариации структуры и свойств данных соединений. Более того, они могут быть изготовлены из доступных веществ, что определяет их более низкую стоимость по сравнению с полупроводниковыми материалами. С другой стороны, несмотря на достигнутый успех за последние почти 30 лет, эффективность органических фотогальванических элементов (ОФЭ) хотя и увеличилась с 0,95 % [4] до 10,6 % [5], все-таки остается достаточно низкой для коммерческого использования подобных устройств. И основной проблемой является большая ширина запрещенной зоны органических материалов и, как следствие, их неспособность поглощать излучение ближнего ИК диапазона солнечного спектра [6].

Основой ОФЭ являются супрамолекулярные системы, в состав которых входят доноры и акцепторы электронов, связанные как ковалентно, так и посредством межмолекулярного взаимодействия. Их успешное использование зависит от целого ряда параметров, в числе которых следующие. 1. Система должна поглощать солнечное излучение в широком спектральном диапазоне. 2. Поглощенное излучение должно инициировать процесс переноса электронов от доноров к акцепторам с минимальными потерями энергии. 3. Перенос электрона должен приводить к образованию долгоживущих систем с разделенными зарядами [3, 7—9]. Необходимость в длительном времени жизни возбужденного состояния обусловлена тем, что акцептор электрона должен успеть вступить во взаимодействие со следующей молекулой в супрамолекулярной системе, передавая дальше накопленную энергию. Если время жизни системы с разделенными зарядами является недостаточным для осуществления указанного взаимодействия, фотовозбуждение деактивируется термически или в результате люминесценции [10]. При этом продолжительность существования возбужденного состояния в супрамолекулярном ансамбле зависит как от строения и свойств молекул, входящих в его состав, так и от температуры и природы растворителя. Ранее сообщалось о различных успехах в этом вопросе, когда были достигнуты значения от микросекунд [11—13] до двух минут [14].

Огромное внимание при разработке материалов, в которых при фотовозбуждении возникают долгоживущие состояния разделенных зарядов, уделяется фуллеренам и различным производным порфирина, образующим диады, триады и так далее [3, 6—9, 11—34]. Это обусловлено особенностями электронного строения данных соединений. Порфирины обладают двумерной, а фуллерены — трехмерной сопряженной π -электронной системой, которая является подходящей для эффективного переноса электрона, поскольку он происходит с минимальными структурными изменениями и, как следствие, с меньшими потерями энергии [12, 13, 15]. Помимо чистых фуллеренов в качестве акцепторов электронов рассматриваются их эндодральные комплексы с атомами щелочных металлов [35], углеродные нанотрубы и графен [16—18]. Очевидно, что наибольший интерес представляют, например, такие супрамолекулярные диады, в которых верхняя заполненная молекулярная орбиталь (ВЗМО) принадлежит порфирину, а нижняя вакантная МО (НВМО) — фуллерену [9, 15, 17—23]. Это обусловлено тем, что в процессе оптического поглощения в первую очередь вызывает интерес переход электрона с ВЗМО на НВМО [10]. Для указанной локализации МО возникновение системы с разделенными зарядами при фотовозбуждении является наиболее вероятным.

Супрамолекулярные структуры в ОФЭ размещаются на оптически прозрачном электроде (ОТЕ) напротив металлического электрода [6]. При этом в качестве ОТЕ обычно используются оксид индия-олова (ИТО) [6, 13, 24—27, 36], наноструктурированный оксид олова (SnO_2) [19, 28, 29], золото [13, 25, 30], углеродная паста [31]. Нанесение поглощающего свет материала на электрод осуществляется в основном методом послойной сборки и методом Ленгмюра—Блоджетт [26, 31—33]. Данные технологии самосборки, или супрамолекулярной организации, в настоящее время являются приоритетными для разработки ОФЭ. Движущей силой в них является слабое межмолекулярное взаимодействие, в то время как системы с ковалентным типом связи являются более дорогостоящими и трудно синтезируемыми, что ограничивает возможность получения широкого круга соединений с заданными свойствами [10]. Поскольку критическим шагом при разработке фотосинтетических систем является способность создания большого количества упорядоченных определенным образом и взаимодействующих молекул, самосборка выделяется в качестве наиболее простого и эффективного механизма, позволяющего организовывать их определенным образом в функциональные структуры длиной от нескольких нанометров до макроскопических размеров. Более того, в супрамолекулярных соединениях существует возможность легкой вариации расстояния между донором и акцептором электрона, влияющего на процесс его переноса в целом [37]. При этом отсутствие ковалентной связи является благоприятным фактором для увеличения времени жизни фотовозбужденных состояний [34].

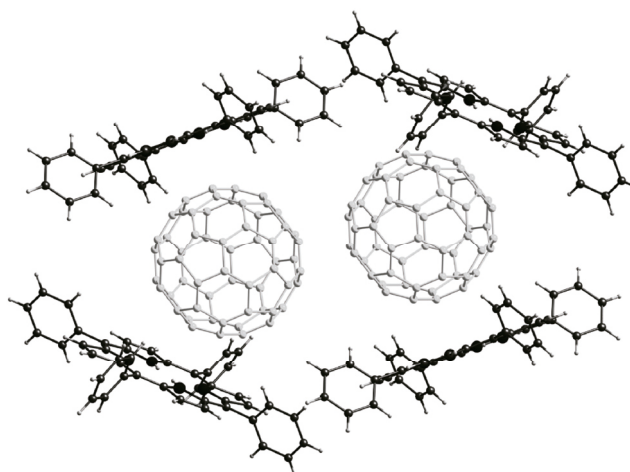
Примерами полученных ранее супрамолекулярных соединений фуллеренов и порфиринов являются их кристаллы, выделенные в процессе медленного осаждения из соответствующих растворов с последующим выпариванием [38]. Представленные ниже результаты квантово-

Рис. 1. Пространственное строение структуры 1 (молекулы толуола не представлены для лучшей наглядности)

химического моделирования указывают на то, что в некоторых из этих кристаллов при фотоиндуцированном переходе электрона действительно возможно образование систем с разделенными зарядами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны четыре супрамолекулярных соединения фуллеренов C_{60} и C_{70} с производными порфирина: $H_2TPP \cdot C_{60} \cdot 3$ толуол (рис. 1), **1**; $H_2T_{piv}PP \cdot C_{60}$, **2**; $H_2T_{3,5-диметил}PP \cdot C_{70} \cdot 4$ толуол, **3**; $NiT_{4-метил}PP \cdot 2C_{70} \cdot 2$ толуол, **4**. Для создания их компьютерных моделей была использована кристаллографическая информация, представленная в работе [38], включающая в себя тип и параметры элементарных ячеек (табл. 1) и координаты входящих в их состав атомов.



Квантово-химическое моделирование рассматриваемых объектов было выполнено методом DFT [39, 40] с использованием программного пакета VASP [41—43]. В данном пакете электрон-ионное взаимодействие описывается методом PAW [44], а разложение волновых функций осуществляется в базисе плоских волн. Поскольку размеры исследуемых соединений в прямом пространстве достаточно велики, для их осуществления требуются огромные затраты компьютерного времени, которые не всегда оправданы в связи с тем, что точность расчетов в некоторых случаях значительно не увеличивается. Для сокращения временных затрат обратное пространство следует описывать минимальным количеством k -точек, поэтому все приведенные в данной работе вычисления были выполнены для $k = 0$ (γ -точки). Такое приближение оправдано здесь тем, что рассматриваемые объекты являются молекулярными кристаллами, между элементарными ячейками которых отсутствует ковалентное взаимодействие. Следовательно, волновая функция на границе ячеек не должна менять знак.

Первым шагом была оптимизация геометрического строения рассматриваемых соединений. Она осуществлялась при фиксированных значениях векторов элементарных ячеек, т.е. фактически оптимизировалось положение атомов внутри них. При этом критерием достижения равновесных состояний явилось значение силы, действующей на каждый атом со стороны других, равное $0,01 \text{ эВ/\text{Å}}$. На данном этапе вычисления проводились с использованием функционала PBE [45] и поправки дисперсионного взаимодействия Grimme DFT-D2 [46].

Вторым шагом был расчет электронного строения и оптических спектров поглощения соединений, полученных в результате оптимизации геометрического строения. Вычисления осуществлялись с использованием функционала HSE [47], поскольку он наиболее точно воспро-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографическая информация об исследуемых структурах [38]

Структура	Сингония	Группа	Вектора трансляции, Å			Углы, град.		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
1	Триклинная	<i>P</i> -1	14,3	16,7	17,1	69,1	85,3	78,2
2	Моноклинная	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	20,7	18,0	23,0	90,0	104,9	90,0
3	Триклинная	<i>P</i> -1	12,8	14,6	15,4	117,9	100,5	97,2
4	Триклинная	<i>P</i> -1	17,2	18,0	21,3	114,6	99,8	103,5

изводит значения ширины запрещенной зоны и, как следствие, значения длин поглощаемых волн. При этом расчет оптических спектров выполнялся методом DFPT [48].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку для исследуемых соединений в процессе вычислений рассматривались только γ -точки обратного пространства, их электронная структура фактически представляет собой набор дискретных электронных уровней энергии. Поэтому далее для простоты мы будем называть данные уровни молекулярными орбиталями (МО). Такое приближение оправдано особенностью строения рассматриваемых кристаллов, поскольку они состоят из отдельных молекул, связанных силами Ван-дер-Ваальса. При этом плотности состояний (DOS, полные — TDOS, парциальные — PDOS) изучаемых объектов (рис. 2) для учета их периодического строения были получены гауссовым размытием МО с полушириной пика 0,02 эВ.

Анализируя парциальные плотности состояний, следует отметить, что ВЗМО в большей степени принадлежат молекулам порфиринов, а НВМО — молекулам фуллеренов (рис. 3). Именно данные электронные состояния представляют наибольший интерес, поскольку переход электронов между ними сопровождается образованием систем с разделенными зарядами. Остальные МО не локализуются по отдельности на молекулах порфиринов или фуллеренов, принадлежа одновременно тем и другим. Поэтому их рассмотрение представляет значительно меньший интерес для фотовозбуждения, так как возможные электронные переходы в результате оптического поглощения будут внутримолекулярными.

Рассматривая DOS структуры **1** (см. рис. 2, *a*), можно заключить, что энергия пика ВЗМО находится в интервале от $-0,853$ до $-0,362$ эВ, а НВМО — от $0,409$ до $1,181$ эВ. Следовательно, энергия электронного перехода с верхних заполненных уровней на нижние вакантные уровни должна быть в диапазоне (ΔE) от $0,771$ до $2,034$ эВ. В данном интервале ($\Delta\lambda$ от 610 до 1609 нм)

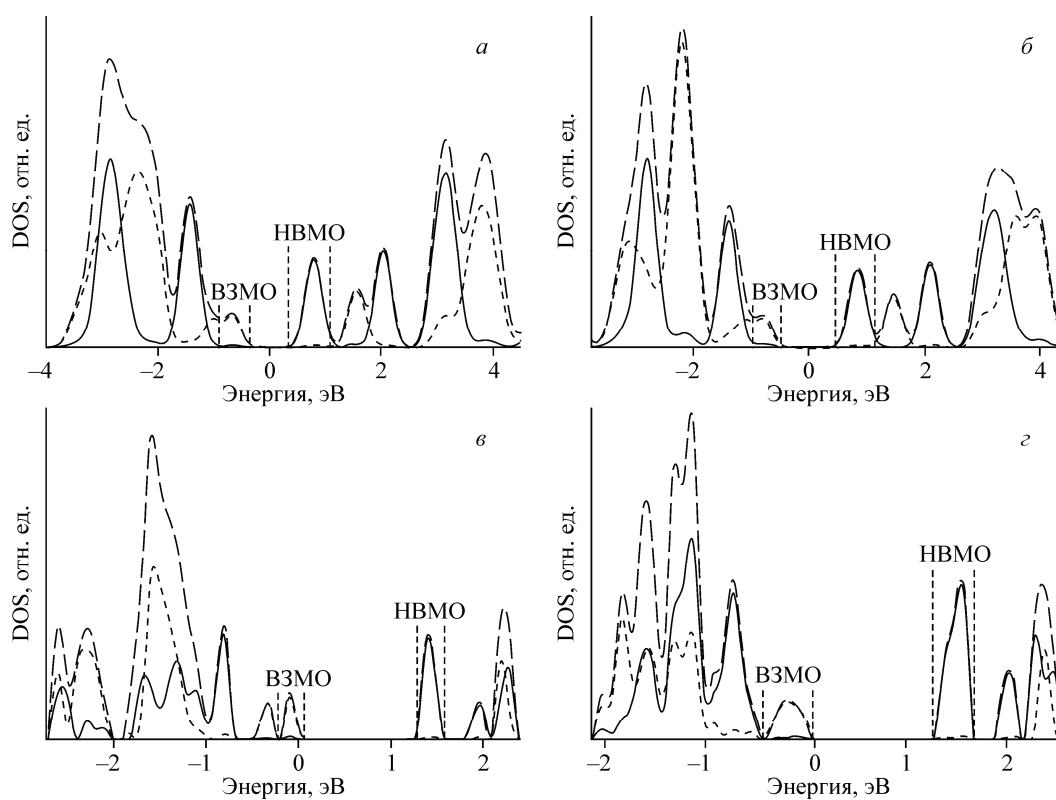


Рис. 2. Плотности состояний структур **1** (*a*), **2** (*б*), **3** (*в*) и **4** (*г*): пунктирная линия — TDOS, точечная и сплошная линии — PDOS порфиринов и фуллеренов соответственно. Вертикальными штриховыми линиями обозначены границы ВЗМО и НВМО

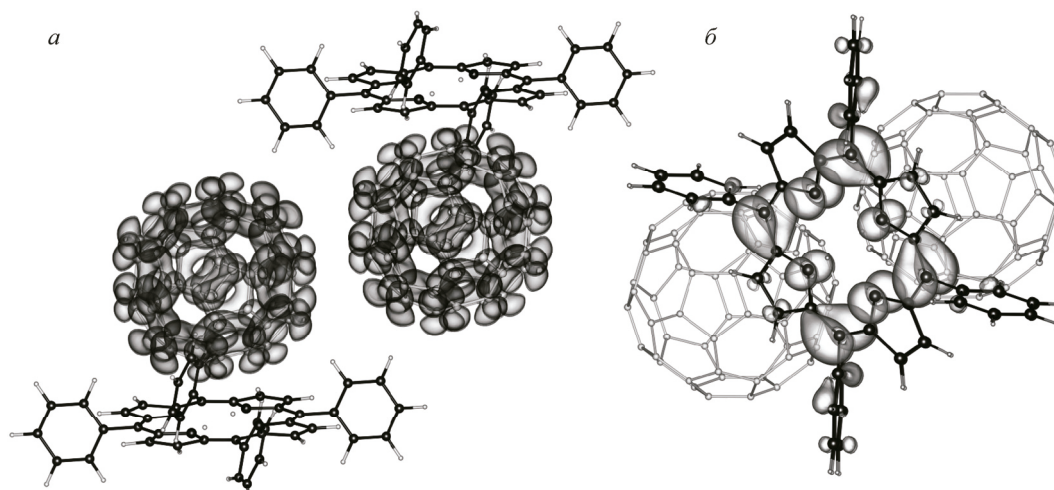


Рис. 3. Геометрическая визуализация нижних вакантных состояний в диапазоне энергий от 0,33 до 1,25 эВ (а) и верхних заполненных от $-0,85$ эВ до уровня Ферми (б) в случае структуры 1

спектр поглощения структуры 1 (рис. 4, а) имеет одну размытую полосу малой интенсивности, максимум которой приходится на 868 нм. Примечательно, что энергетическая разность (ΔE_{\max}) максимумов пиков ВЗМО и НВМО здесь составляет 1,473 эВ (или 844 нм), а это близко к максимуму обозначенной полосы в спектре поглощения. Подобным образом можно идентифицировать электронные переходы в результате фотовозбуждения с молекул порфиринов на моле-

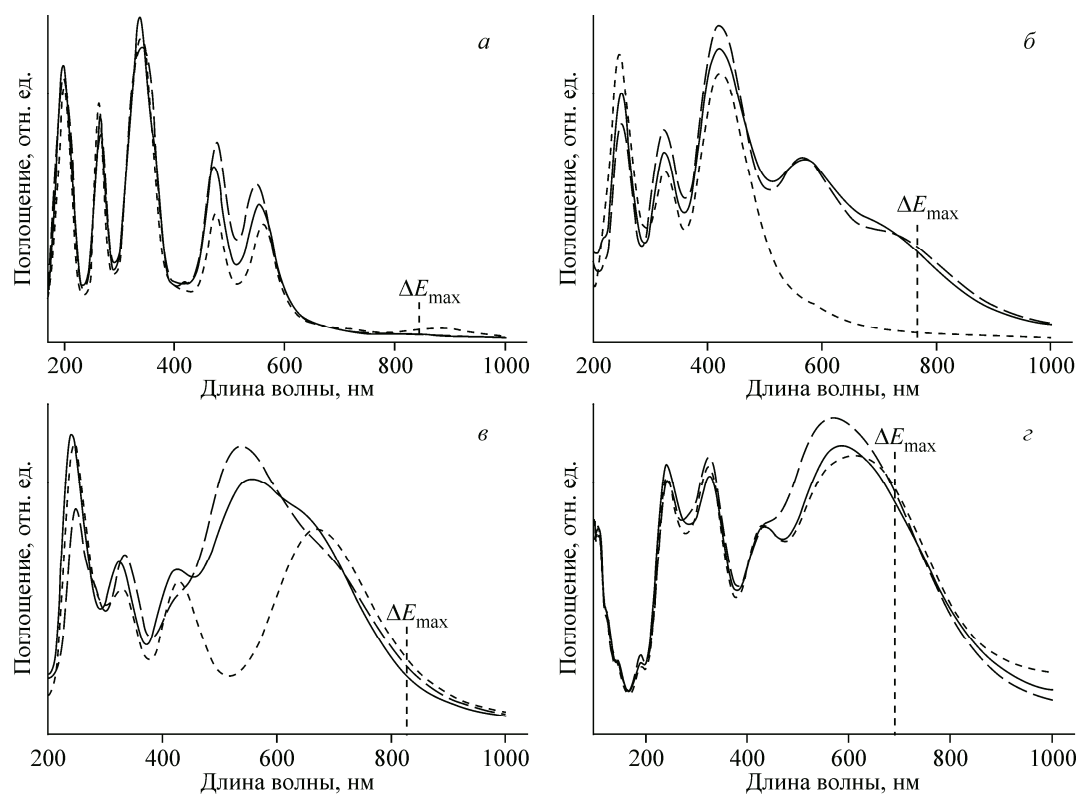


Рис. 4. Оптические спектры поглощения структур 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (з) вдоль трех кристаллографических направлений: а (штриховая линия), б (сплошная линия), с (пунктирная линия). Вертикальными штриховыми линиями обозначены длины волн, соответствующие энергетическим разностям (ΔE_{\max}) максимумов пиков ВЗМО и НВМО

Параметры электронных переходов в изучаемых структурах
с верхних заполненных состояний в нижние вакантные состояния

Структура	ΔE , эВ	$\Delta \lambda$, нм	ΔE_{\max} , эВ	$A(P)/A(F)$ ВЗМО	$A(F)/A(P)$ НВМО
1	0,771—2,034	610—1609	1,473	18	60
2	0,924—2,112	587—1343	1,621	9	45
3	1,275—1,700	730—973	1,500	14	89
4	1,575—2,000	620—788	1,800	25	46

кулы фуллеренов и в других трех структурах (табл. 2). Однако в отличие от структуры **1** в спектрах поглощения структур **2—4** в выделенных диапазонах ΔE наблюдаются сильно размытые полосы (см. рис. 4, б), а не отдельные пики. Вероятно, это связано с тем, что при поглощении излучения соответствующей энергии в данных соединениях помимо межмолекулярного переноса электронов возникают еще и их внутримолекулярные переходы, рассмотрение которых, как было отмечено выше, имеет здесь значительно меньшую значимость.

Анализируя значения $\Delta \lambda$, следует отметить, что наиболее перспективными объектами для создания фотогальванических элементов из четырех рассматриваемых представляются структуры **1** и **2**. Это обусловлено более широкими интервалами длин волн оптического поглощения, охватывающими одновременно красную и инфракрасную области электромагнитного излучения, которое должно приводить в процессе фотовозбуждения к образованию систем с разделенными зарядами.

С другой стороны, необходимо отметить, что ВЗМО и НВМО хотя и локализируются в большей степени по отдельности на молекулах порфиринов и фуллеренов соответственно, в любом случае частично принадлежат одновременно и молекулам другого типа. Так, например, в случае структуры **3** в интервале энергий от $-0,225$ эВ до уровня Ферми в составе высших заполненных уровней преобладают МО порфиринов, но одновременно с этим там находится и небольшая доля орбиталей фуллеренов (см. рис. 2, в). Аналогично в интервале энергий от $1,175$ до $1,575$ эВ в составе низших свободных уровней можно наблюдать МО как одних молекул, так и других. Для оценки вклада примесных орбиталей в интересующие интервалы энергий из PDOS для ВЗМО и НВМО были рассчитаны отношения площадей пиков порфиринов ($A(P)$) и фуллеренов ($A(F)$) (см. табл. 2). Показано, что наибольшее смешивание орбиталей молекул обоих типов в верхних заполненных и нижних вакантных состояниях наблюдается для структуры **2**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных квантово-химических вычислений электронного строения и спектров поглощения супрамолекулярных соединений $H_2TPP \cdot C_{60} \cdot 3$ толуол, $H_2T_{\text{priv}}PP \cdot C_{60}$, $H_2T_{3,5\text{-диметил}}PP \cdot C_{70} \cdot 4$ толуол и $NiT_{4\text{-метил}}PP \cdot 2C_{70} \cdot 2$ толуол в кристаллической форме показано, что наиболее перспективными свойствами в направлении создания фотогальванических элементов обладает структура $H_2TPP \cdot C_{60} \cdot 3$ толуол. Это обусловлено достаточно широким интервалом длин волн оптического поглощения (от 610 до 1609 нм), в результате которого должен происходить фотоиндуцированный перенос электронов с образованием системы разделенных зарядов. Данный факт следует из того, что молекулярные орбитали, формирующие верхние заполненные электронные состояния, локализованы на молекулах порфиринов, а формирующие нижние вакантные — на молекулах фуллеренов. При этом указанный интервал длин волн оптического поглощения характерен для перехода электронов как раз между данными состояниями. Одним из ключевых недостатков трех других структур является то, что их оптические спектры в интересующих диапазонах достаточно размыты из-за внутримолекулярных переходов, возникающих при поглощении излучения соответствующей энергии. Данный факт указывает на то, что в соединениях $H_2T_{\text{priv}}PP \cdot C_{60}$, $H_2T_{3,5\text{-диметил}}PP \cdot C_{70} \cdot 4$ толуол и $NiT_{4\text{-метил}}PP \cdot 2C_{70} \cdot 2$ толуол вероятность

образования систем разделенных зарядов при фотовозбуждении будет существенно ниже по сравнению со структурой $H_2TPP \cdot C_{60} \cdot 3$ толуол.

Авторы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН, Центру коллективного пользования и Институту космических и информационных технологий СФУ за предоставление возможности использования суперкомпьютеров.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации Сибирскому федеральному университету на 2014 г. (проект № 1500) и частично поддержана грантом Президента РФ № НШ-2886.2014.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Wild J., Meijerink A., Rath J.K. et al.* // Energy Environ. Sci. – 2011. – **4**, N 12. – P. 4835.
2. *Luque A.* // J. Appl. Phys. – 2011. – **110**, N 3. – P. 031301.
3. *González-Rodríguez D., Bottari G.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 2009. – **13**, N 4-5. – P. 624.
4. *Tang C.W.* // Appl. Phys. Lett. – 1986. – **48**, N 2. – P. 183.
5. *You J., Dou L., Yoshimura K. et al.* // Nat. Commun. – 2013. – **4**. – P. 1446.
6. *Schlenker C.W., Thompson M.E.* // Chem. Commun. – 2011. – **47**, N 13. – P. 3702.
7. *Gust D., Moore T.A., Moore A.L.* // Acc. Chem. Res. – 2011. – **34**, N 1. – P. 40.
8. *El-Khouly M.E., Ito O., Smith P.M. et al.* // J. Photochem. Photobiol., C. – 2004. – **5**, N 1. – P. 79.
9. *Wróbel D., Graja A.* // Coord. Chem. Rev. – 2011. – **255**, N 21-22. – P. 2555.
10. *Ward M.D.* // Chem. Soc. Rev. – 1997. – **26**, N 5. – P. 365.
11. *Imahori H., Tamaki K., Guldi D.M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – **123**, N 11. – P. 2607.
12. *Imahori H., Guldi D.M., Tamaki K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – **123**, N 27. – P. 6617.
13. *Imahori H., Mori Y., Matano Y.* // J. Photochem. Photobiol., C. – 2003. – **4**, N 1. – P. 51.
14. *Ohkubo K., Fukuzumi S.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2009. – **82**, N 3. – P. 303.
15. *Tkachenko N.V., Lemmetyinen H., Sonoda J. et al.* // J. Phys. Chem. A. – 2003. – **107**, N 42. – P. 8834.
16. *Umeyama T., Imahori H.* // J. Phys. Chem. C. – 2013. – **117**, N 7. – P. 3195.
17. *Bottari G., Trukhina O., Ince M. et al.* // Coord. Chem. Rev. – 2012. – **256**, N 21-22. – P. 2453.
18. *Ito O., D'Souza F.* // Molecules. – 2012. – **17**, N 5. – P. 5816.
19. *Fukuzumi S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. – **10**, N 17. – P. 2283.
20. *D'Souza F., Maligaspe E., Ohkubo K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – **131**, N 25. – P. 8787.
21. *Krasnov P.O., Milyutina Y.M., Eliseeva N.S.* // Internet Electron. J. Mol. Des. – 2010. – **9**, N 2. – P. 20.
22. *Yamada H., Ohkubo K., Kuzuhara D. et al.* // J. Phys. Chem. B. – 2010. – **114**, N 45. – P. 14717.
23. *Agnihotri N.* // J. Photochem. Photobiol., C. – 2014. – **18**. – P. 18.
24. *Imahori H., Kashiwagi Y., Hasobe T. et al.* // Thin Solid Films. – 2004. – **451-452**. – P. 580.
25. *Subbaiyan N.K., Obratsov I., Wijesinghe C.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. – 2009. – **113**, N 20. – P. 8982.
26. *Lemmetyinen H., Tkachenko N.V., Efimov A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – **13**, N 2. – P. 397.
27. *Lee M.H., Kim J.W., Lee C.Y.* // J. Organomet. Chem. – 2014. – **761**. – P. 20.
28. *Hasobe T., Saito K., Kamat P.V. et al.* // J. Mater. Chem. – 2007. – **17**, N 39. – P. 4160.
29. *Poddutoori P.K., Sandanayaka A.S.D., Hasobe T. et al.* // J. Phys. Chem. B. – 2010. – **114**, N 45. – P. 14348.
30. *Imahori H., Norieda H., Yamada H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – **123**, N 1. – P. 100.
31. *Kureishi Y., Tamiaki H., Shiraishi H. et al.* // Bioelectrochem. Bioenerg. – 1999. – **48**, N 1. – P. 95.
32. *Konishi T., Ikeda A., Shinkai S.* // Tetrahedron. – 2005. – **61**, N 21. – P. 4881.
33. *Hoeben F.J.M., Jonkheijm P., Meijer E.W. et al.* // Chem. Rev. – 2005. – **105**, N 4. – P. 1491.
34. *Yan Q., Luo Z., Cai K. et al.* // Chem. Soc. Rev. – 2014. – **43**, N 12. – P. 4199.
35. *Kamimura T., Ohkubo K., Kawashima Y. et al.* // Chem. Sci. – 2013. – **4**, N 4. – P. 1451.
36. *Gervaldo M., Liddell P.A., Kodis G. et al.* // Photochem. Photobiol. Sci. – 2010. – **9**, N 7. – P. 890.
37. *Wasielowski M.R.* // Acc. Chem. Res. – 2009. – **42**, N 12. – P. 1910.
38. *Boyd P.D.W., Hodgson M.C., Rickard C.E.F. et al.* // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – **121**, N 45. – P. 10487.
39. *Hohenberg P.* // Phys. Rev. – 1964. – **136**, N 3B. – P. B864.
40. *Kohn W., Sham L.J.* // Phys. Rev. – 1965. – **140**, N 4A. – P. A1133.
41. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. – 1993. – **47**, N 1. – P. 558.
42. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. – 1994. – **49**, N 20. – P. 14251.
43. *Kresse G.* // Phys. Rev. B. – 1999. – **59**, N 3. – P. 1758.
44. *Blöchl P.E.* // Phys. Rev. B. – 1994. – **50**, N 24. – P. 17953.
45. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**, N 18. – P. 3865.
46. *Grimme S.* // J. Comp. Chem. – 2006. – **27**, N 15. – P. 1787.
47. *Heyd J., Scuseria G.E., Ernzerhof M.* // J. Chem. Phys. – 2003. – **118**, N 18. – P. 8207.
48. *Gajdoš M., Hummer K., Kresse G. et al.* // Phys. Rev. B. – 2006. – **73**, N 4. – P. 045112.