

17,03

## ***Ab initio* расчеты супрамолекулярных комплексов фуллерена C<sub>60</sub> с CdTe и CdS**

© О.Е. Квятковский<sup>1,2</sup>, И.Б. Захарова<sup>2</sup>, В.М. Зимин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Kvyatkovskii@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 19 декабря 2013 г.)

Приведены результаты квантово-химических расчетов *ab initio* супрамолекулярных комплексов C<sub>60</sub>CdHal, [C<sub>60</sub>]<sub>4</sub>CdHal и [C<sub>60</sub>]<sub>6</sub>CdHal (Hal = S, Te), моделирующих дефекты, образующиеся в фуллерите при абсорбции или адсорбции молекул теллурида (сульфида) кадмия. Расчеты электронной структуры комплексов с учетом их релаксации к равновесному состоянию выполнены в рамках теории функционала плотности с гибридным функционалом ВЗLYP. Найденные значения энтальпии формирования комплексов показывают, что их образование приводит к выигрышу энергии порядка 0.5–1.5 eV в зависимости от типа комплекса. Показано, что образование тетраэдрических комплексов [C<sub>60</sub>]<sub>4</sub>CdTe с интеркалированной молекулой CdTe возможно только при значительном искажении геометрии тетраэдрической полости. Рассчитан энергетический спектр низколежащих возбужденных электронных состояний для линейных и октаэдрических комплексов. Найдено, что понижение симметрии при образовании комплексов приводит к появлению в электронном спектре возбужденных состояний разрешенных синглетных переходов, запрещенных в оптических спектрах исходных компонент.

Работа частично выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-02-00879) и EU FP7 Marie Curie IRSES Project 269138 „Nano-Guard“.

### **1. Введение**

Интеркаляция примесей в различные структуры может приводить к значительному изменению физико-химических свойств, электронной структуры, электрических, магнитных и оптических свойств интеркалируемого вещества. Квантово-химические расчеты позволяют предсказывать свойства новых интеркалированных материалов и, таким образом, создавать новые материалы с заранее известными свойствами [1–3].

В связи с широкими перспективами практического применения особый интерес вызывают интеркалированные структуры на основе фуллерита и графита [4–6]. Молекулярный кристалл фуллерита C<sub>60</sub> имеет кубическую гранецентрированную решетку с постоянной решетки 1.4 nm, при этом в таком кристалле имеется большое число тетраэдрических и октаэдрических полостей с радиусами 0.19 nm и 0.28 nm соответственно. Большое число работ было посвящено изучению интеркаляции в фуллерит C<sub>60</sub> атомов щелочных и щелочноземельных металлов [7–9], галогенов [10] и инертных газов [11], в том числе квантово-химическим расчетам их свойств [12]. При этом был получен ряд новых материалов, демонстрирующих интересные физические явления, в частности металлическую проводимость, сверхпроводимость, переход металл–диэлектрик и т.д. Интеркаляция фуллерита переходными металлами, в частности Со, приводит к уникальным магнитным свойствам материала [13,14]. Значительно меньше внима-

ния уделяется интеркаляции молекул в фуллереновую матрицу. В основном была изучена только интеркаляция кислорода, двуокиси углерода и азота [15], хлороформа [16]. Возможность создания новых материалов на основе фуллерита с использованием молекулярной интеркаляции существенно зависит от того, насколько внедряемая молекула подходит как по своим размерам, так и по характеру химической связи, образуемой с углеродной матрицей. Ценную информацию об этом можно получить с помощью компьютерного моделирования нового материала и расчетов из первых принципов его электронной структуры и равновесной геометрии.

Одной из перспективных областей применения композитов на основе C<sub>60</sub>, в том числе с неорганическими полупроводниками, является создание оптоэлектронных устройств [17–19]. При этом особый интерес вызывают неорганические полупроводники на основе A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> в связи с тем, что они уже широко используются в качестве материалов для солнечных элементов [20,21]. В данной работе приводятся результаты расчетов *ab initio* интеркалированного молекулами CdTe и CdS фуллерита C<sub>60</sub>.

### **2. Методы расчета**

Для определения возможности интеркаляции молекул CdTe и CdS в ГЦК-решетку кристаллического фуллерена C<sub>60</sub> и изучения взаимодействия молекул фуллерена и

молекулы теллурида кадмия или сульфида кадмия были проведены расчеты из первых принципов электронной структуры образующихся комплексов. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP [22–24] с использованием метода MO LCAO SCF из пакета программ GAUSSIAN 03 [25]. Для определения спектров электронных возбуждений использовался метод зависящего от времени функционала плотности (TDDFT/B3LYP). Расчеты были выполнены с использованием атомного гауссова базисного набора 3-21 G для атомов углерода и эффективного остоного потенциала (ECP) с соответствующими гауссовыми базисными наборами для валентных орбиталей: SBKJC Polarized (*p*, 2*d*)-LFC [26,27] для серы и теллура и SBKJC VDZ ECP [27] для кадмия. Для моделирования дефектов, образующихся при интеркаляции молекул CdTe или CdS в ГЦК-решетку кристаллического фуллерена, использовались следующие супрамолекулярные кластеры: (1) кластер C<sub>60</sub>CdHal (Hal = S,Te), моделирующий адсорбцию молекул CdTe или CdS на поверхности фуллерита; (2) кластер [C<sub>60</sub>]<sub>4</sub>CdHal и (3) кластер [C<sub>60</sub>]<sub>6</sub>CdHal, моделирующие кристаллический фуллерит, интеркалированный молекулами CdTe или CdS на поверхности фуллерита; находящимися в тетраэдрической или октаэдрической полостях ГЦК решетки соответственно.

На рис. 1 атомы, образующие тетраэдрическую и октаэдрическую полости, выделены черным цветом. В каждом случае рассматривалось несколько конфигураций, отличающихся начальным положением молекулы CdTe или CdS относительно молекул фуллерена. Для каждой из конфигураций выполнялась полная оптимизация геометрии комплексов с последующим расчетом одноэлектронных свойств и спектров электронных возбуждений. Кроме того, для выяснения роли деформации фуллеренового окружения в формировании комплексов (2) и (3) был выполнен также расчет с ограниченной оптимизацией геометрии при закрепленных атомах углерода.

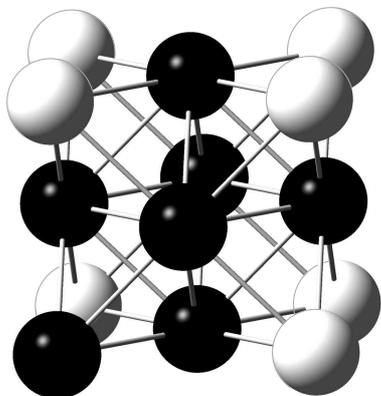


Рис. 1. Кубическая ячейка гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки фуллерита. Черным цветом выделены атомы, образующие тетраэдрическую и октаэдрическую полости.

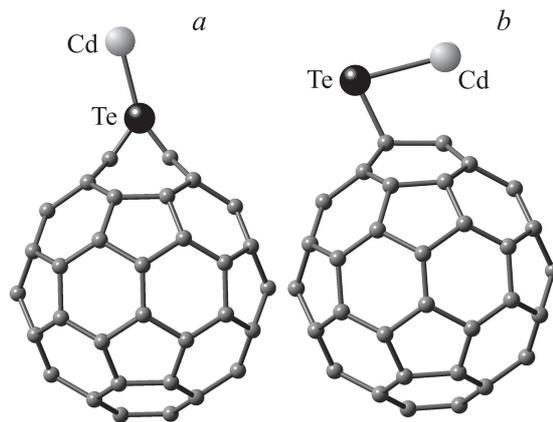


Рис. 2. Оптимизированные структуры комплекса, состоящего из молекулы фуллерена C<sub>60</sub> и молекулы CdTe (CdS): *a* — поперечная конфигурация, *b* — продольная конфигурация (см. текст).

### 3. Результаты расчетов и обсуждение

При формировании нанокompозитного материала, состоящего из фуллерена C<sub>60</sub> и CdTe или CdS, можно предположить, что внедрение последних в фуллереновую матрицу может происходить по нескольким сценариям: (i) взаимодействие отдельных молекул CdTe или CdS с отдельными молекулами C<sub>60</sub> на поверхности пленки или отдельных кристаллитов; (ii) интеркаляция молекул CdTe или CdS в тетраэдрические полости (тетрапоры) фуллереновой матрицы; (iii) интеркаляция молекул CdTe или CdS в октаэдрические полости (октапоры) фуллереновой матрицы. Сценарий (i) моделировался с помощью кластера C<sub>60</sub>CdHal, состоящего из молекулы фуллерена и молекулы теллурида (сульфида) кадмия. Сценарии (ii) (iii) моделировались с помощью кластеров [C<sub>60</sub>]<sub>*n*</sub>CdHal (*n* = 4, 6), соответствующих нахождению молекулы CdTe (CdS) внутри тетраэдрической (*n* = 4) или октаэдрической (*n* = 6) полостей.

Результаты расчетов представлены в табл. 1–4.

Для удобства в табл. 1, 3 и 4 приведены рассчитанные с той же точностью параметры исходных компонент: полная энергия, энергия формирования тетраэдрического и октаэдрического супрамолекулярных комплексов [C<sub>60</sub>]<sub>*n*</sub>, порядки атомных связей по Майеру и значения НОМО-LUMO щелей в одноэлектронном спектре. Энергия формирования кластеров [C<sub>60</sub>]<sub>*n*</sub> рассчитыва-

Таблица 1. Параметры базовых молекул

Молекула	Полная энергия, а.у.	Порядок связи по Майеру	НОМО-LUMO, eV
C <sub>60</sub>	-2273.52206	5–6 связь: 1.12 6–6 связь: 1.38	2.9
CdTe	-174.9737	Cd–Te: 1.48	1.3
CdS	-177.02528	Cd–S: 1.62	1.5

**Таблица 2.** Параметры комплексов: состоящих из молекулы фуллерена C<sub>60</sub> и молекул CdTe или CdS

Комплекс	Симметрия (конфигурация)	Полная энергия, а.е.	Энергия формирования комплекса, eV	Порядок связи по Майеру	НОМО-LUMO, eV
C <sub>60</sub> CdTe	C <sub>s</sub> (a)	-2448.5166	-0.572	C-Te: 0.60 Cd-Te: 0.16	2.4
	C <sub>s</sub> (b)	-2448.5047	-0.334	C-Cd: 0.48 C-Te: 0.75 Cd-Te: 0.76	1.6
C <sub>60</sub> CdS	C <sub>s</sub> (a)	-2450.5831	-0.976	C-S: 0.67 Cd-S: 0.06	2.4
	C <sub>s</sub> (b)	-2450.5743	-0.734	C-Cd: 0.50 C-Te: 0.72 Cd-Te: 0.73	1.6

**Таблица 3.** Параметры тетраэдрических комплексов с молекулами CdTe или CdS

Комплекс	Конфигурация (симметрия)	Полная энергия, а.е.		Энергия формирования свободного комплекса, eV	Энергия формирования комплекса с закрепленными атомами углерода, eV	Порядок связи по Майеру	НОМО-LUMO, eV
		Свободный комплекс	Атомы углерода закреплены				
[C <sub>60</sub> ] <sub>4</sub> CdS	1(2)C <sub>1</sub>	-9271.1631	-9271.0428	-1.27	2.00	C-Te: 0.08 C-Cd: 0.1 Cd-Te: 1.55	0.93
[C <sub>60</sub> ] <sub>4</sub> CdTe	1(2)C <sub>1</sub>	-9269.1005	-9268.9170	-0.97	4.03	C-Cd: 0.14 C-Te: 1.28	0.74
	2(7) C <sub>1</sub>	-9269.0981	-9268.9656	-0.90	2.70	C-Te: 0.69 C-Cd: 0.36 Cd-Te: 0.86	0.74
	3(1) C <sub>1</sub>	-9269.0949	-9268.7845	-0.82	7.63	C-Cd: 0.1 Cd-Te: 1.39	0.68
[C <sub>60</sub> ] <sub>4</sub>	T	-9094.0913	-	-0.094	-	-	2.8

валась следующим образом:  $\Delta E_f = E([C_{60}]_n) - nE(C_{60})$ , где  $n = 4$  или  $6$ .

В случае (i) оптимизировались различные исходные геометрии, где молекула CdTe (CdS) располагалась параллельно либо (почти) перпендикулярно связям 5–6 или 6–6 фуллерена. Результаты оптимизации приведены в табл. 2. Энергия формирования кластеров рассчитывалась следующим образом:  $\Delta E_f = E(C_{60}CdHal) - E(C_{60}) - E(CdHal)$ , где Hal = Te, S. Для кластера C<sub>60</sub>CdTe расчеты показывают, что минимальной энергией обладает структура, представленная на рис. 2, a, где атом Te располагается над связью 6–6 молекулы фуллерена на расстоянии порядка 2.2 Å. При этом порядок связи по Майеру атома теллура с ближайшими атомами углерода составляет 0.54 и 0.60, а с атомом кадмия порядка 0.16 (для сравнения порядок связи C–C в молекуле фуллерена равен 1.38 для связи 6–6 и 1.12 для связи 5–6, а для изолированной молекулы CdTe порядок связи равен 1.48). Выигрыш

в полной энергии при формировании такого комплекса составляет 0.57 eV, НОМО-LUMO щель в спектре равна 2.4 eV (для сравнения, расчет дает для молекулы C<sub>60</sub> E<sub>НОМО-LUMO</sub> = 2.9 eV, а для молекулы CdTe E<sub>g</sub> = 1.3 eV). Следующая по энергии конфигурация представлена на рис. 2, b. Видно, что при расположении молекулы CdTe параллельно связи 6–6 фуллерена выигрыш в энергии уменьшается на 0.24 eV, при этом НОМО-LUMO щель значительно уменьшается. Для кластера C<sub>60</sub>CdS результаты оптимизации качественно совпадают, а энергия формирования увеличивается почти в 2 раза.

В случае (ii) оптимизировались различные исходные геометрии, где молекула CdTe (CdS) располагалась в тетраэдрической пустоте кластера [C<sub>60</sub>]<sub>4</sub>, соответствующего ГЦК-решетке фуллерита. Оптимизация проводилась для различных начальных положений молекулы CdTe (CdS), различающихся, прежде всего, ориентацией ее оси относительно тетраэдра. На рис. 3 представлен кластер [C<sub>60</sub>]<sub>4</sub>CdTe для наиболее энергетически выгод-

Таблица 4. Параметры октаэдрических комплексов с молекулами CdTe или CdS

Комплекс	Симметрия (номер конфигурации)	Полная энергия, а.е.		Энергия формирования свободного комплекса, eV	Энергия формирования комплекса с закрепленными атомами углерода, eV	Порядок связи по Майеру	HOMO-LUMO, eV
		Свободный комплекс	Атомы углерода закреплены				
[C <sub>60</sub> ] <sub>6</sub> CdS	C <sub>1</sub> (1)	-13818.2185	-13818.1689	-1.60	-0.25	C-Cd: 0.1 C-S: 0.07 Cd-Te: 1.51	1.04
[C <sub>60</sub> ] <sub>6</sub> CdTe	C <sub>1</sub> (1)	-13816.1583	-13816.0763	-1.46	0.77	C-Cd: 0.09 C-Te: 0.06 Cd-Te: 1.33	0.85
	C <sub>s</sub> (2)	-13816.1548	-13816.0868	-1.36	0.61	C-Te: 0.77 C-Cd: 0.44 Cd-Te: 0.86	0.83
[C <sub>60</sub> ] <sub>6</sub>	T <sub>h</sub>	-13641.1343	-	-0.07	-	-	2.8

ной конфигурации 1 в исходном положении (рис. 3, *a*) и для оптимизированной геометрии (рис. 3, *b*). Результаты оптимизации приведены в табл. 3. Энергия образования кластеров рассчитывалась следующим образом:  $\Delta E_f = E([C_{60}]_4CdHal) - E([C_{60}]_4) - E(CdHal)$ , где Hal = Te, S. Видно, что оптимизация геометрии свободно-

го кластера приводит к выигрышу в энергии комплекса при значительном искажении его формы. Отметим, что изменение геометрии сопровождается не только поворотами молекул фуллерена, но и заметным увеличением размеров (объема) кластера. Для выяснения роли деформации кластера была рассчитана полная энергия для случая, когда молекулы фуллерена были фиксированы в исходных положениях, а оптимизировалось лишь положение атомов Cd и Te(S) внутри полости (табл. 3). В этом случае формирование комплекса оказывается энергетически невыгодным (см. табл. 3). Отсюда можно сделать вывод, что выигрыш в энергии при образовании комплекса достигается только за счет значительного искажения его геометрии и увеличения объема. Как и следовало ожидать, условия формирования тетраэдрического комплекса с молекулой CdS менее обременительны, чем с молекулой CdTe (табл. 3).

В случае (*iii*) рассматривались несколько конфигураций, соответствующих различным исходным положениям молекулы CdTe (CdS) внутри кластера [C<sub>60</sub>]<sub>6</sub>, соответствующего октаэдрической полости ГЦК-решетки фуллерита. На рис. 4 представлен кластер [C<sub>60</sub>]<sub>6</sub>CdTe для наиболее энергетически выгодной конфигурации 1 в исходном положении (рис. 4, *a*) и для оптимизированной геометрии (рис. 4, *b*). В отличие от случая тетраэдрического комплекса, в процессе оптимизации геометрии свободного кластера [C<sub>60</sub>]<sub>6</sub>CdHal его размеры практически не увеличиваются, и изменение геометрии сопровождается в основном поворотами молекул фуллерена и молекулы CdTe, а также некоторым смещением молекулы CdTe внутри полости. Для выяснения роли деформации кластера были выполнены также расчеты для случая, когда молекулы фуллерена фиксированы в исходных положениях, а оптимизировалось лишь положение атомов Cd и Te(S) внутри полости.

В табл. 4 приведены результаты расчетов для нескольких конфигураций с оптимизированной геомет-

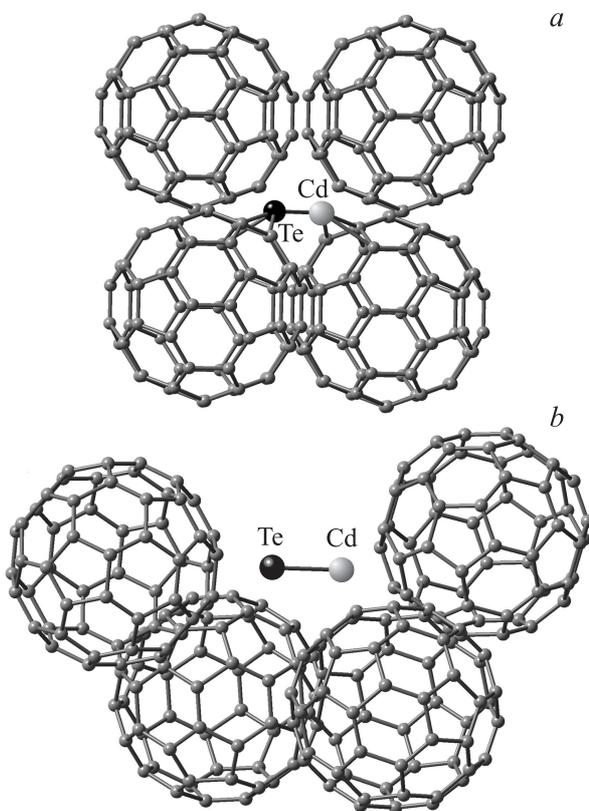
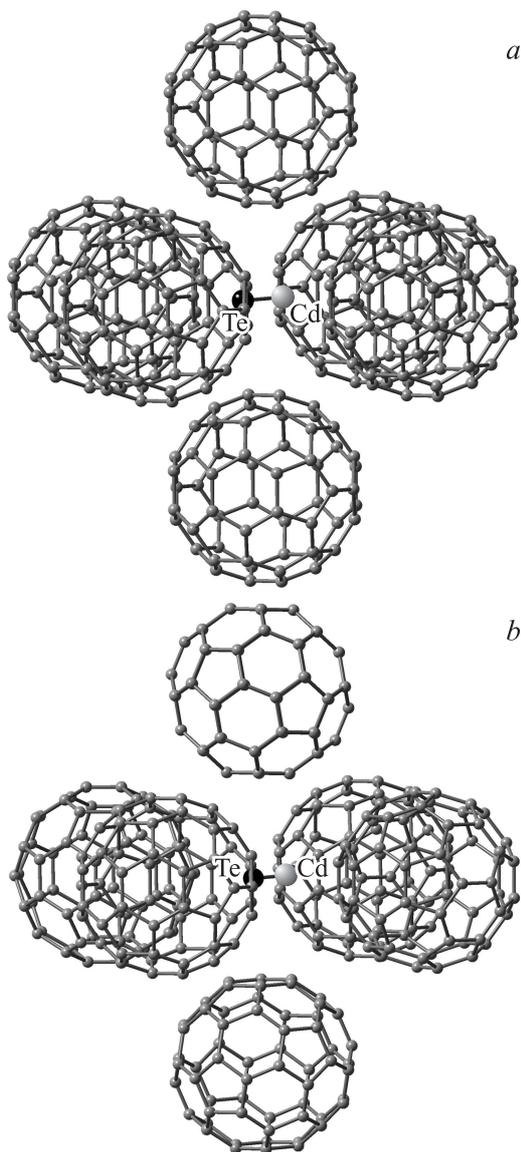


Рис. 3. Исходная (*a*) и оптимизированная (*b*) геометрии тетраэдрического комплекса [C<sub>60</sub>]<sub>4</sub>CdTe для конфигурации 1.



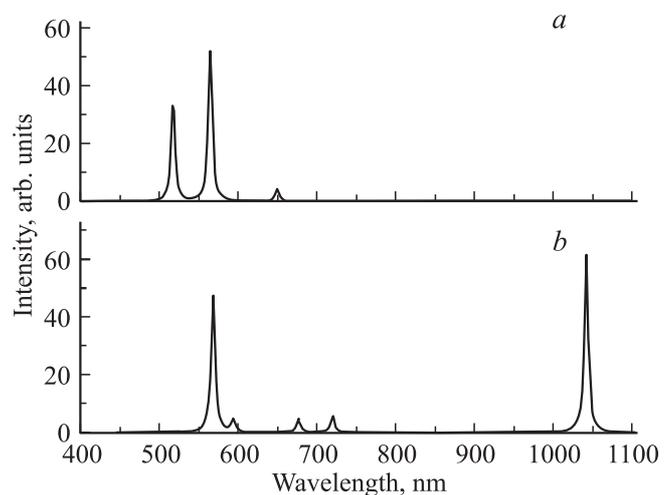
**Рис. 4.** Исходная (а) и оптимизированная (b) геометрии октаэдрического комплекса  $[C_{60}]_6CdTe$  для конфигурации 1.

рией, соответствующих наименьшим значениям полной энергии. Энергия формирования комплексов рассчитывалась следующим образом:  $\Delta E_f = E([C_{60}]_6CdHal) - E([C_{60}]_6) - E(CdHal)$ , где Hal = Te, S. Видно, что для молекулы CdS формирование октаэдрического комплекса выгодно даже в „зажатой“ фуллереновой матрице, а проигрыш в энергии для молекулы CdTe в этом случае существенно меньше, чем для „зажатого“ тетраэдрического окружения. При этом выигрыш в энергии ( $-E_f$ ) для свободного октаэдрического комплекса почти в 2 раза превосходит эту величину для тетраэдрического комплекса. Таким образом, учитывая сказанное, можно заключить, что интеркаляция молекул CdS или CdTe в объем кристаллического фуллерена  $C_{60}$  происходит в основном путем заполнения октапор, но в тонких пленках и приповерхностных слоях наряду с этим механизмом

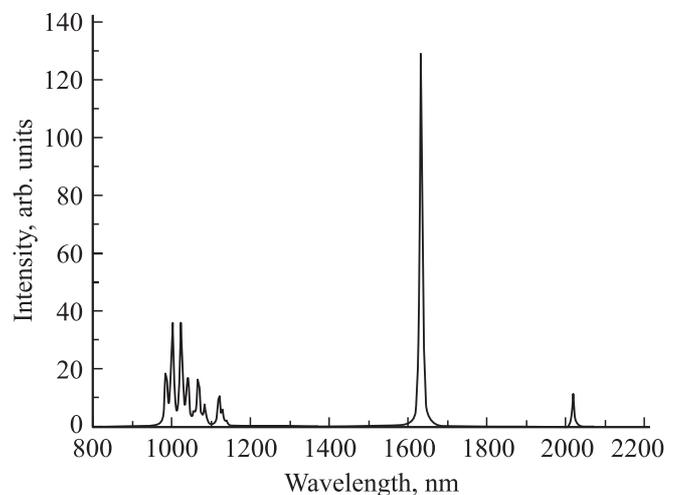
интеркаляции возможным становится также заполнение тетрапор.

Следует отметить также значительное уменьшение НОМО-LUMO щели при формировании октаэдрического комплекса:  $E_{НОМО-LUMO} = 0.8-0.9$  eV для CdTe и 1 eV для CdS. Как показывает популяционный анализ по Малликену, это обусловлено тем, что НОМО генетически связано с атомной 5*p*-орбиталью Te, а LUMO с атомной 2*p*-орбиталью углерода.

Отметим, что мы рассматривали несколько различных исходных конфигураций в связи с тем, что при экспериментальном получении композитных материалов в связи с неравновесными условиями формирования комплексов могут образовываться и не самые оптимальные геометрии, соответствующие локальным минимумам энергетической поверхности комплекса. Заметим также, что для ряда рассмотренных конфигураций (не представленных в табл. 3 и 4) имеет место плохая сходимость метода



**Рис. 5.** Спектр синглетных возбужденных состояний комплекса  $C_{60}CdTe$ : а — для конфигурации (а) на рис. 2, б — для конфигурации (b) на рис. 2.



**Рис. 6.** Спектр синглетных возбужденных состояний комплекса  $[C_{60}]_6CdTe$  для конфигурации 1.

самосогласованного поля (SCF) или процедуры оптимизации геометрии, что свидетельствует, возможно, о том, что исходная геометрия далека от равновесной.

Ввиду возможного применения данного материала для создания оптоэлектронных устройств значительный интерес представляет изучение оптических спектров в видимом и ИК-диапазонах. В связи с этим, мы выполнили расчеты методом TDDFT низколежащих возбужденных состояний как для чистого фуллерена, так и комплексов C<sub>60</sub>CdTe и [C<sub>60</sub>]<sub>6</sub>CdTe. Основным результатом такого расчета является то, что по сравнению с молекулой фуллерена, для которой дипольные оптические переходы (синглетные возбуждения) запрещены по симметрии, для комплексов спектр возбужденных состояний существенно усложняется, и появляются разрешенные дипольные переходы внутри НОМО-LUMO щели. Результаты расчетов для комплексов C<sub>60</sub>CdTe приведены на рис. 5, а для комплекса [C<sub>60</sub>]<sub>6</sub>CdTe на рис. 6. Наличие разрешенных переходов в области длин волн 600–630 nm экспериментально наблюдалось в спектрах поглощения и фотолюминесценции тонких пленок C<sub>60</sub>(CdTe)<sub>x</sub> [28].

#### 4. Заключение

С использованием *ab initio* расчетов исследована энергетика и равновесная геометрия комплексов, моделирующих структуру кристаллического фуллерена C<sub>60</sub>, содержащего молекулы CdTe или CdS. Результаты расчетов показывают: (1) в объемном материале возможна интеркаляция молекул CdTe или CdS в октапоры; (2) в тонких пленках, в объеме аморфного композитного материала и в приповерхностных слоях объемного материала становится возможна также интеркаляция молекул CdTe или CdS в тетрапоры и (3) на поверхности зерен энергетически выгодно формирование комплексов C<sub>60</sub>CdTe и C<sub>60</sub>CdS. Результаты расчета низколежащих возбужденных состояний для комплексов C<sub>60</sub>CdTe и [C<sub>60</sub>]<sub>6</sub>CdTe показали, что понижение симметрии при формировании комплексов приводит к появлению разрешенных синглетных переходов в электронном спектре внутри НОМО-LUMO щели.

#### Список литературы

- [1] D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, S.D. Chakarova-Käck, V.R. Cooper, M. Dion, P. Hyldgaard, A. Kelkkanen, J. Kleis, L. Kong, S. Li, P.G. Moses, E. Murray, A. Puzder, H. Rydberg, E. Schröder, T. Thonhauser. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 084 203 (2009).
- [2] E. Ziambaras, J. Kleis, E. Schröder, P. Hyldgaard. *Phys. Rev. B* **76**, 155 425 (2007).
- [3] P.V. Avramov, S. Sakai, S. Entani, Y. Matsumoto, H. Naramoto. *Chem. Phys. Lett.* **508**, 86 (2011).
- [4] H. Zheng, K. Jiang, T. Abe, Z. Ogumi. *Carbon* **44**, 203 (2006).
- [5] M. Makha, A. Purich, C.L. Raston, A.N. Sobolev. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 507 (2006).
- [6] M.J. Rosseinsky. *J. Mater. Chem.* **5**, 1497 (1995).
- [7] M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, R.M. Fleming, R. Tycko, A.P. Ramirez, G. Dabbagh, S.E. Barrett. *Nature* **356**, 416 (1992).
- [8] Yu.A. Ossipyan, N.S. Sidorov, A.V. Palmichenko, O.M. Vyaselev, M.V. Kartsovnik, M. Opel, V.V. Avdonin, D.V. Shakhrai, V.E. Fortov. *Nanotubes Carbon Nanostructures* **8**, 376 (2010).
- [9] D. Pontiroli, M. Aramini, M. Gaboardi, M. Mazzani, A. Gorrieri, M. Ricco, I. Margiolaki, D. Sheptyakov. *Carbon* **51**, 143 (2012).
- [10] K.A. Yee, K.R. Han, C.H. Kim, C.H. Pyun. *J. Phys. Chem. A* **101**, 5692 (1997).
- [11] S. Kawasaki, T. Hara, A. Iwata. *Chem. Phys. Lett.* **447**, 316 (2007).
- [12] Z. Slanina, F. Uhlik, S.L. Lee, L. Adamowicz. *J. Low Temp. Phys.* **131**, 1259 (2003).
- [13] S. Sakai, S. Mitani, Y. Matsumoto, S. Entani, P. Avramov, M. Ohtomo, H. Naramoto, K. Takanashi. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 1970 (2012).
- [14] S. Sakai, S. Mitani, I. Sugai, K. Takanashi, Y. Matsumoto, S. Entani, H. Naramoto, P. Avramov, Y. Maeda. *Phys. Rev. B* **83**, 174 422 (2011).
- [15] B. Renker, G. Roth, H. Schober, P. Nagel, R. Lortz, C. Meingast, D. Ernst, M.T. Fernandez-Diaz, M. Koza. *Phys. Rev. B* **64**, 205 417 (2001).
- [16] R.E. Dinnebier, O. Gunnarsson, H. Brumm, E. Koch, P.W. Stephens, A. Huq, M. Jansen. *Science* **296**, 109 (2002).
- [17] C.Y. Yang, A.J. Heeger. *J. Synthetic Met.* **83**, 85 (1996).
- [18] S.W. Tsang, H. Fu, R. Wang, J. Lu, K. Yu, Y. Tao. *J. Appl. Phys. Lett.* **95**, 183 505 (2009).
- [19] A. Takeda, T. Oku, A. Suzuki, K. Kikuchi, S. Kikuchi. *J. Ceramic Society Jpn* **117**, 967 (2009).
- [20] Г.А. Ильчук, В.В. Кузьнэж, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, П.И. Шаповал, Р.Ю. Петрусь. *ФТП* **44**, 335 (2010).
- [21] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.Ф. Гременок, Е.И. Терыков, Б.Х. Байрамов, Y.W. Song. *ФТП* **46**, 231 (2012).
- [22] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [23] A.D. Becke. *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [24] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [25] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, jr, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. *Computer code GAUSSIAN 03, revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA* (2003).
- [26] W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss. *J. Chem. Phys.* **81**, 6026 (1984).
- [27] W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P.G. Jasien. *Can. J. Chem.* **70**, 612 (1992).
- [28] И.Б. Захарова, В.М. Зиминов, Н.М. Романов, О.Е. Квятковский, Т.Л. Макарова. *ФТТ* **56**, 5, 1024 (2014).