

02

Квантово-химическое моделирование влияния растворителя на спонтанное излучение синглетного кислорода

© Н.В. Ивашин, Е.Е. Щупак

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
220072 Минск, Беларусь

e-mail: ivashin@imaph.bas-net.by

Поступила в редакцию 09.02.2017 г.

В окончательной редакции 09.08.2017 г.

Проведено молекулярное моделирование влияния растворителя на излучательную константу скорости k_r синглетного кислорода. Данное исследование включало поиск наиболее вероятных конформаций комплексов молекул синглетного кислорода и 10 растворителей и расчет для них дипольных моментов M переходов $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$ (M_{a-b}) и $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ (M_{a-X}) молекулы кислорода. Показано, что усреднение M_{a-b} по конформациям с учетом вероятности их образования для комплексов, не содержащих атомы с большим атомным номером (Cl, S), позволяет получить значения, которые, как правило, хорошо коррелируют с поведением k_r на эксперименте. Учет возможности уменьшения расстояния (по сравнению с равновесным) между молекулами в столкновительном комплексе при комнатной температуре позволил добиться удовлетворительного соответствия расчетных и экспериментальных данных также для комплексов с CCl_4 , C_2Cl_4 и CS_2 . Полученные данные свидетельствуют о том, что на k_r оказывает влияние целый ряд факторов. Имеющая место в ряде случаев корреляция k_r с молекулярной поляризуемостью связана, с одной стороны, с ее влиянием на силу дисперсионных взаимодействий в комплексе, с другой — с тем, что она в определенной мере отражает положение верхних заполненных орбиталей молекулы растворителя. Оба фактора оказывают влияние на степень смешивания π -орбиталей молекулы синглетного кислорода с орбиталями молекулы растворителя, которое, как было установлено ранее, способствует активации перехода $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$ и заимствованию его интенсивности переходом $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$.

DOI: 10.21883/OS.2018.01.45354.32-17

1. Введение

С учетом обменного взаимодействия двух электронов открытой π_g -оболочки основное состояние молекулярного кислорода является триплетным ($X^3\Sigma_g^-$), а два нижних возбужденных состояния — синглеты с энергией возбуждения $\sim 7900 \text{ cm}^{-1}$ ($a^1\Delta_g$) и $\sim 13000 \text{ cm}^{-1}$ ($b^1\Sigma_g^+$) [1]. Молекулярный кислород в состоянии $^1\Delta_g$ принято называть синглетным кислородом. Он играет важную роль в различных фотохимических, фотобиологических и темновых окислительных процессах [1–3], находит широкое практическое применение [4,5]. Наилучший метод обнаружения синглетного кислорода и контроля реакций с его участием — регистрация полосы фосфоресценции при $1.27 \mu\text{m}$, которая соответствует переходу $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$. Этот переход, как и другие переходы между указанными выше а-, b- и X-состояниями строго запрещены в электрическом дипольном приближении. Вместе с тем их интенсивность в поглощении [6,7] и испускании [8,9] существенно возрастает в газовой и жидкой фазах за счет взаимодействия с молекулами посторонних газов и растворителя. Для излучательной константы скорости k_{a-X} по сравнению с k_{b-X} этот эффект существенно больше. При этом k_{a-X} в растворителях увеличивается на несколько порядков и варьирует от $\sim 0.2 \text{ s}^{-1}$ (H_2O) до $\sim 4 \text{ s}^{-1}$ (CH_2I_2) [9–14].

Первая теоретическая модель, объясняющая влияние растворителя на вероятность перехода $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$, бы-

ла предложена в работе Лонга и Кернса [15]. В ней предполагается, что интенсивность перехода $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ в столкновительном комплексе заимствуется из разрешенных переходов молекулы растворителя, имеющих смешанный синглет-триплетный характер за счет взаимодействия с молекулой O_2 . Позже Огилби [10] обратил внимание на заметное усиление k_{a-X} в растворе CS_2 и связал это с зависимостью k_{a-X} от поляризуемости растворителя с учетом теоретической модели Эндрюса и Хадсона [16], объясняющей влияние поляризуемости растворителя на запрещенные радиационные переходы в линейных полиенах. В работе Дарманяна [17] отмечается наличие определенной корреляции k_{a-X} с потенциалом ионизации растворителя.

Наблюдаемая на эксперименте зависимость k_{a-X} (в дальнейшем k_r) от свойств среды в определенной мере связана с варьированием плотности фотонных состояний и напряженности электромагнитного поля $f(n)$, в котором находится излучаемая молекула, в соответствии с выражением $k_r(n) = k_0 f(n)^2$, где $k_0 \sim M^2$ — радиационная константа скорости в вакууме [18], определяемая дипольным матричным элементом перехода M . Учет влияния $f(n)$ на k_r проводился в работе [19] с использованием макроскопических моделей виртуальной и реальной полостей [18]. В более ранней работе [14] Шмидт аппроксимировал влияние n соотношением $k_r(n) \sim n^2$, которое согласуется с экспериментальными данными для 9-метилантрацена [20,21]. Такая зависимость не соответствует какой-либо известной на данный

момент теоретической модели. Вместе с тем она близка к зависимости $k_r(n) = k_0(n^2 + 2)/3$, предсказываемой в рамках микроскопической модели [22] влияния среды. Кроме того для известных макроскопических моделей она соответствует среднему наклону зависимости $\lg k_r/k_0$ от n для $n < 1.7$ [18]. Вне зависимости от используемой модели поведение k_r в различных растворителях не сводится к зависимости $k_r \sim nf(n)^2$.

Теоретическая модель Минаева [23,24] связывает усиление флуоресценции $a \rightarrow X$ с возникновением электрического дипольного момента перехода $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$ (M_{a-b}) в столкновительном комплексе, который заимствует интенсивность для перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$. Показано, что величина M_{a-b} определяется различием дипольных моментов ($\Delta\mu_{xy}$) $\pi_{g,x}$ - и $\pi_{g,y}$ -орбиталей молекулы кислорода в столкновительном комплексе. При определенных ориентациях молекул в комплексе пространственное расположение одной из орбиталей способствует переносу части электронной плотности на молекулу растворителя, а для другой — в меньшей мере.

Модель Минаева была экспериментально подтверждена в работах Шмидта и Огилби [13,25], в которых было установлено, что усиление радиационных переходов $a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$ и $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ действительно имеет одинаковую природу. В работе Шмидта [14] предпринята попытка расчета радиационной скорости синглетного кислорода в расчете на одно столкновение (P_{a-X}). При этом P_{a-X} аппроксимируется в виде произведения двух функций: $P_{a-X} = f(R)g(V_{vdw})$, одна из которых ($f(R)$) описывает зависимость P_{a-X} от молекулярной поляризуемости и другая ($g(V_{vdw})$) — от размеров молекулы растворителя. Проведенный анализ позволил предположить, что электрический дипольный момент перехода M_{a-X} прямо пропорционален молекулярной поляризуемости.

С теоретической точки зрения такая зависимость не очевидна. Поляризуемость может способствовать смешиванию π_g -орбиталей O_2 с подходящими орбиталями молекулы растворителя (см. ниже). Вместе с тем заметное влияние на величину дипольного момента может оказывать также расстояние между молекулами, их взаимное положение, а также энергетический зазор между смешиваемыми орбиталями. В последнем случае может наблюдаться зависимость k_{a-X} не только от поляризуемости растворителя, но и от его редокс-свойств. Такая зависимость, хотя и имеет место [17], выражена хуже, чем зависимость от молекулярной поляризуемости.

Проведенное нами ранее квантово-химическое моделирование комплексов молекулярного кислорода в основном состоянии с порфиринами указывает на слабость межмолекулярного взаимодействия в этом случае [26]. Вместе с тем экспериментальные данные [27] указывают на то, что излучательная константа скорости перехода $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ немного больше таковой в поглощении. Из этого следует, что в возбужденном состоянии O_2 по сравнению с основным среда оказывает большее

возмущающее действие на электронные переходы, что может свидетельствовать о более сильном межмолекулярном взаимодействии в этом случае. При этом не ясно, происходит излучательная дезактивация синглетного кислорода в столкновительных комплексах со случайным набором ориентаций молекул друг относительно друга или преимущественно из нескольких возможных конформаций комплекса O_2 с молекулами растворителя.

В настоящей работе проведены расчеты структуры, колебательных и электронных состояний, а также дипольных моментов переходов $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$ и $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ комплексов $^1\Delta_g$ -кислорода с молекулами десяти различных растворителей: вода, метанол, этанол, фторированный этанол, ацетонитрил, ацетон, четыреххлористый углерод, тетрахлорэтилен, бензол, сероуглерод. На этой основе установлены структурные и электронные факторы, оказывающие влияние на поведение константы скорости спонтанного испускания синглетного кислорода в данных растворителях.

2. Методы

Расчеты выполнялись в рамках квантово-химических пакетов программ Gaussian 09 (A.01) [28] и ORCA 2.9 [29]. Моделирование межмолекулярных взаимодействий молекулярного кислорода в основном и $^1\Delta_g$ -состояниях с молекулами растворителя проводилось с использованием функционалов B3LYP-DCP [30–33] и wB97XD [34]. Оба функционала позволяют улучшить результаты расчетов различных ван-дер-ваальсовых комплексов и, в частности, образованных за счет π - π -взаимодействий. Проведенные нами расчеты показали, что в случае использования функционала B3LYP-DCP предсказываются меньшие расстояния между молекулами в комплексе. При таком подходе используются псевдопотенциалы типа гауссианов для атомов H, C, N и O, которые корректируют распределение электронной плотности на больших расстояниях от атомных центров. К сожалению, соответствующие параметры для атомов S и Cl на данный момент отсутствуют. По этой причине приведенные в работе данные относятся к структурам, оптимизированным с использованием функционала wB97XD.

Как и в работах [35,36] $^1\Delta_g$ -состояние моделировалось электронной конфигурацией, соответствующей однократному заселению $\pi_{g,x}$ - и $\pi_{g,y}$ -орбиталей, и с этой целью в расчетах использовался метод DFT в неограниченном по спину варианте (UDFT). Такой подход позволяет получить корректное значение длины связи O—O в различных состояниях, а также правильно предсказать величину энергетического зазора между состояниями $a^1\Delta_g$ и $X^3\Sigma_g^-$. Процедура оптимизации геометрии комплекса синглетного кислорода с молекулой растворителя вначале проводилась с участием молекулы кислорода в триплетном состоянии. Затем полученная структура использовалась в качестве исходной в соответствующих

расчетах для синглетного кислорода. Связано это с тем, что различие в геометрии комплексов в данных состояниях незначительно, а выбранный метод расчета позволяет точно воспроизвести электронную конфигурацию молекулы кислорода только в триплетном состоянии. Для всех оптимизированных структур проводился расчет колебаний. В случае обнаружения мнимых частот осуществлялся поиск новой геометрии комплекса.

Расчет электродипольных моментов переходов O_2 в комплексах с молекулами растворителя проводился методом DFT/MRCI в ограниченном по спину варианте для открытых оболочек (ROS) в рамках пакета программ ORCA 2.9. В активное пространство в большинстве расчетов включались две верхние заполненные и две нижние вакантные орбитали. Как показали пробные расчеты, дальнейшее увеличение количества активных орбиталей приводит к незначительному росту рассчитываемых дипольных моментов переходов, однако заметно увеличивает время расчетов. В качестве основного базисного набора был выбран def2-TZVP, вспомогательного — def2-TZVP/C.

Для определения дипольных моментов $\pi_{g,x}$ - и $\pi_{g,y}$ -орбиталей синглетного кислорода в комплексе с молекулой растворителя (см. выше) использовался квантово-химический пакет Multiwfn [37].

3. Результаты и обсуждение

В целом проведенные нами расчеты дипольных моментов переходов и дипольных моментов π_g -орбиталей (см. разд. Методы) хорошо согласуются с теорией Минаева. Действительно, разница дипольных моментов орбиталей $\Delta\mu_{xy}$ удовлетворительно воспроизводит дипольный момент перехода $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$. Расчеты $\Delta\mu_{xy}$ не требуют больших вычислительных ресурсов и могут быть использованы для оценки значений M_{a-b} в более сложных моделях, описывающих поведение синглетного кислорода в растворителях. Например при моделировании взаимодействий синглетного кислорода с молекулярными кластерами.

Займствование интенсивности перехода $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$ зависит от энергетических зазоров между a -, b - и X -состояниями. Согласно экспериментальным данным, длина волны переходов $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$ и $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ практически не зависит от растворителя. К сожалению, использованный нами метод расчета (DFT/MRCI) предсказывает большее, чем это имеет место на эксперименте, варьирование энергетических зазоров между a -, b - и X -состояниями. По этой причине в качестве относительной меры M_{a-x} в настоящей работе мы используем рассчитанные значения M_{a-b} . Как было показано ранее [1], между значениями M_{a-b} и M_{a-x} имеет место прямая линейная зависимость.

Рассмотрение полученных результатов начнем с анализа расчетных данных для возможных комплексов синглетного кислорода с молекулой воды. Затем, переходя

к другим растворителям, постараемся выявить причины изменения k_T и добиться соответствия с экспериментальными данными.

Вода (H_2O)

Оптимизация геометрии комплекса молекулы синглетного кислорода с молекулой воды приводит к двум устойчивым конформациям. Одна из полученных структур $[O_2 \cdots H_2O]/H$ (рис. 1, *a*) соответствует расположению молекулы воды вблизи одного из атомов водорода молекулы воды ($d(O \cdots H) = 2.72 \text{ \AA}$ в случае расчета методом uwB97XD/6-311 + G(2df,2p)). При расположении молекулы кислорода над плоскостью молекулы воды напротив ее атома O получить устойчивую конформацию не удалось. Такое поведение не зависит от выбранного функционала и природы возбужденного состояния (синглет, триплет). Оно свидетельствует о том, что взаимодействие с участием π -орбиталей молекулярного кислорода и молекулы воды энергетически не выгодно. Еще одна устойчивая конформация комплекса молекулы воды и молекулы синглетного кислорода $[H_2O \cdots O_2]/O$ (рис. 1, *a*) соответствует их расположению в одной плоскости, при этом молекула кислорода находится со стороны атома O молекулы H_2O на оси, делящей угол HOH пополам.

На наш взгляд, наличие минимумов на потенциальной поверхности взаимодействия молекулярного кислорода и молекулы растворителя может оказывать влияние на траекторию сближения молекул и геометрию образующегося столкновительного комплекса. Выявленная в этом случае и для других рассмотренных в настоящей работе комплексов O_2 с молекулами растворителя слабость межмолекулярных взаимодействий, скорее всего, способствует их разрушению через какое-то время после их образования. Однако для других возможных контактов время жизни столкновительного комплекса, скорее всего, заметно меньше и можно предположить, что они не играют определяющей роли в стимулировании излучательной способности синглетного кислорода.

Рассчитанные значения M_{a-b} для комплексов синглетного кислорода с молекулой воды представлены на рис. 1, *a* рядом с соответствующей структурой. Для комплекса $[O_2 \cdots H_2O]/H$ по сравнению с $[H_2O \cdots O_2]/O$ значение M_{a-b} оказалось больше, что не коррелирует с атомной поляризуемостью атома, с которым имеет место контакт молекулы кислорода. Одна из причин варьирования M_{a-b} связана с различием в энергии орбиталей молекулы воды, с которыми преимущественно смешивается одна из π_g -орбиталей молекулы кислорода. Определенное влияние оказывает также то, что контакт со стороны атома O оказывает дестабилизирующее влияние на π_g -орбитали молекулы O_2 , а также различие во взаимном положении молекул в комплексе.

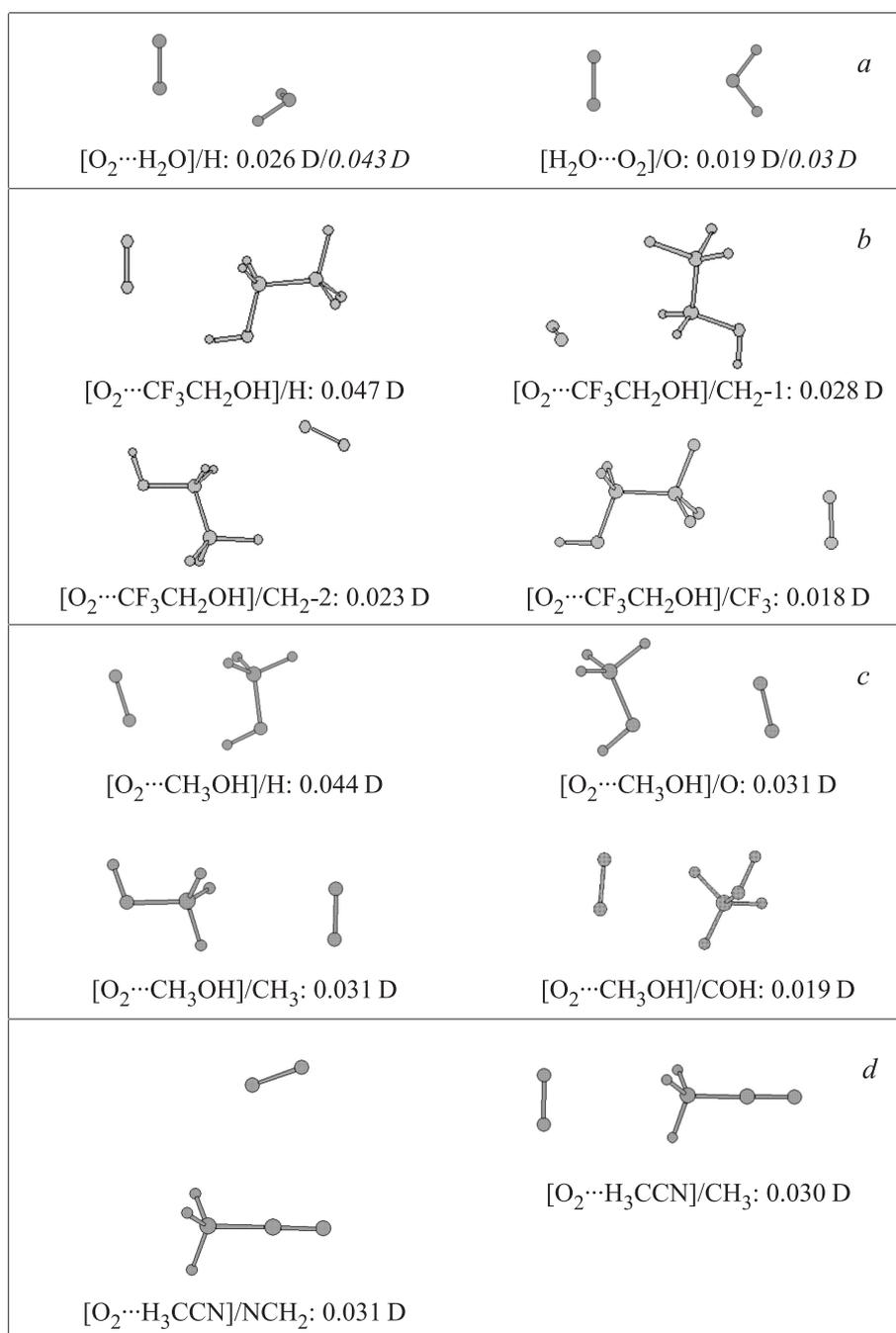


Рис. 1. Конформации комплексов синглетного кислорода с молекулами воды (*a*), фторированного этанола (*b*), метанола (*c*) и ацетонитрила (*d*) по данным оптимизации геометрии методом uwB97XD/6-311+g(2df,2p). Рядом приведены рассчитанные значения M_{a-b} в равновесной геометрии и (для комплексов с водой — курсив) при ее изменении, моделирующем уменьшение расстояния между молекулами при комнатной температуре (см. текст).

Молекула воды в растворе вовлечена в межмолекулярные водородные связи. При этом имеет место динамическая картина перехода одних кластеров в другие. Определение траекторий движения молекулы кислорода в такой среде и вероятности образования той или иной конформации представляет собой очень сложную задачу. В настоящей работе мы исходим из того, что контакт с образованием опи-

санных выше структур равновероятен. Один из них соответствует движению молекулы кислорода со стороны атомов водорода, другой — со стороны атома O. Как будет показано ниже, это и другие предположения, касающиеся структуры и вероятности образования столкновительных комплексов, в сочетании с рассчитанными значениями M_{a-b} позволили в большинстве случаев добиться удовлетворительного соответ-

ствия с данными изменения k_r в ряду рассмотренных растворителей.

Фторированный этанол (CF_3CH_2OH)

Проведенный поиск устойчивых конформаций комплексов синглетного кислорода с CF_3CH_2OH выявил четыре структуры (рис. 1, *b*). Одна из них ($[O_2 \cdots CF_3CH_2OH]/H$) подобна структуре $[O_2 \cdots H_2O]/H$. Две других, $[O_2 \cdots CF_3CH_2OH]/CH_2-1$ и $[O_2 \cdots CF_3CH_2OH]/CH_2-2$, соответствуют различному расположению молекулы кислорода возле группы CH_2 . В конформации $[O_2 \cdots CF_3CH_2OH]CF_3$ молекула кислорода находится рядом с группой CF_3 .

Самое большое рассчитанное значение M_{a-b} для отмеченных выше комплексов $[O_2 \cdots CF_3CH_2OH]$ было получено для структуры $[O_2 \cdots CF_3CH_2OH]/H$. Оно в ~ 1.8 раз больше по сравнению с таковым для $[O_2 \cdots H_2O]/H$, что коррелирует с уменьшением энергетического зазора между смешиваемыми орбиталями. В предположении, что образование всех четырех конформаций $[O_2 \cdots CF_3CH_2OH]$ равновероятно, среднее значение M_{a-b} равно 0.029 D. По сравнению с соответствующим средним значением M_{a-b} для комплексов $[O_2 \cdots H_2O]$ оно в 1.29 раз больше, что для константы скорости $k_r(M)$ радиационного перехода $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ в вакууме дает значение, большее в $(1.29)^2 \approx 1.7$ раз. В настоящей работе зависимость k_r от свойств среды, определяющих плотность фотонных состояний и напряженность поля $f(n)$, мы аппроксимируем зависимостью $k_r \sim n^2$ (см. Введение). С учетом этой поправки нормированное по отношению к воде значение излучательной константы скорости синглетного кислорода $(k_r/n^2)_H$ составляет 1.7 (таблица). Как видим, расчетные и экспериментальные данные находятся в очень хорошем соответствии.

Метанол (CH_3OH)

При моделировании взаимодействия синглетного кислорода с молекулой метанола обнаружено четыре типа равновесных структур (рис. 1, *c*). Конформации $[O_2 \cdots CH_3OH]/H$ и $[O_2 \cdots CH_3OH]/O$ подобны рассмотренным выше для комплексов O_2 с H_2O (с соответствующим обозначением после наклонной черты). Конформация $[O_2 \cdots CH_3OH]/CH_3$ соответствует расположению O_2 над группой CH_3 , как это имеет место для комплекса $[O_2 \cdots CF_3CH_2OH]/CF_3$. Еще одна из обнаруженных конформаций довольно специфична. В ней молекула кислорода располагается над плоскостью, которую образуют атомы НОС (рис. 1, *c*, структура $[O_2 \cdots CH_3OH]/COH$). Подобные структуры для комплексов с молекулами H_2O и CF_3CH_2OH получить не удалось. Наибольшие коэффициенты примешиваемой орбитали в этом случае находятся на двух СН-связях группы CH_3 . Для данной конформации имеется ее аналог, расположенный с противоположной стороны плоскости НОС.

Усредненные (см. рис. 1–3 и текст) значения рассчитанных дипольных моментов перехода M_{a-b} (в ед. D) молекулярного кислорода в комплексе с молекулой растворителя и нормированные (в скобках) значения $(M_{a-b}^2)_H$ в равновесной геометрии комплексов (1) и при ее изменении, моделирующем уменьшение расстояния между молекулами при комнатной температуре (2). Приведены также значения молярной рефракции растворителя R (mL/mol), экспериментальные значения излучательной константы скорости синглетного кислорода k_r (s^{-1}) по данным работ [14,38–42] и ее относительные значения $(k_r/n^2)_H$ с учетом поправки на свойства среды

Растворитель	R	k_r	$(k_r/n^2)_H$	$M_{a-b} (M_{a-b}^2)_H$	
				1	2
H_2O	3.7	0.21	1	0.023 (1)	0.036 (1)
CF_3CH_2OH	13.2	0.33	1.7	0.029 (1.7)	
CH_3OH	8.3	0.39	1.9	0.03 (1.8)	
CH_3CN	11.2	0.45	2.1	0.031 (1.9)	
CH_3CH_2OH	12.9	0.55	2.5	0.034 (2.3)	
$(CH_3)_2CO$	16.2	0.54	2.5	0.033 (2.2)	
CCl_4	26.4	1.17	4.7	0.036 (2.6)	0.078 (4.7)
C_6H_6	26.2	1.5	5.6	0.09 (16)	
C_2Cl_4	30.3	1.89	7.1	0.042 (3.5)	0.086 (5.6)
CS_2	21.3	3.14	10	0.032 (2)	0.11 (9.3)

Среднее значение M_{a-b} (0.03 D) для рассмотренных выше пяти комплексов $[O_2 \cdots CH_3OH]$ больше, чем в случае комплексов с молекулами воды и фторированного этанола, и находится в хорошем соответствии с данными по изменению k_r с учетом влияния на нее других факторов, зависящих от n (таблица).

Ацетонитрил (H_3CCN)

Одна из устойчивых конформаций ($[O_2 \cdots H_3CCN]/NCH_2$) характеризуется расположением молекулы кислорода в плоскости, проходящей через CN-связь и делящей угол между двумя СН-связями пополам (рис. 1, *d*). При этом такого типа комплексов может быть три — по числу возможных сочетаний атомов водорода. Принципиально другая конформация $[O_2 \cdots H_3CCN]/CH_3$ соответствует расположению молекулы кислорода над CH_3 -группой. В принципе таких структур тоже может быть три. Они также отличаются лишь тем, между двумя какими СН-связями располагается молекула воды. Однако в этом случае, как и для рассмотренных выше комплексов с участием CH_3 - и CF_3 -групп, расстояние между молекулами кислорода в трех конформациях слишком мало, чтобы рассматривать их в качестве самостоятельных. Следует также иметь в виду, что образованию такого типа комплексов в отличие от других соответствует, по сути, одна траектория движения молекулярного кислорода.

С учетом этих замечаний среднее значение M_{a-b} для комплексов $[O_2 \cdots H_3CCN]$ составляет 0.031 D. Это позволяет предположить увеличение $k_r(M)$ в ацетонитриле

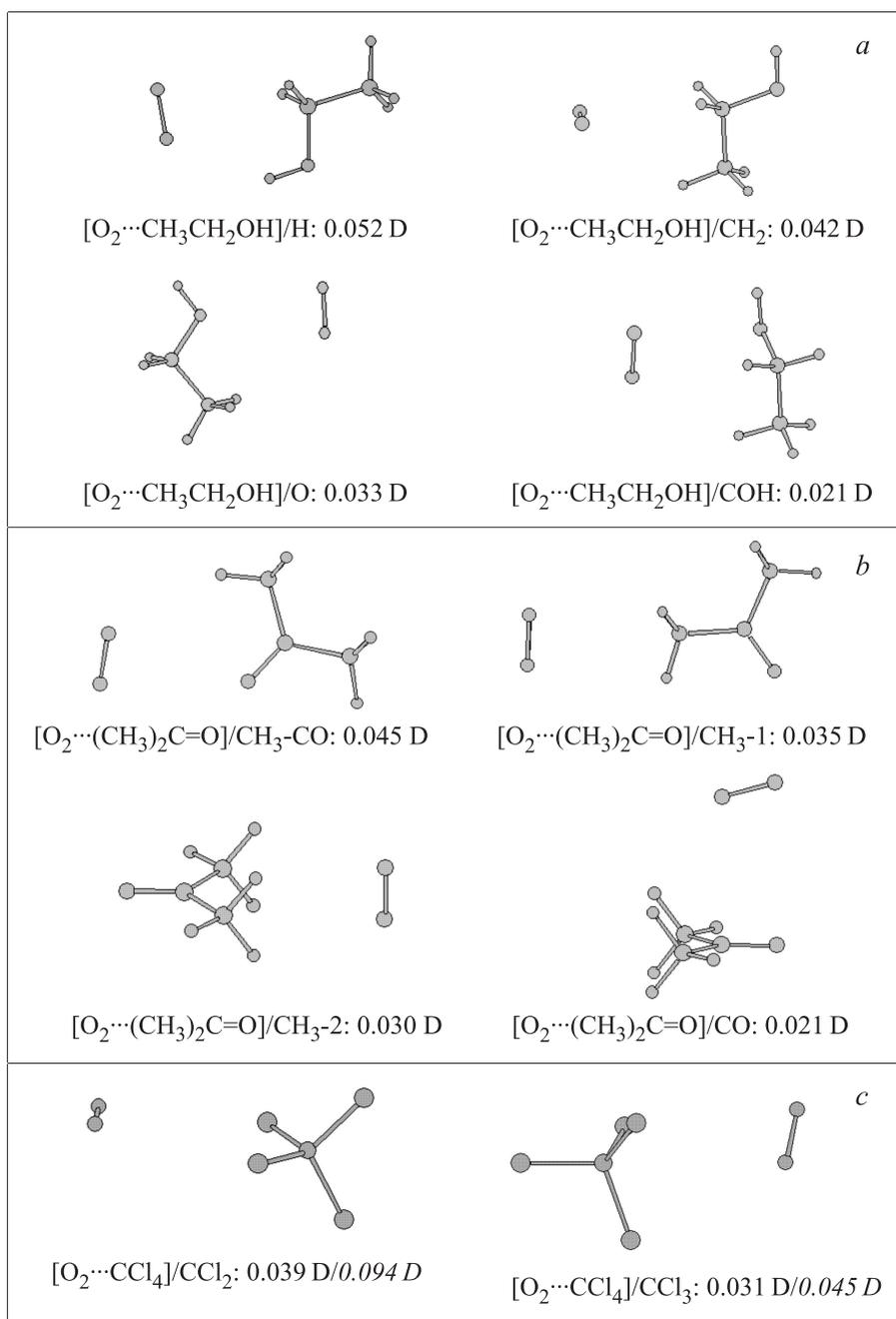


Рис. 2. Конформации комплексов синглетного кислорода с молекулами этанола (а), ацетона (b) и четыреххлористого углерода (с) по данным оптимизации геометрии методом uwB97XD/6-311+g(2df, 2p). Рядом приведены рассчитанные значения M_{a-b} в равновесной геометрии и (для комплексов с CCl_4 — курсив) при ее изменении, моделирующем уменьшение расстояния между молекулами при комнатной температуре (см. текст).

по сравнению с водой в 1.9 раз, что немного меньше соответствующего значения $(k_r/n^2)_H = 2.1$.

Этанол (CH_3CH_2OH)

По сравнению с фторированным аналогом в данном случае было обнаружено больше устойчивых структур. Этот неожиданный результат был тщательно проверен путем оптимизации геометрии комплексов

$[O_2 \cdots CF_3CH_2OH]$ с использованием в качестве исходной структуры соответствующих конформаций $[O_2 \cdots CH_3CH_2OH]$.

Для четырех структур $[O_2 \cdots CH_3CH_2OH]$ рассчитанное значение M_{a-b} составило 0.052, 0.042, 0.033 и 0.021 D (рис. 2, а). Для трех других конформаций (не показанных на рис. 2, а) значение M_{a-b} оказалось меньше 0.014 D. В этих конформациях $k_r(M)$ приблизительно на порядок меньше по сравнению со средним значением $k_r(M)$

для трех из четырех конформаций (представленных на рис. 2, а) с наибольшими значениями M_{a-b} . Учитывая это обстоятельство, можно предположить, что они оказывают слабое влияние на кинетику излучательной дезактивации синглетного кислорода, и при усреднении значений M_{a-b} ими можно пренебречь. В этом случае среднее значение M_{a-b} для комплексов $[O_2 \cdots CH_3CH_2OH]$ с учетом того, что в конформации $[O_2 \cdots CH_3CH_2OH]/COH$ возможно образование двух комплексов (с двух сторон плоскости, которую можно провести через два атома С и атом О), равно 0.034 D. Соответственно нормированное по отношению к воде значение $(M_{a-b})_H$ составляет 2.3, что хорошо согласуется с $(k_r/n^2)_H = 2.5$.

Ряд структур среди комплексов синглетного кислорода с молекулами H_2O , CF_3CH_2OH , CH_3OH и CH_3CH_2OH имеют подобную структуру, что облегчает анализ причин различия их значений M_{a-b} . Так, для конформаций типа $[O_2 \cdots X]/H$ большее значение M_{a-b} для всех комплексов со спиртами по сравнению с водой можно связать с несколько меньшим расстоянием между молекулой кислорода и атомом $H(OH)$, а также большим значением энергии для примешиваемой орбитали. Однако четкой корреляции с одним из этих параметров для всего ряда найти не удалось. Как выяснилось, определенное значение имеет не только расстояние до атома $H(OH)$, но и взаимное расположение молекулы кислорода и этой группы. Не удается также объяснить поведение k_r в ряду данных растворителей, предполагая, что оно определяется преимущественно различиями значений M_{a-b} для конформаций типа $[O_2 \cdots X]/H$.

В ряду H_2O , CH_3OH , CH_3CH_2OH значение $(k_r/n^2)_H$ качественно коррелирует с молекулярной рефракцией растворителя R , которая, как известно, прямо пропорциональна молекулярной поляризуемости (таблица). Однако фторированный этанол из этой зависимости выпадает. С чем это можно связать?

У рассматриваемых молекул спиртов один из атомов Н молекулы воды замещен алкильными группами (CH_3 , C_2H_5). Валентные $2p$ - и $2s$ -орбитали атома С по сравнению с соответствующими орбиталями атомов Н и О имеют большую энергию. По этой причине энергия верхних молекулярных орбиталей молекул спиртов (по сравнению с H_2O) за счет примешивания коэффициентов на атомах углерода повышается. Это в свою очередь способствует смешиванию с π_g -орбиталями молекулярного кислорода и росту излучательной способности. Увеличение количества алкильных групп сопровождается ростом молярной рефракции. Поэтому в ряду H_2O , CH_3OH , CH_3CH_2OH k_r коррелирует с R .

Валентные $2s$ - и $2p$ -орбитали атома F расположены глубже соответствующих орбиталей атомов Н, С и О. Поэтому фторирование этанола ухудшает условия переноса на него части электронной плотности с орбиталей молекулярного кислорода и соответствующим образом сказывается на k_r фторированного этанола. Корреляция k_r с R в данном случае отсутствует, поскольку по экспериментальным данным для фторированного этанола

она больше (таблица). Однако следует отметить, что поляризуемость атома F меньше, чем атома Н, и в случае расчета молекулярной поляризуемости и соответственно R аддитивным методом для CF_3CH_2OH она оказывается меньше, чем для CH_3CH_2OH . В этом случае зависимость k_r от R имеет место. Это можно объяснить тем, что поляризуемость атомов Н и F коррелирует с энергией их валентных орбиталей.

Ацетон ($(CH_3)_2C=O$)

Найденные устойчивые конформации комплексов синглетного кислорода с $(CH_3)_2C=O$ (рис. 2, b) соответствуют расположению молекулы кислорода над группой CO — $[O_2 \cdots (CH_3)_2C=O]/CO$, напротив одной из CH_3 -групп — $[O_2 \cdots (CH_3)_2C=O]/CH_3-1$, между двумя CH_3 -группами — $[O_2 \cdots (CH_3)_2C=O]/CH_3-2$, а также между CO - и CH_3 -группами — $[O_2 \cdots (CH_3)_2C=O]/CH_3-CO$. С конформацией $[O_2 \cdots (CH_3)_2C=O]/CH_3-2$ можно соотнести образование только одного комплекса, с остальными — по два. Усреднение по конформациям с учетом этого обстоятельства дает значение M_{a-b} , равное 0.033 D. Отсюда можно предположить увеличение $k_r(M)$ синглетного кислорода в ацетоне по сравнению с водой в ~ 2.2 раз, что немного меньше значения $(k_r/n^2)_H = 2.5$.

Меньшее значение M_{a-b} для $[O_2 \cdots (CH_3)_2C=O]/CH_3-1$ по сравнению с $[O_2 \cdots (CH_3)_2C=O]/CH_3-CO$ можно связать с большим расстоянием в этом случае между молекулой кислорода и CH_3 -группой. Еще большее уменьшение M_{a-b} для двух оставшихся конформаций обусловлено тем, что они оказались менее благоприятны для возникновения различия в дипольных моментах π_x - и π_y -орбиталей (см. выше).

Четыреххлористый углерод (CCl_4)

Обнаруженные конформации комплекса CCl_4 с синглетным кислородом представлены на рис. 2, c. Они соответствуют расположению молекулы O_2 над группой CCl_3 — $[O_2 \cdots CCl_4]/CCl_3$ и CCl_2 — $[O_2 \cdots CCl_4]/CCl_2$. Рассчитанные значения M_{a-b} для этих конформаций равны 0.031 и 0.039 D соответственно. Различие связано с тем, что для конформации $[O_2 \cdots CCl_4]/CCl_2$ перенос электронной плотности с π -орбитали O_2 происходит на два атома Cl, а для конформации $[O_2 \cdots CCl_4]/CCl_3$ — преимущественно на один. Расположению над группой CCl_3 соответствуют три положения, над группой CCl_2 — шесть. Усреднение M_{a-b} с учетом этого обстоятельства дает значение, равное 0.036 D. Соответственно значение $(M_{a-b})_H$ составляет 2.6. Это почти в два раза меньше $(k_r/n^2)_H = 4.7$. С чем это может быть связано?

Приведенные в этом и предыдущих разделах данные относились к расчетам, проведенным с использованием геометрических параметров в минимумах потенциальных поверхностей комплексов. В столкновительном комплексе при комнатной температуре расстояние между молекулами кислорода и растворителя может быть

заметно меньше. Как это может повлиять на рассчитываемые значения M_{a-b} и их различие в ряду исследуемых комплексов с молекулами растворителя?

С целью ответа на этот вопрос нами были рассчитаны потенциалы по координате, определяющей минимальное расстояние между молекулами кислорода и растворителя по данным оптимизации геометрии. Затем для новых структур, соответствующих повышению энергии комплекса в исходной конформации на kT ($\sim 210 \text{ см}^{-1}$), были вновь рассчитаны значения M_{a-b} (рис. 1, *a* и *2c*). Для комплексов с H_2O среднее значение M_{a-b} выросло в 1.6 раза, а для комплексов с CCl_4 — в 2.2 раза. Отношение средних значений M_{a-b} (см. выше) для комплексов с этими молекулами растворителя увеличилось до ~ 2.17 , что соответствует увеличению $k_r(M)$ в 4.7 раза в соответствии с $(k_r/n^2)_n = 4.7$.

Рассмотрение распределения электронной плотности для π -орбитали молекулы кислорода, которая смешивается с орбиталью молекулы растворителя, свидетельствует о том, что она в области контакта является антисвязывающей. При уменьшении расстояния между молекулами, с одной стороны, увеличивается смешивание, с другой стороны, увеличивается сила отталкивания их друг от друга. Самое большое увеличение M_{a-b} (в 2.4 раза) при уменьшении расстояния между молекулами имеет место для комплекса $[\text{O}_2 \cdots \text{CCl}_4]/\text{CCl}_2$. Этому способствуют, на наш взгляд, следующие причины. Атом Cl по сравнению с атомами H и O обладает большей электронной оболочкой, что позволяет перенести на него больше электронной плотности, поскольку она распределяется по большей поверхности (находится не только в контактной зоне) и легче меняет свою форму. По сравнению с соответствующими орбиталями молекулы H_2O энергия примешиваемых орбиталей CCl_4 заметно больше, что способствует смешиванию с π -орбиталями O_2 . Кроме того, смешивание осуществляется с участием обоих атомов O_2 , а их взаимное расположение благоприятствует большому различию в дипольных моментах π_x - и π_y -орбиталей ($\Delta\mu_{xy}$). Для конформации $[\text{O}_2 \cdots \text{CCl}_4]/\text{CCl}_3$ по сравнению с конформацией $[\text{O}_2 \cdots \text{CCl}_4]/\text{CCl}_2$ $\Delta\mu_{xy}$ не такое большое, следствием чего является существенно меньший эффект изменения M_{a-b} при варьировании расстояния между молекулами в комплексе.

Тетрахлорэтилен (C_2Cl_4)

Одна из равновесных конформаций ($[\text{O}_2 \cdots \text{C}_2\text{Cl}_4]/\text{CC}$) соответствует расположению молекулы кислорода параллельно связи CC над плоскостью молекулы C_2Cl_4 (рис. 3, *a*). Для двух других конформаций молекула кислорода находится в плоскости молекулы C_2Cl_4 и располагается параллельно (конформация $[\text{O}_2 \cdots \text{C}_2\text{Cl}_4]/\text{Cl1}$) или перпендикулярно (конформация $[\text{O}_2 \cdots \text{C}_2\text{Cl}_4]/\text{Cl2}$) CC -связи напротив соответствующих атомов Cl. Различие в рассчитанных значениях M_{a-b} качественно коррелирует с энергией примешиваемых молекулярных

орбиталей молекулы C_2Cl_4 и в случае конформаций типа $[\text{O}_2 \cdots \text{C}_2\text{Cl}_4]/\text{Cl}$ — с расстоянием от молекулы кислорода до атомов Cl. Так же как и в случае комплексов с CCl_4 , использование расчетных данных для равновесных конформаций приводит к предсказанию увеличения k_r , по сравнению с таковым в воде, в два раза меньшему, чем это имеет место на эксперименте. Это различие уменьшается при учете возможности сокращения расстояния между молекулами в столкновительном комплексе при комнатной температуре (см. выше), а также за счет того, что уменьшение расстояния между молекулой кислорода и атомами Cl приводит к более сильному увеличению M_{a-b} , чем это имеет место в случае соответствующих контактов с молекулой воды. Предсказываемое увеличение $k_r(M)$ в C_2Cl_4 по сравнению с H_2O при таком подходе — в 5.5 раз, на эксперименте — в 7 раз. На наш взгляд, это отличие можно связать с тем, что в конформации $[\text{O}_2 \cdots \text{C}_2\text{Cl}_4]/\text{CC}$ потенциал по координате, соответствующей смещению молекулы кислорода вдоль связи $\text{C}-\text{C}$, очень мягкий. И на самом деле активация свечения может происходить и в других положениях. Так, при смещении молекулы кислорода на 0.5 и 1 Å в сторону одной из пар атомов Cl энергия комплекса повышается соответственно на 15 и 50 см^{-1} . Дополнительное смещение из этих положений в направлении плоскости молекулы до повышения энергии комплекса на kT позволяет увеличить M_{a-b} по сравнению с равновесным положением в 2.1 и 2.6 раза соответственно. Это заметно больше, чем в случае уменьшения расстояния между молекулами по данной координате из равновесного положения (в 1.5 раза).

Сероуглерод (CS_2)

Равновесные конформации комплексов синглетного кислорода с молекулой сероуглерода представлены на рис. 3, *b*. Одна из них ($[\text{O}_2 \cdots \text{CS}_2]/\text{S}$) соответствует расположению молекулы кислорода со стороны атома S перпендикулярно оси симметрии молекулы CS_2 . В конформациях $[\text{O}_2 \cdots \text{CS}_2]/\text{CS-A}$ и $[\text{O}_2 \cdots \text{CS}_2]/\text{CS-C}$ молекула кислорода находится над молекулой CS_2 соответственно вдоль и перпендикулярно линии, которую можно провести через ее атомы. Обращает на себя внимание, что в конформации $[\text{O}_2 \cdots \text{CS}_2]/\text{CS-A}$ молекула кислорода расположена асимметрично относительно атома C. Соответствующая симметричная конформация оказалась неустойчивой. Наименее благоприятной для активации свечения синглетного кислорода является конформация $[\text{O}_2 \cdots \text{CS}_2]/\text{CS-C}$. Значение M_{a-b} в ней — 0.018 D, и при уменьшении расстояния между молекулами (см. выше) оно практически не увеличивается. Для двух других конформаций это увеличение (по тем же причинам, которые были указаны выше для CCl_4) значительно: в 2.4 и 3.1 раза. Так же как и в случае комплексов с CCl_4 и C_2Cl_4 , расчетные данные, полученные для равновесных конформаций комплексов $[\text{O}_2 \cdots \text{CS}_2]$,

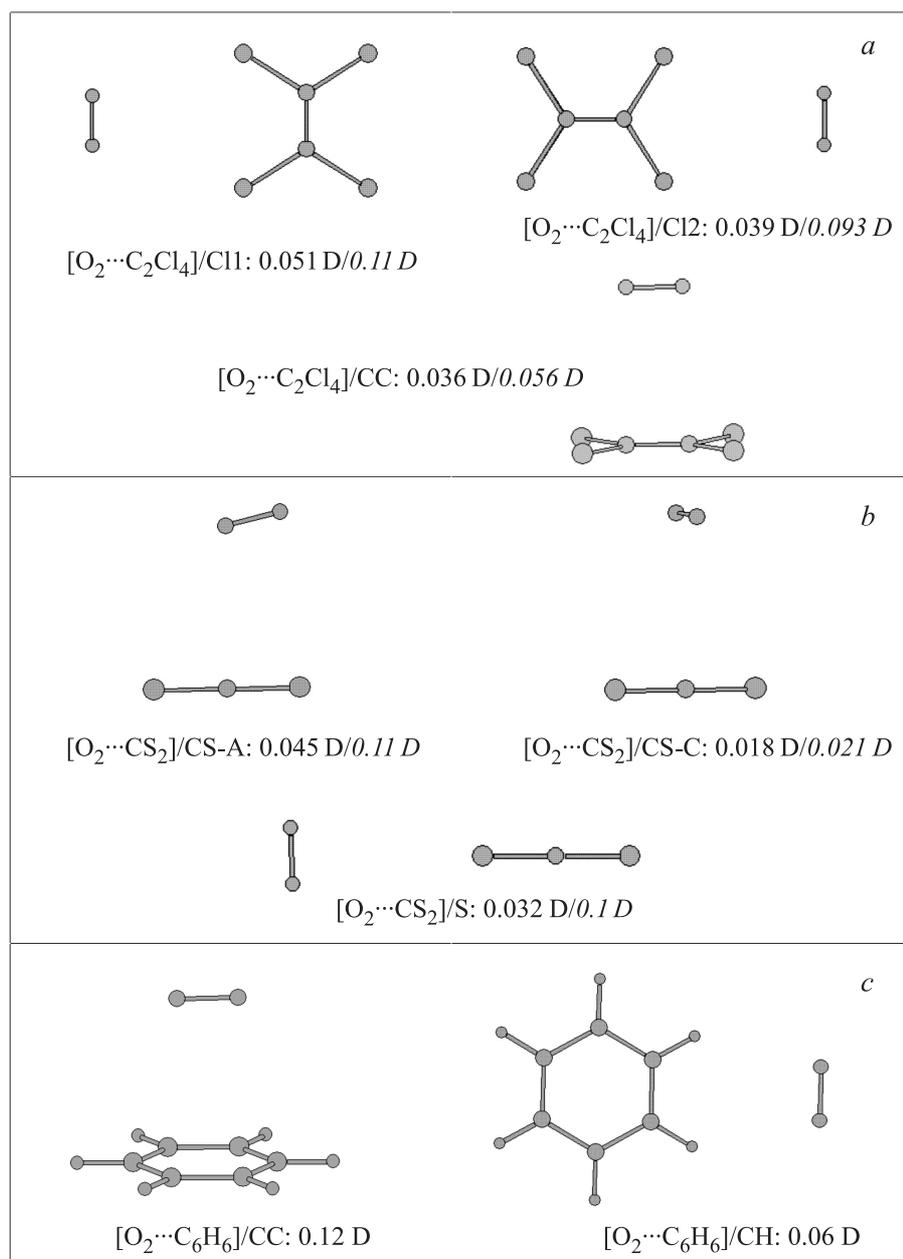


Рис. 3. Конформации комплексов синглетного кислорода с молекулами тетрахлорэтилена (a), сероуглерода (b) и бензола (c) по данным оптимизации геометрии методом $uwB97XD/6-311+g(2df, 2p)$. Рядом приведены рассчитанные значения M_{a-b} в равновесной геометрии и (для комплексов с C_2Cl_4 и CS_2 — курсив) при ее изменении, моделирующем уменьшение расстояния между молекулами при комнатной температуре (см. текст).

не позволяют правильно описать степень увеличения k_r в данном растворителе.

При усреднении значений M_{a-b} , полученных с учетом расстояний между молекулами, которые достижимы при комнатной температуре, мы исходили из следующего. Полученное значение M_{a-b} для конформации $[O_2 \cdots CS_2]/CS_2-C$ в 5 раз меньше, чем для двух других. Это означает, что в этом случае k_r уменьшается более чем в 20 раз и такую конформацию можно считать не активной. Молекула CS_2 имеет осевую симметрию и ориентация в пространстве примешиваемых π -орбиталей

практически определяется положением молекулы кислорода в комплексе. По этой причине вероятность встречи молекулы кислорода с молекулой CS_2 с образованием конформации типа $[O_2 \cdots CS_2]/CS-A$ в первом приближении пропорциональна площади цилиндра с радиусом $\sim 4 \text{ \AA}$ и высотой, равной длине молекулы CS_2 ($\sim 3.1 \text{ \AA}$). Для конформации $([O_2 \cdots CS_2])/S$ она может быть аппроксимирована площадью круга с радиусом, равным длине связи $O-O$ молекулы кислорода ($\sim 1.2 \text{ \AA}$). С учетом того, что у молекулы CS_2 два атома S , можно провести оценку, согласно которой вероятность

высвечивания синглетного кислорода из конформации $[\text{O}_2 \cdots \text{CS}_2]/\text{CS-A}$ по сравнению с $[\text{O}_2 \cdots \text{CS}_2]/\text{S}$ более чем на порядок больше.

Отношение значения M_{a-b} для $[\text{O}_2 \cdots \text{CS}_2]/\text{CS-A}$ и среднего значения M_{a-b} для конформаций $[\text{O}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}]$ в неравновесной геометрии составляет ~ 3.1 . Для $k_r(M)$ это дает различие в 9.6 раза в хорошем соответствии с $(k_r/n^2)_n = 10$.

Бензол (C_6H_6)

Обнаруженные равновесные конформации в данном случае (рис. 3, c) соответствуют расположению молекулы кислорода над (конформация $[\text{O}_2 \cdots \text{C}_6\text{H}_6]/\text{CC}$) и в плоскости молекулы бензола ($[\text{O}_2 \cdots \text{C}_6\text{H}_6]/\text{CH}$). В первом случае к π -орбитали O_2 примешивается одна из π -орбиталей молекулы бензола, во втором — σ -орбитали СН-групп. Рассчитанные значения M_{a-b} для данных конформаций различаются почти в два раза. Большее значение для комплекса $[\text{O}_2 \cdots \text{C}_6\text{H}_6]/\text{CC}$ коррелирует с тем, что примешиваемая орбиталь имеет большую энергию. Интересно, что расчетные данные позволяют удовлетворительно предсказать рост $k_r(M)$ в бензоле по сравнению с водой в предположении, что активация свечения происходит только в конформации $[\text{O}_2 \cdots \text{C}_6\text{H}_6]/\text{CH}$, для которой значение M_{a-b} составляет 0.06 D. На наш взгляд, это может быть связано с тем, что в растворе молекулы бензола образуют агрегаты с параллельным и перпендикулярным друг другу расположением молекул, и это обстоятельство уменьшает вероятность образования комплексов типа $[\text{O}_2 \cdots \text{C}_6\text{H}_6]/\text{CC}$. Более детальный анализ поведения синглетного кислорода в данном растворителе, равно как и в рассмотренных выше, требует проведения расчетов для более сложных моделей, учитывающих динамику молекулярных взаимодействий в растворе.

В заключение следует отметить, что в настоящей работе были представлены данные о возможных конформациях комплексов синглетного кислорода с молекулами 10 растворителей и проведен анализ рассчитанных для них дипольных моментов перехода $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$ молекулы кислорода. Как оказалось, усреднение M_{a-b} по равновесным конформациям с учетом сделанных предположений относительно вероятности их образования для комплексов, не содержащих атомы с большим атомным номером (Cl, S), в большинстве случаев позволяет получить значения, которые хорошо коррелируют с поведением k_r согласно экспериментальным данным. Учет возможности уменьшения расстояния между молекулами в столкновительном комплексе при комнатной температуре позволил добиться удовлетворительного соответствия расчетных и экспериментальных данных также для комплексов с молекулами CCl_4 , C_2Cl_4 , и CS_2 . Полученные данные свидетельствуют о том, что на M_{a-b} и k_r оказывает влияние целый ряд факторов. Отмеченное ранее наличие определенной корреляции k_r с молекулярной поляризуемостью α или молярной рефракции

($R \sim \alpha$) можно связать со следующим. С увеличением α возрастает сила дисперсионных взаимодействий молекул в комплексе. Это благоприятствует уменьшению расстояния между их электронными оболочками и, как следствие, смешиванию одной из частично заполненных π_x - и π_y -орбиталей молекулы синглетного кислорода с подходящими орбиталями молекулы растворителя, что увеличивает M_{a-b} . Для многих растворителей в смешивании принимают участие преимущественно несколько верхних заполненных орбиталей, природа которых определяется геометрией комплекса. Как правило, они расположены глубже частично заполненных π -орбиталей синглетного кислорода и увеличение их энергии способствует отмеченному выше смешиванию и соответственно усилению переходов a-b и a-X. Это обстоятельство может способствовать корреляции k_r не только с редокс-свойствами, но и с R . Обусловлено это тем, что энергия верхних заполненных молекулярных орбиталей в определенной мере коррелирует со степенью связывания электронного облака молекулы с ее ядерным остовом. Чем меньше связывание, тем легче деформируется электронное облако под действием внешних полей и больше молекулярная поляризуемость.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (договор № Ф15-039).

Список литературы

- [1] Minaev B.F. // Rus. Chem. Rev. 2007. V. 76. P. 998–1023.
- [2] Slinger T.G., Copeland R.A. // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 4731–4765.
- [3] Devasagayam T.P.A., Kamat J.P. // Ind. J. Exp. Biol. 2002. V. 40. P. 680–692.
- [4] DeRosa M.C., Crutchley R.J. // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 233–234. P. 351–371.
- [5] Ormond A.B., Freeman H.S. // Materials. 2013. V. 6. P. 817–840.
- [6] Cho C., Allin E.J., Welsh H.L. // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 371–372.
- [7] Cho C., Allin E.J., Welsh H.L. // Can. J. Phys. 1963. V. 41. P. 1991–2002.
- [8] Raichenok T.F., Byteva I.M., Salokhiddinov K.I., Bolotko L.M. // Opt. Spectrosc. 1980. V. 49. P. 665–666.
- [9] Hurst J.R., McDonald J.D., Schuster G.B. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 2065–2067.
- [10] Scurlock R.D., Ogilby P.R. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4599–4602.
- [11] Darmanyan A.P. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 215. P. 477–482.
- [12] Losev A.P., Byteva J.M., Gurinovich G.P. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 143. P. 127–129.
- [13] Schmidt R., Bodesheim M.J. // Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 15919–15924.
- [14] Schmidt R., Shafii F., Hild M. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 2599–2605.
- [15] Long C., Kearns D.R. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 5729–5736.
- [16] Andrews J.R., Hudson B.S. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 4587–4594.

- [17] *Darmanyan A.P.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 215. P. 477–482.
- [18] *Toptygin D.* // J. Fluoresc. 2003. V. 13. P. 201–219.
- [19] *Dzhagarov B.M., Jarnikova E.S., Parkhats M.V., Stasheuski A.S.* // Opt. Spectrosc. 2014. V. 116. P. 926–932.
- [20] *Hirayama S., Philips D.* // J. Photochemistry. 1980. V. 12. P. 139–145.
- [21] *Hirayama S., Yasuda H., Okamoto M., Tanaka F.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 2971–2975.
- [22] *Crenshaw M.E., Bowden C.M.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 1851–1854.
- [23] *Minaev B.F.* // Opt. Spektrosc. 1985. V. 58. P. 761.
- [24] *Minaev B.F., Lunell S., Kobzev G.I.* // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 1993. V. 284. P. 1–9.
- [25] *Andersen L.K., Ogilby P.R.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 11064–11069.
- [26] *Ivashin N.V., Shchupak E.E., Sagun E.I.* // Opt. Spectrosc. 2015. V. 118. P. 84–93.
- [27] *Losev A.P., Nichiporovich I.N., Byteva I.M., Drozdov N.N., Al Jghami I.F.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 181. P. 127–129.
- [28] *Gaussian 09, Revision A.1, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [29] *Becker U., Bykov D., Ganyushin D., Hansen A., Izsak R., Liakos D.G., Kollmar C., Kossmann S., Pantazis D.A., Petrenko T., Reimann C., Riplinger C., Roemelt M., Sandhofer B., Schapiro I., Sivalingam K., Wezista B.* ORCA 2.9. Max Planck Institute for Bioinorganic Chemistry, Mulheim, Germany, 2012.
- [30] *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. N 7. P. 5648–5652.
- [31] *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. N 6. P. 3098–3100.
- [32] *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 2. P. 785–789.
- [33] *Torres E., DiLabio G.* // J. Phys. Chem. Lett. 2012. V. 3. P. 1738–1744.
- [34] *Grimme S.* // J. Comput. Chem. 2006. V. 27. P. 1787–1799.
- [35] *Garavelli M., Bernardi F., Olivucci M., Robb M.* // JACS. 1998. V. 120. P. 10210–10222.
- [36] *Xu X., Muller R.P., Goddard W.A.* // PNAS. 2001. V. 99. P. 3376–3381.
- [37] *Lu T., Chen F.* // J. Comp. Chem. 2012. V. 33. P. 580–592.
- [38] *Hurst J.R., McDonald J.D., Schuster G.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 2065–2067.
- [39] *Schurlock R.D., Ogilby P.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4599–4602.
- [40] *Darmanyan A.P.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 9833–9837.
- [41] *Ogilby P.R.* // Acc. Chem. Res. 1999. V. 32. P. 512–519.
- [42] *Hild M., Schmidt R.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 6091–6096.