

МРНТИ 29.29.49

<https://doi.org/10.26577/RCPH.2023.v84.i1.07>А.Н. Бимуханов \*, А.А. Алдонгаров 

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Казахстан, г.Астана

\*e-mail: Bimukhanov.92@gmail.com

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ DFT ФУНКЦИОНАЛОВ И БАЗИСНЫХ НАБОРОВ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СПЕКТРОВ ШЕСТИКООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ КРЕМНИЯ

Данная статья приводит сравнительное исследование DFT функционалов - B3LYP, BHandHLYP и CAM-B3LYP в совокупности с базисными наборами - 6-311++g(d,p), cc-pVDZ и cc-pVTZ для описания люминесцентных спектров оптимизированных структур нейтральных шестикоординационных комплексов кремния. Было выполнено сравнение точности расчета полученных теоретических данных электронных спектров поглощения исследуемых структур, с известными экспериментальными данными. Для проведения сравнительных расчетов с экспериментальными значениями, рассмотрена нейтральная оптимизированная кластерная структура шестикоординационного комплекса Si(bzimpy)<sub>2</sub>, содержащего 2,6-бис(бензимидазол-2'-ил) пиридин лиганда. Сравнение спектров поглощения, структуры Si(bzimpy)<sub>2</sub> показало, что применение базисного набора 6-311++g(d,p) в совокупности с функционалом B3LYP дает наилучшее согласие с экспериментальными данными. На основе полученных результатов исследования, было выполнено сравнение спектров поглощения других кремниевых соединений - Si(bzimpyMeO)<sub>2</sub>, Si(bzimpyMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и Si(bzimpyMeOMe)<sub>2</sub>. Сравнительные графики рассматриваемых структур, показали близость расположения интенсивных пиков по всем рассматриваемым четырем структурам. Таким образом можно сказать, что функционал B3LYP дает наилучшее согласие с экспериментальными данными для нейтральных шестикоординационных комплексов кремния. Данное исследование показывает, что при более детальном исследовании спектров поглощения, можно отметить, что применение базисного набора 6-311++g(d,p) в совокупности с функционалом B3LYP дают наиболее точные значения.

**Ключевые слова:** метод DFT, шестикоординационные комплексы кремния, пиридинсодержащие лиганды, электронные спектры поглощения.

А.Н. Бимуханов\*, А.А. Алдонгаров

Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қазақстан, Астана қ.

\*e-mail: Bimukhanov.92@gmail.com

### Кремнийдің алтыкоординациялық кешендерінің люминесцентті спектрлерін сипаттау үшін DFT функционалдары мен базистік жиынтықтарын салыстырмалы зерттеу

Бұл мақалада DFT функционалдары - B3LYP, BHandHLYP және CAM-B3LYP, 6-311++g(d,p), cc-pVDZ және cc-pVTZ жиынтықтарымен бірге кремнийдің бейтарап алтыкоординациялық кешендерінің оңтайландырылған құрылымдарының люминесцентті спектрлерін сипаттау үшін салыстырмалы зерттеу келтірілген. Зерттелген құрылымдардың электронды сіңіру спектрлерінің алынған теориялық мәліметтерін белгілі эксперименттік мәліметтермен есептеу дәлдігін салыстыру жүргізілді. Эксперименттік мәндермен салыстырмалы есептеулер жүргізу үшін құрамында 2,6-бис(бензимидазол-2'-ил)пиридин лиганд бар Si(bzimpy)<sub>2</sub> алтыкоординациялық кешенінің бейтарап оңтайландырылған кластерлік құрылымы қаралды. Сіңіру спектрлерін, Si(bzimpy)<sub>2</sub> құрылымын салыстыру B3LYP функционалдығымен бірге 6-311++g(d,p) негізгі жиынтығын қолдану эксперименттік деректермен жақсы келісім беретінін көрсетті. Зерттеу нәтижелері бойынша басқа кремний қосылыстарының сіңіру спектрлері салыстырылды - Si(bzimpyMeO)<sub>2</sub>, Si(bzimpyMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> және Si(bzimpyMeOMe)<sub>2</sub>. Қарастырылып отырған құрылымдардың салыстырмалы графиктері қарастырылған барлық төрт құрылымда қарқынды шыңдардың орналасуының жақындығын көрсетті. Осылайша, B3LYP функционалы кремнийдің бейтарап алтыкоординациялық кешендері үшін эксперименттік деректермен жақсы келісім береді деп айтуға

болады. Бұл зерттеу сіңіру спектрлерін неғұрлым егжей-тегжейлі зерттеу кезінде B3LYP функционалдығымен бірге 6-311++g(d,p) негізгі жиынтығын қолдану ең дәл мәндерді беретінін атап өтуге болады.

**Түйін сөздер:** DFT, кремнийдің алтыкоординациялық кешендері, пиридині бар лигандтар, электронды абсорбциялық спектрлер.

A.N. Bimukhanov\*, A.A. Aldongarov

L.N. Gumilyov Eurasian National University, Kazakhstan, Astana

\*e-mail: Bimukhanov.92@gmail.com

## A comparative study of DFT functionals and basis sets for describing the luminescent spectra of hexacoordinated silicon complexes

This article presents a comparative study of DFT functionals - B3LYP, BHandHLYP and CAM-B3LYP in combination with basis sets – 6-311++g(d,p), cc-pVDZ and cc-pVTZ to describe the luminescence spectra of optimized structures of neutral hexacoordinated silicon complexes. The calculation accuracy of an obtained theoretical data of an electronic absorption spectra of the structures was compared with the known experimental data. To perform comparative calculations with the experimental values, a neutral optimized structure of hexacoordinated Si(bzimpy)<sub>2</sub> complex containing 2,6-bis(benzimidazol-2'-yl)pyridine ligand was considered. A comparison of the absorption spectra of the Si(bzimpy)<sub>2</sub> structure showed that the use of the 6-311++g(d,p) basis set in combination with the B3LYP functional gives the best agreement with the experimental data. Based on the obtained results of the study, a comparison was made of the absorption spectra of other silicon compounds - Si(bzimpyMeO)<sub>2</sub>, Si(bzimpyMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and Si(bzimpyMeOMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Comparative graphs of the structures showed the proximity of the location of intense peaks for all four structures. Thus, we can say that the B3LYP functional gives the best agreement with the experimental data for neutral hexacoordinated silicon complexes. Also this shows that in a more detailed study of the absorption spectra, it can be noted that the use of the 6-311++g(d,p) basis set in combination with the B3LYP functional gives the most accurate values.

**Keywords:** DFT, hexacoordinated silicon complexes, pyridine containing ligands, electronic absorption spectra.

### Введение

Точность вычислительного метода определяется сравнением с экспериментальными результатами. Однако выбор наилучшего метода расчета для описания изучаемых свойств, достигается путем тщательного сравнительного анализа или исследования.

В литературе представлен обширный массив теоретических исследовательских статей для различных типов химических соединений, посвященных сравнительному анализу различных свойств, включая селективное каталитическое восстановление [1,2], анализ электронной структуры и реакционной способности [3], исследование электронного эффекта [4], расчеты восстановительных потенциалов [5]. Недавние исследования электронных спектров поглощения [6-9] показывают важность изучения спектроскопических свойств, для сравнительных исследований различных органических молекул.

В настоящее время вычислительные методы обеспечивают многообещающую альтернативу для объяснения экспериментальных данных благодаря коммерческому интересу [10,11]. Молекулярное моделирование с использованием различных вычислительных методов можно использовать для изучения спектрального, электронного и структурного поведения соединений. В частности, теория функционала плотности (DFT) является эффективным квантово-химическим подходом, который потенциально оказался эффективным способом объяснения молекулярных свойств существующих, а также новых соединений [12].

Предыдущие наши работы в области исследования геометрических параметров и оптических свойств нейтрального шестикоординационного комплекса Si(bzimpy)<sub>2</sub> [13, 14], помогли понять природу молекулярных орбиталей, влияние замещающих атомов, на пики поглощения и на сдвиги НОМО и LUMO. Также ранее выполненные нами расчеты [15] по изучению геометрических параметров

экспериментальными и теоретическими методами структуры  $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$ , позволили определить, что функционал BHandHLYP в сочетании с базисом cc-pVTZ дает наиболее близкие значения к экспериментальным данным.

Зная свойства некоторых структур шестикординатных комплексов кремния с пиридинсодержащими лигандами, большой интерес представляет создание новых производных на основе кремниевого центра с его перпендикулярными лигандами. Полученные экспериментальные данные [16], научной группой профессора Томаса Шмедаки, позволяют сопоставить их с теоретическими исследованиями определенных оптических свойств рассматриваемой молекулы  $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$ . Данное исследование помогло в разработке новых комплексов  $\text{Si}(\text{pincer})_2$  в качестве привлекательных кандидатов для органических электронных приложений, включая OLED, OPV и OFET.

В данной работе объектом исследования является нейтральная оптимизированная кластерная структура шестикординатного комплекса  $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$ , содержащего 2,6-бис(бензимидазол-2'-ил) пиридин лиганда, а также  $\text{Si}(\text{bzimpyMeO})_2$ ,  $\text{Si}(\text{bzimpyMe}_2)_2$  и  $\text{Si}(\text{bzimpyMeOMe}_2)_2$ .

Проведенное нами ранее сравнительное исследование [15] по определению геометрических параметров структуры  $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$  показало, что наилучшее согласие с экспериментальными данными дает DFT метод в приближении BHandHLYP/cc-pVTZ. В данной работе мы провели сравнение точности расчета электронных спектров поглощения с использованием различных DFT функционалов и базисных наборов на основе известных экспериментальных значений [16].

Целью данной работы является определение наилучшего сочетания функционала и базисного набора в рамках метода DFT для расчета спектров поглощения новых нейтральных шестикординатных кремниевых комплексов  $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$ ,  $\text{Si}(\text{bzimpyMeO})_2$ ,  $\text{Si}(\text{bzimpyMe}_2)_2$ ,  $\text{Si}(\text{bzimpyMeOMe}_2)_2$ .

## Материалы и методы

Метод DFT является важным теоретическим инструментом исследования в органической электронике. Он используется для сопоставления экспериментальных результатов с расчетами электронной структуры и теоретическими, физическими свойствами для эффективной

разработки новых стратегий проектирования материалов с заданными свойствами [17-22].

При реализации квантово-химического исследования структуры  $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$  (рисунок 1) использовался метод функционала плотности DFT реализуемый в программном пакете Gaussian09 [23]. На сегодняшний день этот метод включает широкий набор различных функционалов. Для расчета оптических свойств исследуемого объекта были использованы функционалы B3LYP [24-26], BHandHLYP, CAM-B3LYP [27] и базисные наборы 6-311++g(d,p) [28-36], cc-pVDZ [37-39] и cc-pVTZ [40-42]. Все расчеты проводились с использованием вычислительных ресурсов лаборатории физической и квантовой химии при Евразийском национальном университете им. Л.Н. Гумилева.

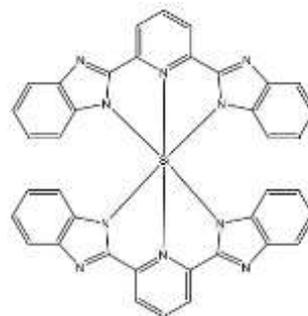


Рисунок 1 – Химическая структура  $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$

Для проведения сравнительных расчетов с экспериментальными значениями, рассмотрена оптимизированная структура  $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$  (рисунок 2) которая была построена по известным экспериментальным данным [16].

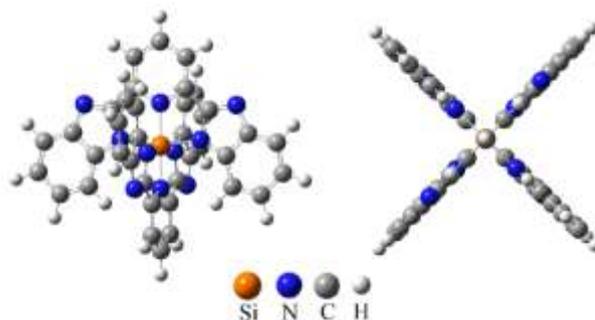


Рисунок 2 - Оптимизированная структура  $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$

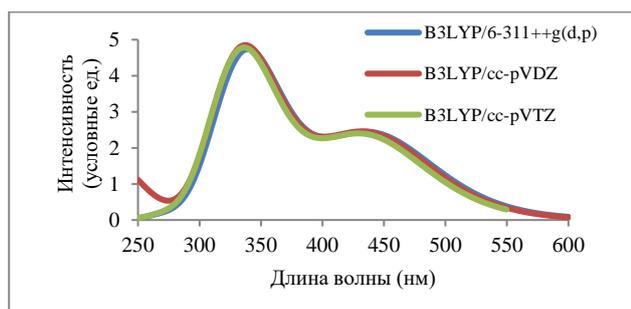
Первоначально трехмерная структура выбранного кремниевого соединения была построена с помощью программы GaussView5.0 [43]. В дальнейшем оптимизация геометрии была выполнена с применением метода DFT с функционалами B3LYP, BHandHLYP, CAM-

V3LYP и базисными наборами 6-311++g(d,p), cc-pVDZ и cc-pVTZ. Следующим этапом был расчет частот, для обнаружения отсутствия мнимых частот, что в свою очередь гарантировало то, что полученная структура соответствует глобальному минимуму. Используя оптимизированную структуру, при геометрии основного состояния, были рассчитаны возбужденные состояния время зависимым методом TD DFT с целью вычисления теоретических электронных спектров поглощения. Затем рассчитанные спектры, полученные с использованием выбранных функционалов и базисных наборов, сравнивались с экспериментальными данными.

### Результаты и обсуждение

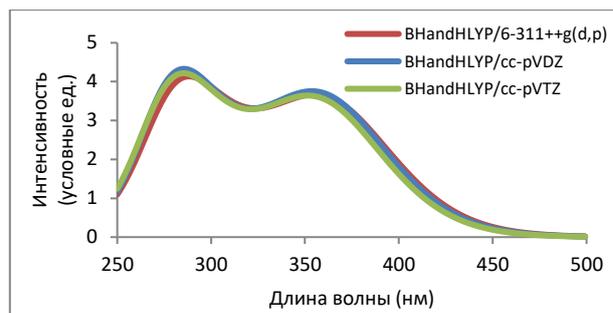
Каждый рассматриваемый функционал использовался с тремя базисными наборами – 6-311++g(d,p), cc-pVDZ и cc-pVTZ. Первым для сравнения был выбран функционал V3LYP. На рисунке 3 представлены полученные данные вычисленных спектров поглощения.

Рассматривая спектры, полученные с использованием функционала V3LYP, можно заметить значительную совпадение формы спектров для всех трех типов базисного набора, что указывает на слабую зависимость спектра поглощения от выбора базисного набора. Наиболее интенсивный пик приходится на область длин волн в пределах 340 нм. Другой пик поглощения расположен в области спектра 430 - 450 нм.



**Рисунок 3** – Спектры поглощения структуры Si(bzimpy)<sub>2</sub> вычисленный с использованием функционала V3LYP, в совокупности с базисными наборами 6-311++g(d,p), cc-pVDZ и cc-pVTZ

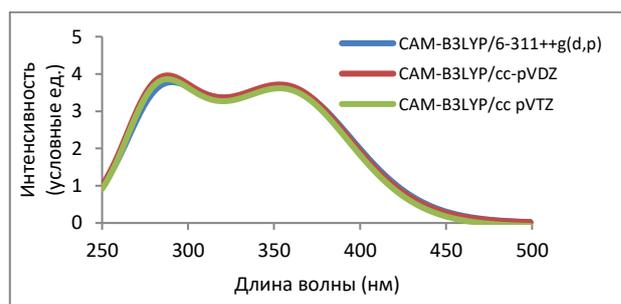
Следующим мы выполнили расчеты спектров поглощения, используя функционал BHandHLYP. На рисунке 4 представлены полученные данные вычисленных спектров.



**Рисунок 4** – Спектры поглощения структуры Si(bzimpy)<sub>2</sub> вычисленный с использованием функционала BHandHLYP, в совокупности с базисными наборами 6-311++g(d,p), cc-pVDZ и cc-pVTZ

В случае спектров поглощения полученных с использованием функционала BHandHLYP, как и для функционала V3LYP, видна схожесть положения и интенсивность пиков для всех трех типов базисного набора. Однако в сравнении со значениями спектров предыдущего функционала V3LYP, заметна тенденция смещения двух пиков в коротковолновую область. Первый пик приходится на область 280-290 нм, значения второго пика находятся в интервале 350-360 нм.

Последним функционалом для получения теоретических значений спектров поглощения был CAM-B3LYP. На рисунке 5 представлены полученные данные вычисленных спектров.

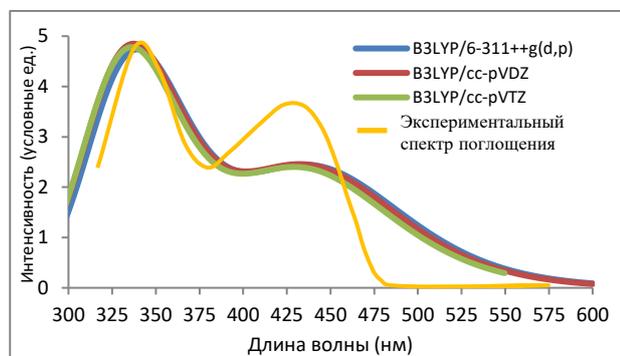


**Рисунок 5** – Спектры поглощения структуры Si(bzimpy)<sub>2</sub> вычисленный с использованием функционала CAM-B3LYP, в совокупности с базисными наборами 6-311++g(d,p), cc-pVDZ и cc-pVTZ

Как и в предыдущих иллюстрациях спектров поглощения, для функционала CAM-B3LYP при использовании трех базисных наборов наблюдаются близкие значения пиков. Сравнивая полученные данные функционалов BHandHLYP и

САМ-V3LYP можно заметить схожие формы линий спектров поглощения. Как и в случае при вычислении спектров поглощения функционалом VHandHLYP, первый интенсивный пик находится в интервале 280-290 нм, значения второго пика приходится на область длин волн в пределах 350-360 нм.

На рисунке 6 представлено сравнение экспериментального спектра поглощения с вычисленным при использовании функционала V3LYP. Заметен небольшой сдвиг по сравнению с теоретическими данными. Однако можно заметить близость расположения первого пика в интервале 310-330 нм. Второй интенсивный пик, который приходится на длинноволновую область 420-440 нм, немного отличается по интенсивности. Несмотря на небольшой сдвиг, можно с уверенностью сказать, что функционал V3LYP достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными спектра поглощения структуры  $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$ . Из сопоставления данных представленных на рисунках 5, 4 и 6 видно, что функционалы VHandHLYP и САМ-V3LYP дают большие ошибки в положении максимумов спектров поглощения шестикоординационного комплекса кремния.

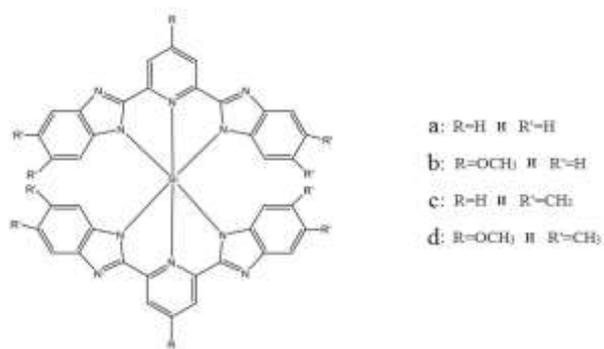


**Рисунок 6** – Экспериментальный спектр поглощения в сравнении с рассчитанным, вычисленный с использованием функционала V3LYP, в совокупности с базисными наборами 6-311++g(d,p), cc-pVDZ и cc-pVTZ

Последнее сравнение спектров поглощения, нейтрального шестикоординационного комплекса кремния, показало, что применение базисного набора 6-311++g(d,p) в совокупности с функционалом V3LYP дает наилучшее согласие с экспериментальными данными. На основе полученных результатов исследования, было решено продолжить сравнение спектров поглощения других кремниевых соединений.

Недавние экспериментальные данные [44] полученные при изучении применения

синтетически универсальных кремниевых клещевых комплексов в молекулярно-электронных устройствах в качестве слоев переноса заряда и электролюминесцентных слоев, позволяют сопоставить их с теоретическими исследованиями определенных оптических свойств рассматриваемых молекул. В вышеуказанной работе помимо комплекса **(a)** -  $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$ , были рассмотрены еще три кремниевых соединения: **(b)** -  $\text{Si}(\text{bzimpyMeO})_2$ , **(c)** -  $\text{Si}(\text{bzimpyMe}_2)_2$ , **(d)** -  $\text{Si}(\text{bzimpyMeOMe}_2)_2$  (рисунок 7).



**Рисунок 7** - Химическая структура исследуемых кремниевых комплексов

На рисунке 8 представлены окончательно полученные структуры после полной оптимизации рассматриваемых комплексов.

На рисунке 9 представлены рассчитанные и экспериментальные электронные спектры поглощения кремниевых комплексов **(a)**, **(b)**, **(c)** и **(d)**, реконструированные программным пакетом GaussView 5.0 с полушириной на полувысоте 0,3 эВ.

На рисунке 9 представлено сравнение экспериментальных спектров поглощения с рассчитанными спектрами при использовании функционала V3LYP. Рассматривая спектры поглощения типов **(a)**, **(b)**, **(c)**, **(d)** структур, можно выделить наиболее интенсивные пики, которые приходятся на область длин волн в пределах 330-350 нм. Заметны небольшие сдвиги по сравнению с теоретическими данными. Рассматривая сравнительные графики четырех структур, можно заметить близость расположения интенсивных пиков по всем рассматриваемым четырем структурам. Второй интенсивный пик, который приходится на длинноволновую область выше 400 нм, отличается по интенсивности у всех кремниевых структур. Однако несмотря на небольшой сдвиг, можно с уверенностью сказать, что функционал V3LYP дает хорошее согласие с экспериментальными данными спектра поглощения структуры  $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$ .

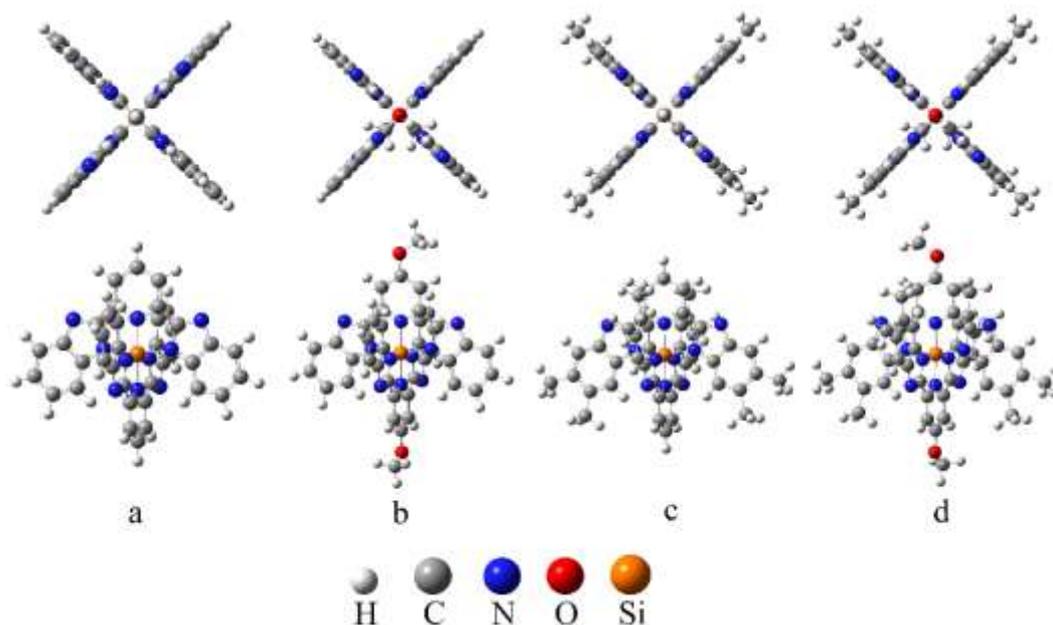


Рисунок 8 - Оптимизированные структуры кластеров

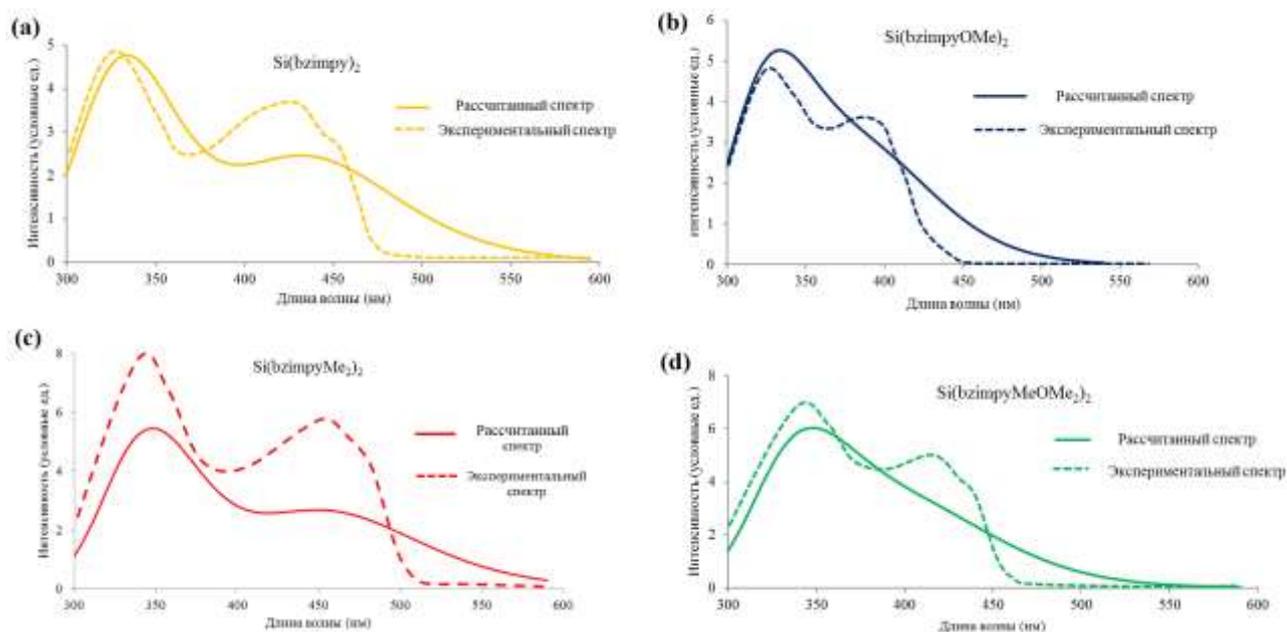


Рисунок 9 - Рассчитанные и экспериментальные электронные спектры поглощения кремниевых кластеров

Изначально построенная структура (a), имеет самый меньший по интенсивности пик в районе 330 нм. Дальнейшее увеличение атомов с помощью добавления группы  $\text{OCH}_3$  к предыдущей структуре (a), приводит к увеличению интенсивности поглощения во второй структуре (b). В следующем рассматриваемом кластере (c) добавление группы  $\text{CH}_3$  к структуре (a), приводит к смещению

спектра в сторону длинноволновой области. В последнем кластере (d) полученный путем добавления групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{OCH}_3$  к структуре (a), явно наблюдается самый высокий пик по интенсивности поглощения относительно других. Для комплексов (a) и (b) отметим появление отдельных пиков поглощения в длинноволновой области спектра 435-455 нм в рассчитанных спектрах, которые отсутствуют у остальных 2

структур. Это может быть связано с подбором параметра уширения спектра при его восстановлении на основе рассчитанных данных, так как интенсивный коротковолновый пик может скрывать менее интенсивный длинноволновый. Прослеживается тенденция повышения интенсивности поглощения с увеличением количества атомов в рассматриваемых кластерах.

### Заключение

Было проведено сравнение точности расчета спектра поглощения для трех различных функционалов B3LYP, BHandHLYP и CAM-B3LYP в совокупности с базисными наборами 6-311++g(d,p), cc-pVDZ и cc-pVTZ. Показано, что влияние базисного набора на расчет спектра поглощения для всех трех представленных функционалов очень незначительное. Результаты показали, что функционал B3LYP дает наилучшее согласие с экспериментальными данными для нейтральных шестикоординационных комплексов кремния. Данное исследование показывает, что при более детальном исследовании спектров поглощения, можно отметить, что применение базисного набора

6-311++g(d,p) в совокупности с функционалом B3LYP дают наиболее точные значения. Для вычисления электронных спектров структуры Si(bzimpy)<sub>2</sub>, функционалы BHandHLYP и CAM-B3LYP не дают надежных результатов по сравнению с функционалом B3LYP. Таким образом, несмотря на то, что функционалы BHandHLYP и CAM-B3LYP воспроизводят наилучшим образом геометрические параметры комплекса Si(bzimpy)<sub>2</sub>, но при расчете оптических спектров поглощения значительно завышают энергию переходов. Поэтому для расчета спектров поглощения и люминесценции шестикоординационных комплексов кремния рекомендуется использовать функционал B3LYP, который обеспечивает хорошее согласие с экспериментальными данными.

### Благодарности

Исследование выполнено в рамках исследований по гранту Комитета науки Министерства образования и науки РК AP08052504 «Моделирование и разработка новых нейтральных шестикоординационных комплексов кремния для органической электроники».

### Литература

- 1 Zhang W. Et al. Comparison Study of the SCR Performance over Mn–TiO<sub>2</sub> and Ce–TiO<sub>2</sub> Catalysts: An Experimental and DFT Study // *Energy Fuels*. – 2021. – Vol. 35. – No 18. – P. 14681–14691.
- 2 Zhang L., Wang L.-L., Fang D.-C. DFT Case Study on the Comparison of Ruthenium-Catalyzed C–H Allylation, C–H Alkenylation, and Hydroarylation // *ACS Omega*. American Chemical Society (ACS). - 2022. - Vol. 7, - No 7. - P. 6133–6141.
- 3 Nechaev M. Tetrylenes: Electronic Structure, Stability, Reactivity, and Ligand Properties—A Comparative DFT Study // *Organometallics*. - 2021. - Vol. 40. - No 20. - P. 3408–3423.
- 4 Musawwir A. et al. Theoretical and computational study on electronic effect caused by electron withdrawing/electron-donating groups upon the coumarin thiourea derivatives // *Comput. Theor. Chem.* - 2021. - Vol. 1201. - P. 113271.
- 5 Jesse B. E., Bushnell A. C. An assessment of long-range corrected density functional approximations in the calculation of the reduction potentials of Ni(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Ni(Se<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Ni(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)(N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), and Ni(Se<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)(N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) complexes // *Quantum Chem.* - 2022. - Vol. – 122. - No 9. - P. 26874.
- 6 Tarleton A. S. et al. OS100: A Benchmark Set of 100 Digitized UV–Visible Spectra and Derived Experimental Oscillator Strengths // *J. Phys. Chem. A*. - 2022. - Vol. 126. - No 3. - P. 435–443.
- 7 Chołuj M. et al. Choosing Bad versus Worse: Predictions of Two-Photon-Absorption Strengths Based on Popular Density Functional Approximations // *J. Chem. Theory Comput.* American Chemical Society. - 2022. - Vol. 18. - No 2. - P. 1046–1060.
- 8 Prentice J. C. A., Mostofi A. A. Accurate and Efficient Computation of Optical Absorption Spectra of Molecular Crystals: The Case of the Polymorphs of ROY // *J. Chem. Theory Comput.* - 2021. - Vol. 17. - No 8. - P. 5214–5224.
- 9 Chen J. Y. et al. Time-Dependent Density Functional Theory Investigation of the UV–Vis Spectra of Organonitrogen Chromophores in Brown Carbon // *ACS Earth Sp. Chem.* - 2020. - Vol. 4. - No 2. - P. 311–320.
- 10 Axel D. B. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics // *J. Chem. Phys.* - 2014. - Vol. 140. - P. 18A301.
- 11 Burke K. Perspective on density functional theory // *J. Chem. Phys.* - 2012. - Vol. 136. - No 15. - P. 150901.
- 12 Zara Z. et al. A comparative study of DFT calculated and experimental UV/Visible spectra for thirty carboline and carbazole based compounds // *J. Mol. Struct. Elsevier*, - 2017. - Vol. 1149. - P. 282–298.

- 13 Бимуханов А. Н., Ab initio расчет оптических свойств новых нейтральных гексакоординатных комплексов  $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$ , сборник материалов XIV Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Gyulum Jane Bilim - 2019» (Нур-Султан, 12 апреля, 2019), с. 381.
- 14 Bimukhanov A. N., Aldongarov A. A., Schmedake T. A. DFT calculation of optical properties of new neutral hexacoordinated  $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$  complexes // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. – 2019. - Vol. 3. – No 2. – P. 183-190.
- 15 Aldongarov A. A., Bimukhanov A. N. Testing of combinations of Density Functional Theory functionals and basis sets for predicting correct geometrical parameters of neutral hexacoordinated  $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$  complex // Bulletin of L.N. Gumilyov Eurasian National University. Physics. Astronomy Series. – 2020. - Vol. 132. – P. 59-66.
- 16 Kocherga M. et al.  $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$  – a hexacoordinate silicon pincer complex for electron transport and electroluminescence // Chem. Commun. – 2018. – Vol. 54. – No 100. – P. 14073–14076.
- 17 Jen A. K., Rao V. P., Wong K. Y., Drost K. J. Functionalized Thiophenes: second-order nonlinear optical materials // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1993. – Vol. 1. - P. 90–92.
- 18 Janaki A., Balachandran V., Lakshmi A. First order molecular hyperpolarizabilities and intramolecular charge transfer from vibrational spectra of NLO material: 2,6-dichloro-4-nitroaniline // Indian J. Pure Appl. Phys. – 2013. – Vol 51. – P. 601–614.
- 19 Garrett K, Sosa V. X., Egri S. B., Wilmer J., Johnson L. E., Robinson B. H., Isborn C. M. Optimum exchange for calculation of excitation energies and Hyperpolarizabilities of organic electro-optic Chromophores // J. Chem. Theory Comput. – 2014. – Vol. 10. – P. 3821–3831.
- 20 Kinnibrugh T. L. et al. Dipolar second-order nonlinear optical Chromophores containing Ferrocene, Octamethylferrocene, and Ruthenocene donors and strong n-acceptors: crystal structures and comparison of n-donor strengths // Organometallics. – 2009. – Vol. 28. – P. 1350–1357.
- 21 Meyers F., Marder S. R., Pierce B. M., Bredas J. L. Electric field modulated nonlinear optical properties of donor-acceptor polyenes: sum-over-states investigation of the relationship between molecular polarizabilities ( $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ ) and bond length alternation // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – Vol. 116. – P. 10703–10714.
- 22 Mao S. S., Ra Y., Guo L. et al. Progress toward device-quality second-order nonlinear optical materials. 1. Influence of composition and processing conditions on nonlinearity, temporal stability, and optical loss // Chem Mater. – 1998. – Vol. 10. – P. 146–155.
- 23 Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. Gaussian 09, Revision C.01. - Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- 24 Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 5648.
- 25 Lee C. et al. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. – 1988. - Vol. 37. – P. 785.
- 26 Stephens P. J. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields // J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98. - P. 11623.
- 27 Yanai T., Tew D. P., Handy N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) // Chem. Phys. Lett. North-Holland, - 2004. - Vol. 393. - No 1–3. - P. 51–57.
- 28 McLean A. D., Chandler G. S., Contracted Gaussian-basis sets for molecular calculations. 1. 2nd row atoms, Z=11-18 // J. Chem. Phys. – 1980. – Vol. 72. – P. 5639-48.
- 29 Raghavachari K., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 20. Basis set for correlated wave-functions // J. Chem. Phys. – 1980. – Vol. 72. – P. 650-54.
- 30 Blaudeau J. P., McGrath M. P., Curtiss L. A., Radom L. Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca // J. Chem. Phys. – 1997. – Vol. 107. – P. 5016-21.
- 31 Wachters A. J. Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms // J. Chem. Phys. – 1970. – Vol. 52. – P. 1033.
- 32 Hay P. J. Gaussian basis sets for molecular calculations - representation of 3D orbitals in transition-metal atoms // J. Chem. Phys. – 1977. – Vol. 66. – P. 4377-84.
- 33 Raghavachari K., Trucks G. W. Highly correlated systems: Excitation energies of first row transition metals Sc-Cu // J. Chem. Phys. – 1989. – Vol. 91. – P. 1062-65.
- 34 Binning R. C. Jr., Curtiss L. A. Compact contracted basis-sets for 3rd-row atoms - GA-KR // J. Comp. Chem. – 1990. – Vol. 11. – P. 1206-16.
- 35 McGrath M. P., Radom L. Extension of Gaussian-1 (G1) theory to bromine-containing molecules // J. Chem. Phys. – 1991. – Vol. 94. – P. 511-16.
- 36 Curtiss L. A., McGrath M. P., Blaudeau J. P., Davis N. E., Binning R. C. Jr., Radom L. Extension of Gaussian-2 theory to molecules containing third-row atoms Ga-Kr // J. Chem. Phys. – 1995. – Vol. 103. – P. 6104-13.
- 37 Dunning T. H. Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // J. Chem. Phys. – 1989. – Vol. 90. – P. 1007-23.
- 38 Kendall R. A., Dunning T. H. Jr., Harrison R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions // J. Chem. Phys. – 1992. – Vol. 96. – P. 6796-806.
- 39 Woon D. E., Dunning T. H. Jr. Gaussian-basis sets for use in correlated molecular calculations. 3. The atoms aluminum through argon // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 1358-71.

- 40 Peterson K. A., Woon D. E., Dunning T. H. Jr. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the  $H+H_2 \rightarrow H_2+H$  reaction // *J. Chem. Phys.* – 1994. – Vol. 100. – P. 7410-15.
- 41 Wilson A. K., Mourik van T., Dunning T. H. Jr. Gaussian Basis Sets for use in Correlated Molecular Calculations. VI. Sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 1996. – Vol. 388. – P. 339-49.
- 42 Davidson E. R. Comment on "Comment on Dunning's correlation-consistent basis sets" // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 260. – P. 514-18.
- 43 GaussView, Version 6.1, Roy Dennington, Todd A. Keith, and John M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- 44 Kocherga M. et al. Exploring the molecular electronic device applications of synthetically versatile silicon pincer complexes as charge transport and electroluminescent layers // *Mater. Adv.* - 2021. – Vol. 3. - P. 2373–2379.

### References

- 1 W. Zhang et al., *Energy Fuels*, 35(18), 14681–14691 (2021).
- 2 L. Zhang, L.-L. Wang and D.-C. Fang, *ACS Omega*. American Chemical Society (ACS), 7(7), 6133–6141 (2022).
- 3 M. Nechaev, *Organometallics*, 40(20), 3408–3423 (2021).
- 4 A. Musawwir et al., *Comput. Theor. Chem.*, 1201, 113271 (2021).
- 5 B. E. Jesse, A. C. Bushnell, *Quantum Chem.*, 122(9), 26874 (2022).
- 6 S. A. Tarleton et al., *J. Phys. Chem. A.*, 126(3), 435–443 (2022).
- 7 M. Chohuj et al., *J. Chem. Theory Comput.* American Chemical Society, 18(2), 1046–1060 (2022).
- 8 J. C. A. Prentice, A. A. Mostofi, *J. Chem. Theory Comput.*, 17(8), 5214–5224 (2021).
- 9 Y. J. Chen et al., *ACS Earth Sp. Chem.*, 4(2), 311–320 (2020).
- 10 D. B. Axel, *J. Chem. Phys.*, 140, 18A301 (2014).
- 11 K. Burke, *J. Chem. Phys.*, 136(15), 150901 (2012).
- 12 Z. Zara et al., *J. Mol. Struct. Elsevier*, 1149, 282–298 (2017).
- 13 A.N. Bimukhanov, collection of materials XIV International scientific conference of students and young scientists «Gylym Jane Bilim - 2019», 381 (2019) (In Russ).
- 14 A.N. Bimukhanov, A.A. Aldongarov and T.A. Schmedake, *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials*, 3(2), 183-190 (2019).
- 15 A.A. Aldongarov, A.N. Bimukhanov, *Bulletin of L.N. Gumilyov Eurasian National University. Physics. Astronomy Series*, 132, 59-66 (2020).
- 16 M. Kocherga et al., *Chem. Commun.*, 54(100), 14073–14076 (2018).
- 17 A. K. Jen, V. P. Rao, K. Y. Wong and K. J. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1, 90–92 (1993).
- 18 A. Janaki, V. Balachandran and A. Lakshmi, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 51, 601–614 (2013).
- 19 K. Garrett et al., *J. Chem. Theory Comput.*, 10, 3821–3831 (2014).
- 20 T. L. Kinnibrugh et al., *Organometallics*, 28, 1350–1357 (2009).
- 21 F. Meyers et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 10703–10714 (1994).
- 22 S. S. Mao et al. // *Chem Mater.*, 10, 146–155 (1998).
- 23 Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. *Gaussian 09, Revision C.01.* - Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- 24 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648 (1993).
- 25 C. Lee et al., // *Phys. Rev.*, 37, 785 (1988).
- 26 P. J. Stephens et al., *J. Phys. Chem.*, 98, 11623 (1994).
- 27 T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 393(1–3), 51–57 (2004).
- 28 A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 72, 5639-48 (1980).
- 29 R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 72, 650-54 (1980).
- 30 J. P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss and L. Radom, *J. Chem. Phys.*, 107, 5016-21 (1997).
- 31 A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.*, 52, 1033 (1970).
- 32 P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 66, 4377-84 (1977).
- 33 K. Raghavachari, G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.*, 91, 1062-65 (1989).
- 34 R. C. Jr. Binning, L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.*, 11, 1206-16 (1990).
- 35 M. P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.*, 94, 511-16 (1991).
- 36 L. A. Curtiss et al., *J. Chem. Phys.*, 103(14), 6104-13 (1995).
- 37 T. H. Jr. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 90, 1007-23 (1989).
- 38 R. A. Kendall, T. H. Jr. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 96, 6796-806 (1992).
- 39 D. E. Woon, T. H. Jr. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 98, 1358-71 (1993).
- 40 K. A. Peterson, D. E. Woon and T. H. Jr. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 100, 7410-15 (1994).
- 41 A. K. Wilson, T. van Mourik and T. H. Jr. Dunning, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 388, 339-49 (1996).
- 42 E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.*, 260, 514-18 (1996).
- 43 GaussView, Version 6.1, Roy Dennington, Todd A. Keith, and John M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- 44 M. Kocherga et al., *Mater. Adv.*, 3, 2373–2379 (2021).