

02

Влияние центрального иона металла на люминесцентные и фотофизические параметры фталоцианинов

© А.С. Старухин¹, А.А. Романенко¹, А.Ю. Ильин¹, В.С. Шершень¹, Т.А. Павич¹, А.О. Савостьянов^{2,3,4}, И.Ю. Еремчев^{2,3,4}, А.В. Наумов^{2,3,4}

¹ Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

² Институт спектроскопии РАН, 108840 Москва, Троицк, Россия

³ Троицкое обособленное подразделение ФИАН, 108840 Москва, Троицк, Россия

⁴ Московский педагогический государственный университет, 119991 Москва, Россия

e-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by

Поступила в редакцию 06.12.2022 г.

В окончательной редакции 15.03.2023 г.

Принята к публикации 21.03.2023 г.

На основании данных о спектральных и фотофизических параметрах для металлокомплексов тетраазапорфиринов и фталоцианинов рассмотрено влияние центрального иона металла на проявление спин-орбитального взаимодействия. Для комплексов фталоцианинов с ионами Mg(II), Zn(II), Pd(II) и Pt(II) измерены спектры поглощения, спектры люминесценции, спектры возбуждения люминесценции и определены времена жизни и квантовые выходы люминесценции. Показано, что для металлофталоцианинов с ионами Mg(II) и Zn(II), а также для Mg-тетраазапорфирина характерна интенсивная флуоресценция с высокими квантовыми выходами. Для одиночных молекул Mg-тетраазапорфирина в полимерной пленке при $T = 6$ К зарегистрированы спектры возбуждения флуоресценции, состоящие как исключительно из бесфононных линий, так и содержащие фононные крылья. Показано широкое распределение измеренных ширины бесфононных линий. Введение в центр фталоцианиновых макроциклов ионов Pd(II) и Pt(II) приводит к затуханию флуоресценции и проявлению интенсивной фосфоресценции даже при комнатной температуре. На основании измерений квантовых выходов фотосенсибилизированной генерации синглетного молекулярного кислорода определен квантовый выход интерконверсии в триплетные состояния для исследованных соединений. Дезактивация нижнего триплетного состояния для фталоцианинов с ионами Pd(II) и Pt(II) демонстрирует особенности влияния внутреннего тяжелого атома на скорости дезактивации триплетного состояния при комнатной температуре и при 77 К.

Ключевые слова: фталоцианины с ионами Mg(II), Zn(II), Pd(II) и Pt(II), Mg-тетраазапорфирин, свечение одиночных молекул, фотофизические параметры дезактивации синглетных и триплетных состояний, квантовый выход генерации синглетного кислорода.

DOI: 10.21883/OS.2023.04.55557.79-22

Введение

Фталоцианины и тетраазапорфирины представляют собой плоские ароматические π -системы с широкими возможностями направленного изменения свойств соединений за счет варьирования структуры органического лиганда (например, введения различных заместителей на фенильных кольцах), а также природы металлов в центре сопряженного фталоцианинового макроцикла [1–3]. Свободные основания и металлокомплексы фталоцианинов, как правило, обладают высокой фотостабильностью в различных органических растворителях, а также в твердом состоянии. Указанные химические и физические свойства фталоцианиновых соединений, а также относительно невысокая стоимость их производства позволяют широко применять эти соединения в различных областях науки, техники и медицины. Фталоцианины использу-

ются для создания эффективных фотопреобразователей и элементов в оптоэлектронике (жидкокристаллические дисплеи, фотопроводники в лазерных принтерах, ячейки солнечных элементов и т.д.) [4–6], а также в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии и антимикробной терапии [7–10]. Регистрация люминесценции синглетного кислорода при фотовозбуждении имеет большое значение для количественного определения эффективности генерации этого фотохимически активного реагента. Такая информация необходима для оценки эффективности фотосенсибилизаторов для применения в фотодинамической терапии, а также в системах подавления активности микроорганизмов.

Интерес к молекулам металлокомплексов тетраазапорфиринов и фталоцианинов обусловлен возможностью регистрации свечения одиночных молекул (ОМ) для этих соединений. Ранее было показано, что молеку-

лы Mg-тетраазпорфирина (Mg-TAP) в полимерных матрицах могут рассматриваться в качестве эффективных нанозондов для получения информации о колебательных и туннельных возбуждениях, существующих в твердых телах, в частности в стеклах [11,12]. Такая информация представляет безусловный интерес как с точки зрения развития фундаментальных представлений о колебательной и туннельной динамике твердых тел [13–17], так и с точки зрения разработки более совершенных устройств для оптоэлектроники и квантовых вычислений [18].

Настоящая работа посвящена изучению спектральных и фотофизических свойств металлокомплексов фталоцианинов и тетраазпорфиринов с различными центральными ионами металлов в центре органического лиганда. Для молекулярных ансамблей в растворах детально исследуется влияние центрального иона металла на спектральные и фотофизические параметры набора металлофталоцианинов. В работе приводятся спектры возбуждения флуоресценции ОМ Mg-TAP в полимерных пленках полиизобутилена (ПИБ) при температуре 6 К, содержащие бесфононные линии (БФЛ). Показано, что некоторые спектры помимо БФЛ содержат фононные крылья (ФК). Приводится широкое распределение ширины БФЛ, предположительно свидетельствующее о том, что в исследуемой системе матрица/примесь имеет место быстрая спектральная диффузия (СД) — стохастические прыжки спектрального положения БФЛ. Также в работе выполнено изучение влияния внутреннего тяжелого атома на фотофизические параметры триплетных и синглетных состояний для набора фталоцианинов от свободных оснований до металлокомплексов с ионами металлов в ряду от Mg(II) до Pt(II). Изменение массы металлических ионов в центре фталоцианинового макроцикла приводит к усилению спин-орбитального взаимодействия (СОВ) за счет внутреннего эффекта тяжелого атома. Как было ранее показано в [19] для металлопорфиринов, усиление СОВ с участием синглетных и триплетных состояний приводит к существенным изменениям в эффективности генерации синглетного кислорода. Регистрация интенсивности указанного свечения позволяет измерять квантовый выход генерации синглетного кислорода (Φ_{Δ}), что является основным количественным показателем эффективности этого процесса [20–22]. Для изучения динамики СОВ фталоцианиновых комплексов в качестве эффективного зонда были использованы значения квантовых выходов генерации синглетного кислорода.

Методы эксперимента

В экспериментах были использованы Mg-5,10,15,20-тетраазпорфирин (Mg-TAP), 29H, 31H-тетрабензо[b,g,l,q]-5,10,15,20-тетраазпорфирин (H₂-Pc) и его металлокомплексы, синтезированные по модифицированным методикам [23–25]. Структурные формулы исследованных соединений представлены на рис. 1.

Металлокомплексы фталоцианинов были синтезированы темплатным методом из фталонитрила при высокой температуре. Синтез металлофталоцианинов с ионами Mg(II), Zn(II), Pd(II) и Pt(II) проводили сплавлением расчетных количеств ацетатов или дихлоридов соответствующих металлов с фталодинитрилом по методике, описанной в [24]. Все соединения очищены хроматографически и их структуры подтверждены по электронным спектрам поглощения и люминесценции [23,24].

Спектры поглощения измерены на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus с использованием 1 см-кварцевых кювет. Регистрация спектров люминесценции синглетного кислорода, а также спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции исследованных соединений выполнена на спектрофлуориметре Fluorolog-3 фирмы HORIBA Scientific, США. Для фотовозбуждения образцов использовалось непрерывное излучение ксеноновой лампы Ushio UXL-450SO мощностью 450 W, проходящее через двойной монохроматор 180DF. Регистрация люминесценции синглетного кислорода выполнена с использованием спектрографа с чувствительностью в спектральном диапазоне от 800 до 1700 nm. Спектрограф iHR 320 (HORIBA Scientific) снабжен InGaAs ПЗС-линейкой Symphony II (HORIBA Scientific), охлаждаемой жидким азотом до 100 К. Спектры были скорректированы на изменения интенсивности фотовозбуждения (лампа, монохроматор и решетка), а также на спектральную чувствительность системы регистрации (спектрограф и матрица). Люминесценцию синглетного кислорода детектировали непосредственно при регистрации люминесценции в области спектра около 1275 nm для исследованных соединений в толуоле и в тетрагидрофуране. Квантовые выходы люминесценции синглетного кислорода (Φ_{Δ}) для исследованных фталоцианинов были измерены относительным методом при использовании в качестве стандарта растворов феноалена в соответствующих растворителях. Значение Φ_{Δ} для феноалена в толуоле составляет 0.99 [26]. Более подробно методика спектральных и кинетических измерений приведена в [19].

Приготовление полимерных пленок с примесными молекулами Mg-TAP осуществлялось при помощи центрифугирования смеси полимер/молекулы красителя/растворитель на тонкую стеклянную подложку. Данный подход позволяет получить полимерные пленки с толщинами в пределах 200–500 nm (по данным атомно-силовой микроскопии), содержащие примесные молекулы в заданной концентрации.

Регистрация люминесценции ОМ Mg-TAP выполнялась на уникальном многофункциональном люминесцентном наноскопе (подробное описание в [27]), который позволяет детектировать флуоресцентные изображения и спектры возбуждения флуоресценции одновременно от всех ОМ, находящихся в поле зрения криогенного эпилюминесцентного микроскопа (30 × 30 μm). В проведенных экспериментах исследуемый образец

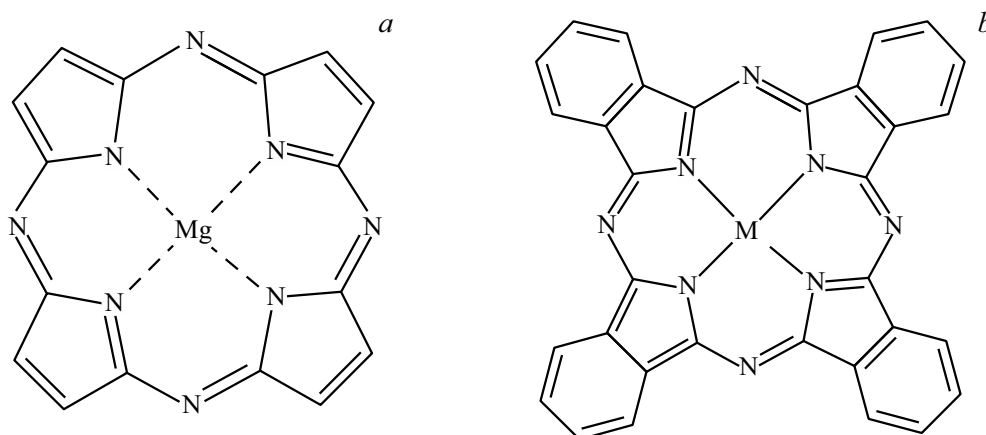


Рис. 1. Структурные формулы Mg-TAP (a) и M-Pc (b); M = H₂, Mg, Zn, Pd и Pt.

фиксируется на специальном штоке в фокальной плоскости светосильного микрообъектива (Melles Griot, 40×, 0.65 N.A.), после чего погружался в шахту заливного терморегулируемого криостата (RTI), где охлаждался потоком газообразного гелия до заданной температуры. Регистрации флуоресцентных изображений и спектров возбуждения флуоресценции осуществлялись при помощи синхронной перестройки частоты возбуждающего лазера (Coherent CR-599, ширина линии 8.3 GHz) в спектральном диапазоне 575–595 nm в пределах 2000 GHz (~ 2 nm) с шагом в 5 GHz и детектирования при помощи высокочувствительной ПЗС-камеры (Andor iXon Ultra) стоксовой компоненты флуоресценции ОМ. Мощность лазерного излучения во время экспериментов находилась в пределах 10–20 W/cm². Рассеянное лазерное излучение предварительно отрезалось при помощи интерференционных фильтров (Semrock, Thorlabs). Концентрация молекул Mg-TAP в полимерной пленке подбиралась таким образом, чтобы при заданной температуре в поле зрения люминесцентного микроскопа находилось небольшое число (в пределах нескольких десятков) излучающих молекул на весь диапазон сканирования лазера.

Обсуждение результатов

На рис. 2 и 3 приведены спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции, а также спектры возбуждения флуоресценции для набора фталоцианинов от свободных оснований (H₂-Pc) до металлокомплексов с ионами металлов в ряду от Mg(II) до Pt(II). Данные о спектральных и фотофизических параметрах исследованных соединений представлены в табл. 1 и 2.

На рис. 2 приведены спектры поглощения для H₂-Pc (рис. 2, a) и Zn-Pc (рис. 2, b) в толуоле при 293 K. В случае H₂-Pc в области длинноволновой полосы наблюдается снятие двукратного вырождения (полосы 689 и 650 nm), тогда как для Zn-Pc в области 671 nm

наблюдается одна полоса, соответствующая суперпозиции двух электронных переходов. Следует отметить, что Pd-Pc и Pt-Pc крайне плохо растворяются в большинстве органических растворителей. На рис. 2, c приведен спектр поглощения Pd-Pc, в котором достаточно сложно определить интенсивности ряда полос, что необходимо для вычислений квантового выхода флуоресценции и квантового выхода генерации синглетного кислорода. Недостаточное разрешение в указанном спектре обусловлено плохой растворимостью Pd-Pc в толуоле, что ведет к образованию различных агрегированных форм. Для того чтобы обойти эту проблему, в настоящей работе для всех исследованных фталоцианиновых соединений были дополнительно использованы спектры возбуждения флуоресценции, которые являются аналогами спектров поглощения для люминесцирующих веществ при использовании образцов с оптической плотностью в полосах поглощения менее 0.1. На рис. 2, d приведен спектр возбуждения Pd-Pc, в котором можно однозначно определить интенсивности отдельных полос в спектре с хорошим спектральным разрешением. Затем на основании сопоставления с данными спектров поглощения возможно получить достоверную информацию для вычислений фотофизических параметров.

В спектрах флуоресценции для ансамблей молекул фталоцианинов H₂-Pc и соединений с легкими ионами металлов Mg(II) (рис. 3, a) и Zn(II), а также для Mg-TAP проявляется интенсивная флуоресценция с высокими квантовыми выходами (например, для Mg-Pc — 0.78). Квантовые выходы флуоресценции для всех исследованных соединений были измерены относительным методом. В качестве стандарта был использован раствор Zn-TPP в толуоле с квантовым выходом 0.03 [28]. Для молекулы Pd-Pc регистрируется слабая флуоресценция (рис. 3, b) с низким значением квантового выхода. Фосфоресценция для перечисленных соединений практически отсутствует даже при низких температурах.

Молекулы Mg-TAP могут быть использованы для регистрации свечения на уровне одиночных излуча-

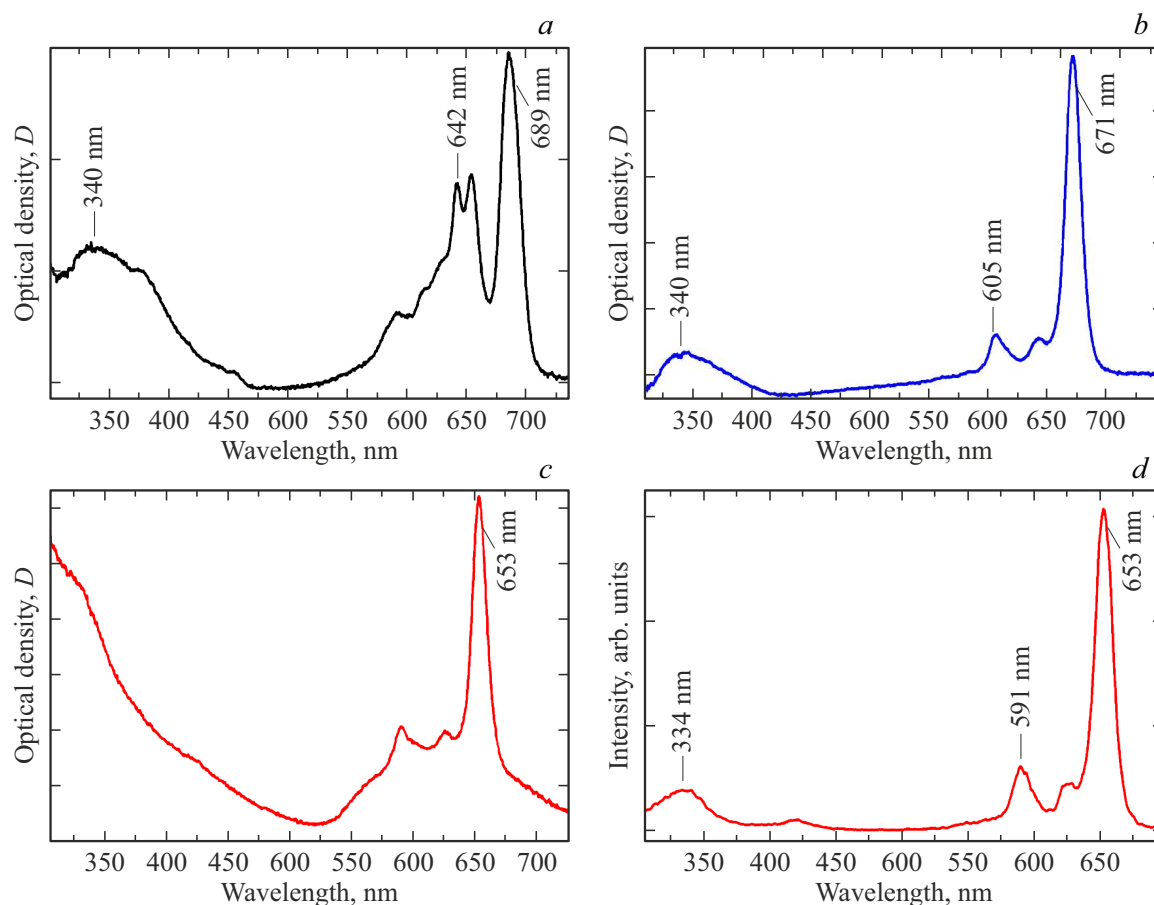


Рис. 2. Спектры поглощения H_2 -Pc (a), Zn-Pc (b), Pd-Pc (c) и спектр возбуждения флуоресценции ($\lambda_{det} = 725$ nm) для Pd-Pc (d) в толуоле при 293 К и атмосферной концентрации кислорода.

Таблица 1. Спектральные и энергетические параметры при температурах 293 и 77 К, а также значения квантовых выходов генерации синглетного кислорода (Φ_{Δ}) для исследованных соединений при атмосферной концентрации кислорода

Вещество	Флуоресценция λ_{0-0} , nm 293 К	Фосфоресценция λ_{0-0} , nm 77 К	ΔE_{S-T} cm ⁻¹	ΔE_{T-SO} cm ⁻¹	Φ_{Δ}
Mg-TPP	604	737	2990	5750	0.65
Mg-TAP	589	904	5300	3240	0.1
H_2 -Pc	695	1220	6190	360	0.37
Mg-Pc	681	1084	5460	1406	0.41
Zn-Pc	681	1020	4880	1990	0.7
Pd-Pc	654	989	5180	2290	0.92
Pt-Pc	643	937	4880	2850	0.95

Примечание: ΔE_{S-T} — энергетический интервал между положениями S_1 и T_1 электронных уровней вещества; Mg-TPP — Mg-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин; ΔE_{T-SO} — энергетический интервал между положением электронного уровня T_1 вещества и положением уровня синглетного кислорода 1O_2 ; Φ_{Δ} — квантовый выход генерации синглетного кислорода, значения Φ_{Δ} были определены с погрешностью не более ± 0.05 .

телей в связи с уникальными спектральными и фотофизическими параметрами этого соединения. Вообще говоря, зарегистрировать свечение ОМ при сверхнизких температурах на сегодняшний день оказалось возможным только для достаточно небольшого набора сопряженных органических макрогетероциклов [29,30].

В то же время для Mg-TAP в твердых матрицах инертных газов регистрация свечения ОМ при 2 К была успешно реализована [31]. Прямое сравнение параметров БФЛ ОМ Mg-TAP в матрицах замороженных инертных газов при $T = 2$ К и террилена в предельных углеводородах [30] показало, что полуширины БФЛ

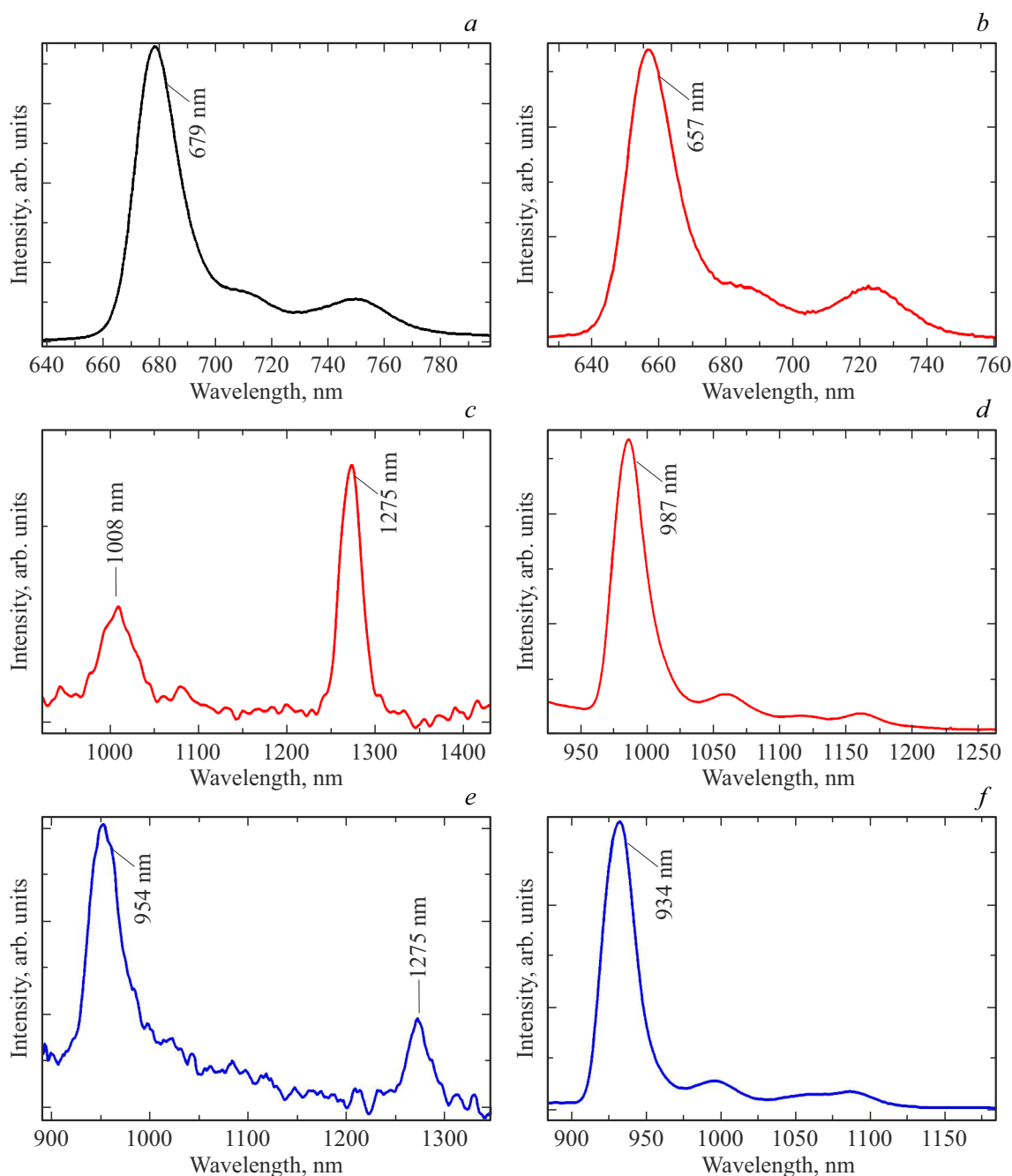


Рис. 3. Спектры флуоресценции Mg-Pc (a) и Pd-Pc (b), спектры фосфоресценции Pd-Pc (c) и Pt-Pc (e) при 293 К, а также спектры фосфоресценции Pd-Pc (d) и Pt-Pc (f) при 77 К в толуоле и $\lambda_{\text{exc}} = 340$ nm.

этих соединений являются сопоставимыми и составляют десятки МГц, т.е. фактически определяются временем жизни их возбужденных электронных состояний.

Как следует из табл. 2, среди порфиринов, тетраазапорфиринов и фталоцианинов именно Mg-TAP выделяется наибольшей вероятностью излучательного $S_1 \rightarrow S_0$ -перехода (константа K_{FI}), которая к тому же вырастает еще практически в 2 раза (квантовый выход флуоресценции — 0.9) при понижении температуры до 77 К [29].

Подобное поведение характерно и для молекул террилена, когда константа скорости перехода $S_1 \rightarrow T_1$ [32,33] при 300 К составляет $42 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. При температуре 5 К аналогичная константа составляет всего $0.4 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, что свидетельствует о существенном падении вероятности перехода в триплетное состояние и увеличении вероятности излучательного перехода в канале $S_1 \rightarrow S_0$. Подробнее вопросы поведения населенности триплетного состояния для случая террилена рассмотрены в работе [34].

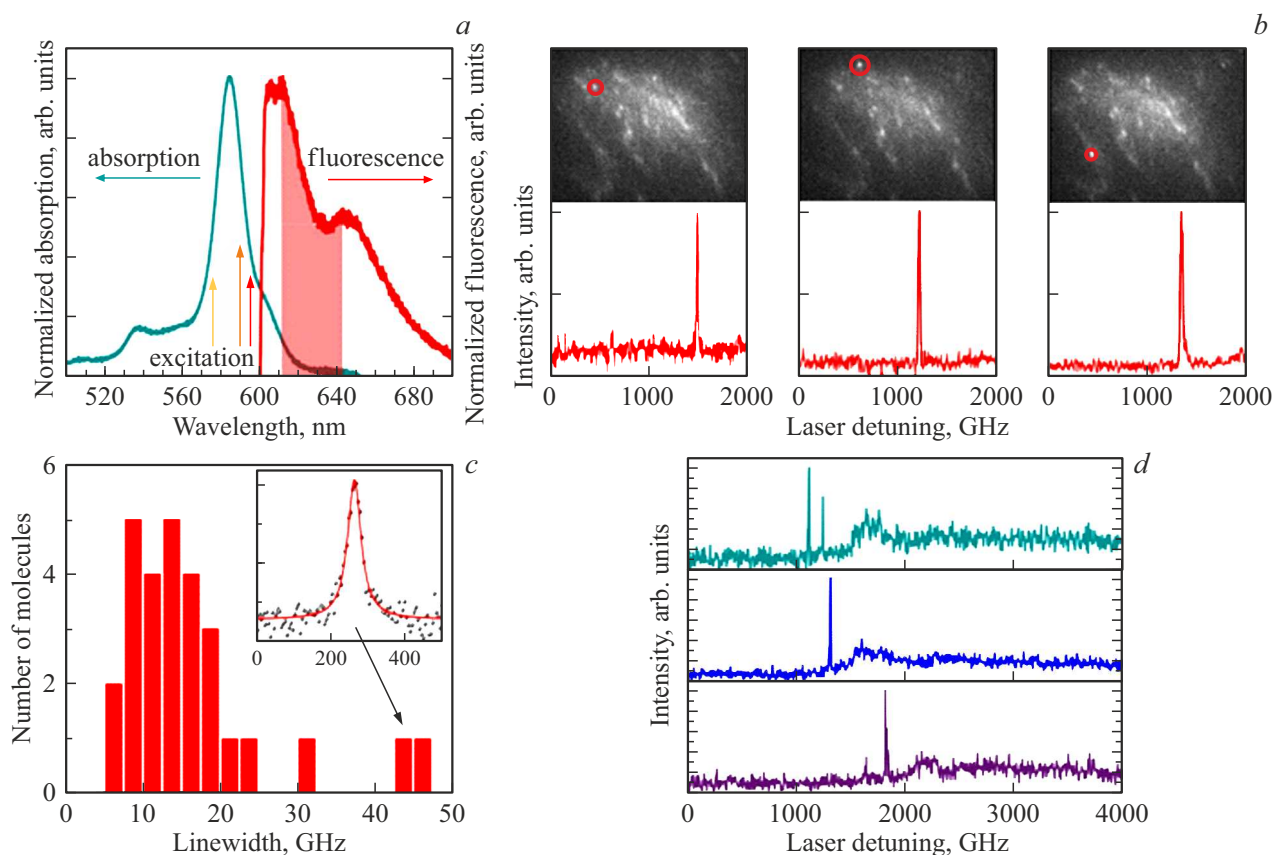


Рис. 4. (a) Спектры поглощения и флуоресценции Mg-TAP в пленках ПИБа при 293 К. (b) Флуоресцентные изображения (вверху) и спектры возбуждения (внизу) трех ОМ Mg-TAP в пленке ПИБа при $T = 6$ К. (c) Распределение ширин БФЛ для 28 ОМ Mg-TAP при $T = 6$ К. На вставке — пример аномально широкой (43.3 ± 5.2 GHz) спектральной линии. (d) Последовательно записанные спектры возбуждения флуоресценции для одной и той же ОМ, содержащие ФК.

Таблица 2. Фотофизические параметры синглетного и триплетного состояний для Mg-TRP, Mg-TAP, свободного основания и металлокомплексов Pc в толуоле при 293 К

Вещество	τ_{F1} , ns	Φ_{F1}	K_{F1} , μs^{-1}	K_{isc} , μs^{-1}	$\Phi_{isc} = \Phi_{\Delta}$	Φ_{ic}	τ_{Ph} , μs	Φ_{Ph}	$K_{Ph} \cdot 10^3$, ms^{-1}
Mg-TRP	8.6	0.146	16.9	39	0.65	0.23	85000	$5 \cdot 10^{-5}$	0.9
Mg-TAP	4.5	0.55	122.2	100	0.1	0.35	10000	$4 \cdot 10^{-5}$	4
H ₂ -Pc	6.5	0.54	82	70.1	0.37	0.08	—	—	—
Mg-Pc	7.2	0.78	92.3	30.5	0.41	~ 0	1000	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Zn-Pc	3.8	0.32	84.2	179	0.7	~ 0	1100	10^{-4}	$9 \cdot 10^{-2}$
Pd-Pc	< 1.15	$6 \cdot 10^{-4}$	0/055	~ 870	0.92	0.08	25	$3 \cdot 10^{-3}$	120
Pt-Pc	—	—	—	~ 1000	0.95	0.05	7	$1 \cdot 10^{-2}$	1400

Примечание: τ_{F1} — время жизни первого возбужденного синглетного состояния; Φ_{F1} — квантовый выход флуоресценции; K_{isc} — вероятность безызлучательного интеркомбинационного $S_1 \rightsquigarrow T_1$ -перехода; Φ_{isc} — квантовый выход безызлучательного интеркомбинационного $S_1 \rightsquigarrow T_1$ -перехода; Φ_{Δ} — квантовый выход генерации синглетного кислорода; K_{F1} — вероятность излучательного $S_1 \rightarrow S_0$ -перехода при 293 К; Φ_{Ph} — квантовый выход фосфоресценции при 77 К; τ_{Ph} — время жизни фосфоресценции; Φ_{Ph} и τ_{Ph} при 77 К получены авторами и частично взяты из работы [43]; K_{Ph} — вероятность излучательного $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода при 77 К.

На рис. 4,а представлены спектры поглощения и флуоресценции для ансамблей Mg-TAP в полимерной пленке полиизобутилена (ПИБ) при 293 К. Стрелками здесь показаны длины волн λ_{exc} , а штриховкой — полоса стоксовой люминесценции, использованные для

регистрации флуоресцентных изображений и спектров возбуждения флуоресценции для ОМ Mg-TAP в тонких пленках ПИБа при $T = 6$ К. На рис. 4, b продемонстрированы спектры трех ОМ, состоящие исключительно из БФЛ. На рис. 4, c показано распределение ширин БФЛ

28 ОМ Mg-TAP, полученное при помощи аппроксимации измеренных спектров функцией Лоренца. Приведенные величины являются средними значениями по 20 спектрам, измеренным для каждой ОМ. Усреднение проведено с целью нивелировать вклад от редкой СД БФЛ, обусловленной взаимодействием ОМ с туннелирующими двухуровневыми системами (ДУС) [35]. Спектральная диффузия проявляется в виде стохастических скачков положения БФЛ в широком диапазоне до 1000 GHz, что, по-видимому, помимо взаимодействия с ДУС может быть обусловлено конформационными изменениями в системе Mg-TAP/полимерная матрица [11].

Приводимые результаты выглядят несколько неожиданно. Хотя данные по однородному уширению БФЛ для молекул Mg-TAP в ПИБ отсутствуют в литературе, сравнение результатов экспериментов по фотонному эху структурно родственных комплексов Zn-тетрафенилпорфина в полиметилметакрилате с результатами для террилена в той же матрице показывает, что однородное уширение БФЛ для этих молекул сопоставимо [36]. Исходя из этого можно предположить, что истинная ширина БФЛ ОМ Mg-TAP при температуре 6 К должна находиться приблизительно в пределах 2–3 GHz [37], а ширина наблюдаемых в эксперименте спектральных линий с учетом аппаратной функции возбуждающего лазера — в пределах 11–12 GHz. Однако, как следует из рис. 4, *c*, это условие выполняется только для 11 из 28 исследованных молекул.

Наиболее рациональное объяснение наблюдаемого феномена заключается в наличии в системе Mg-TAP/ПИБ быстрой СД, протекающей с характерными временами меньше времени одного шага перестройки лазера ($t_{\text{exp}} = 0.3 \text{ s}$) и замаскированной контуром измеряемой спектральной линии $I(\omega, t_{\text{exp}})$. Форму последней в общем виде можно представить [38] как

$$I(\omega, t_{\text{exp}}) = \int P(\omega, t_{\text{exp}}) I_{\text{Voight}}(\omega - \omega') d\omega',$$

где I_{Voight} соответствует профилю Фойгта, возникающему как результат свертки гауссова профиля линии лазера и лоренцева контура однородно уширенной БФЛ, $P(\omega, t_{\text{exp}})$ — вероятность возбудить молекулу на частоте ω , зависящая от параметров взаимодействующих с молекулой ДУС и характерных времен эксперимента t_{exp} . Хотя форма $I(\omega, t_{\text{exp}})$ может иметь достаточно сложный характер, все зарегистрированные нами БФЛ имели симметричную колоколообразную форму, что свидетельствует о том, что характерные времена СД в данном эксперименте составляют много меньше 0.3 с.

Вообще говоря, вклад СД в наблюдаемое уширение БФЛ часто недооценивается. Так, например, в одной из первых работ, где наблюдалась СД для ОМ в полимерных пленках, было показано, что в ряде случаев их БФЛ не может считаться уширенной исключительно однородно даже при 1.7 К, по-видимому, как раз из-за быстрой, спектрально неразрешимой СД [39]. Еще

более показательный случай рассмотрен в [38], где энергетические переходы в огромном количестве ДУС при 1.5 К настолько быстры, что за время измерения спектра успевают сформировать практически однородную линию шириной около 15 GHz. Весьма вероятно, что подобный феномен имеет место и в нашем случае, причем есть основания полагать, что он может иметь и светоиндуцированную природу [14].

Пример ФК в спектрах одной и той же ОМ Mg-TAP показан на рис. 4, *d*. В отличие от ФК, показанного ранее и имевшего ярко выраженную лоренцеву форму [12], на данных спектрах ФК имеет протяженный „хвост“ в области высоких частот. Более того, сама форма ФК явно видоизменяется от спектра к спектру. Исходя из того, что БФЛ наблюдаемой ОМ демонстрирует хорошо разрешенную СД, невозможно однозначно утверждать, что наблюдаемый эффект является следствием изменения истинной формы ФК, а не связан с особенностями поведения функции $P(\omega, t_{\text{exp}})$ при t_{exp} порядка единиц-сотен секунд (время записи одного спектра на рис. 4, *d* равно 240 s). В то же время известно, что вследствие квадратичного электрон-фононного (ЭФ) взаимодействия форма ФК несет в себе информацию о плотности колебательных состояний (ПКС) $D(\omega)$ локального окружения ОМ [40]. В большинстве случаев форму ФК с достаточной точностью можно описать при помощи лишь однофононных функций $v_1(\omega)$, которые при умеренной силе электрон-фононного взаимодействия связаны с $D(\omega)$ следующим образом [40]: $v_1(\omega) \sim \omega^2 D(\omega)$. Нельзя исключать, что вследствие энергетических переходов в ДУС поверхность потенциальной энергии локального окружения исследуемой ОМ претерпевает непрерывную трансформацию, что, в свою очередь, оказывает влияние на форму $D(\omega)$ и параметры ЭФ связи. Возможен, впрочем, и обратный эффект: вероятность туннельных переходов возрастает вследствие изменения локальной ПКС. Как показано в [41], изменение фононных состояний системы оказывает влияние на вероятности оптических переходов в примесной ОМ, а значит, можно предположить, что туннельные переходы в матрице, приводящие к трансформации ПКС, в конечном счете могут вызывать СД светоиндуцированного характера.

Приведенные примеры показывают, что Mg-TAP является крайне перспективным кандидатом для спектроскопии примесного центра, способным на уровне ОМ демонстрировать экспериментальные эффекты, не наблюдавшиеся ранее для соединений других классов.

На рис. 3 приведены спектры флуоресценции для Mg-Pc (рис. 3, *a*) и Pd-Pc (рис. 3, *b*) в толуоле при 293 К. Для регистрации спектров флуоресценции использовались образцы с оптической плотностью в диапазоне от 0.07 до 0.09 в наиболее интенсивной длинноволновой полосе спектра поглощения, что позволяло полностью исключить влияние реабсорбции на спектры флуоресценции.

Данные табл. 2 демонстрируют, что Mg-Pc обладает интенсивной флуоресценцией с высоким квантовым выходом, составляющим 0.78 (аналогично данным в [42])

и второй по величине (наибольшая по величине — для Mg-TAP) вероятностью излучательного флуоресцентного $S_1 \rightarrow S_0$ -перехода ($K_{\text{Fl}} = 92.3 \mu\text{s}^{-1}$). При этом константа излучательного фосфоресцентного $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода (K_{Ph}) для этого соединения имеет одну из наименьших величин в табл. 2. Для молекулы Pd-Pc регистрируется слабая флуоресценция (рис. 3, *b*) со значением квантового выхода около $6 \cdot 10^{-4}$ и $K_{\text{Fl}} = 0.055 \mu\text{s}^{-1}$. Для комплекса Pd-Pc одновременно с флуоресценцией наблюдается фосфоресценция (рис. 3, *c*) с максимумом около 1000 nm с квантовым выходом около $5 \cdot 10^{-5}$ [43] даже в растворах с присутствием кислорода. Отметим, что полученные результаты в основном совпадают с данными для аналогичных соединений, приведенных в [43] (отличия до 12 nm), и такой разброс может быть обусловлен погрешностями в калибровках спектрометров. Данные о значениях положений полос в спектрах флуоресценции, а также о величине энергетического зазора между электронными состояниями S_1 и T_1 (ΔE_{S-T}) приведены в табл. 1.

Различия в фотофизических и спектральных характеристиках металлокомплексов фталоцианинов обусловлены в определяющей степени влиянием СОВ. Эффект внутреннего тяжелого атома в наибольшей степени приводит к усилению СОВ [44,45]. Увеличение массы центрального иона от Mg(II) до Pd(II) и Pt(II) в максимальной степени влияет на спектральные и фотофизические параметры металлофталоцианинов. Ранее аналогичное проявление эффекта внутреннего тяжелого атома было зарегистрировано для металлопорфиринов [19]. Для $\text{H}_2\text{-Pc}$ и комплексов с легкими металлами (Mg-Pc, Zn-Pc) наблюдается интенсивная флуоресценция и практически отсутствует фосфоресценция.

При комнатной температуре для всех исследованных металлокомплексов порфиразинов и фталоцианинов в спектрах наблюдается полоса около 1270 nm, которая соответствует люминесценции синглетного кислорода. Использование количественных измерений квантового выхода генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении имеет большое значение для оценки эффекта СОВ и определения каналов дезактивации нижних возбужденных электронных состояний. Квантовые выходы генерации синглетного кислорода для Mg-TAP, $\text{H}_2\text{-Pc}$, Mg-Pc, Zn-Pc, Pd-Pc и Pt-Pc были измерены в растворах толуола при 293 K по методике, которая подробно описана в [19]. Данные о значениях квантового выхода генерации синглетного кислорода также приведены в табл. 1.

В выполненных спектральных экспериментах фотовозбуждение фталоцианиновых макроциклов проводилось в области 320–370 nm, что соответствует поглощению в каналах $S_0 \rightarrow S_3$ и $S_0 \rightarrow S_4$ для этих молекул. Дезактивация высокорасположенных электронных состояний S_2 , S_3 и S_4 происходит с большой скоростью (10^{-12} – 10^{-13} s $^{-1}$) за счет безызлучательных переходов [42,46]. Далее фотофизические процессы происходят с участием только S_1 - и T_1 -состояний.

Все переходы между синглетными и триплетными состояниями запрещены по интеркомбинационному запрету, который снимается под действием СОВ. Причиной СОВ для порфиринов и фталоцианинов является взаимодействие с участием неплоских колебаний в синглетных и триплетных состояниях для интенсивных электронно-колебательных переходов, которые проявляются в области полосы Sore. Спин-орбитальное взаимодействие также обусловлено взаимодействием между орбиталями органического лиганда и атомов металла [47,48]. Кроме флуоресценции в канале $S_1 \rightarrow S_0$ возможны безызлучательные переходы в каналах $S_1 \rightsquigarrow T_1$ и $T_1 \rightsquigarrow S_0$. В канале $T_1 \rightarrow S_0$ может наблюдаться фосфоресценция, которая обычно регистрируется при низкой температуре или в обескислороженных растворах. Вероятность безызлучательного перехода $S_1 \rightsquigarrow T_1$ оказывается на несколько порядков меньше, чем вероятность внутренней конверсии, но наличие СОВ приводит к эффективному заселению триплетного состояния T_1 . Для металлофталоцианинов и металлопорфиринов ранее было экспериментально установлено, что при наличии СОВ внутренняя конверсия $S_1 \rightsquigarrow S_0$ является несущественной [42,46].

В табл. 1 представлены результаты оценки энергетического интервала между электронными состояниями S_1 и T_1 (ΔE_{S-T}). Наибольшее значение указанного параметра наблюдается в случае Mg-TAP, $\text{H}_2\text{-Pc}$ и Mg-Pc (более 5000 cm^{-1}), что в значительной степени объясняет высокие значения квантового выхода флуоресценции наряду с другими факторами. Энергетические интервалы между положениями триплетных состояний (ΔE_{T-SO}) именно для комплексов фталоцианинов и положением уровня синглетного кислорода для большинства соединений не достигают 2000 cm^{-1} и не превышают 3000 cm^{-1} .

Результаты измерений Φ_{Δ} для перечисленных выше соединений в растворах толуола также приведены в табл. 1. В частности, наименьшее значение Φ_{Δ} составляет всего 0.1 для Mg-TAP, что хорошо коррелирует с высоким квантовым выходом флуоресценции для этого соединения. Аналогичные величины Φ_{Δ} для $\text{H}_2\text{-Pc}$ и Mg-Pc в толуоле близки к 0.4. Значения Φ_{Δ} для других металлофталоцианинов составляют для Zn-Pc — 0.7 и достигают значений 0.92 для Pd-Pc и 0.95 в случае Pt-Pc. Данные табл. 1 демонстрируют максимальные значения величин Φ_{Δ} для соединений с тяжелыми ионами Pd(II) и Pt(II), что обусловлено большим влиянием внутреннего тяжелого атома.

В табл. 2 приведены данные о фотофизических параметрах исследованных фталоцианиновых комплексов в S_1 - и T_1 -состояниях. Для большинства исследованных соединений наблюдается флуоресценция со временем жизни в несколько наносекунд. Для $\text{H}_2\text{-Pc}$ эта величина составляет 6.5 ns и уменьшается до значения менее чем 1.0 ns у Pd-Pc. Повторим, что флуоресценция у Pt-Pc отсутствует вообще, но наблюдается достаточно значительная фосфоресценция, что обусловлено высокоэффективной интерконверсией из синглетных в триплетные состояния. Отметим, что триплетные состояния

всех исследованных соединений эффективно тушатся молекулярным кислородом [49,50].

Экспериментально полученные значения времен жизни в S_1 - и T_1 -состояниях (τ_{F1} , τ_{Ph}), а также измеренные значения квантовых выходов флуоресценции (Φ_{F1}) и выходов генерации синглетного кислорода (Φ_{Δ}) позволили вычислить ряд фотофизических параметров. Определены вероятности излучательных и безызлучательных переходов в молекулах исследованных соединений. Вероятности рассчитывались исходя из фотофизических данных, представленных в табл. 2, по формулам, которые использовались ранее в [51,52]. При расчетах принималось, что сумма $\Phi_{F1} + \Phi_{isc} = 1$ в соответствии с результатами [42,46]. Справедливость этого равенства для фталоцианинов и порфиринов доказана в многочисленных работах, т.е. деградация энергии S_1 -электронного возбуждения происходит в триплетное состояние, а вероятность внутренней конверсии $S_1 \rightsquigarrow S_0$ пренебрежимо мала.

Квантовый выход интерконверсии в триплетные состояния был определен с использованием данных о фотосенсибилизированной генерации синглетного молекулярного кислорода. Квантовый выход Φ_{isc} равен квантовому выходу генерации синглетного молекулярного кислорода Φ_{Δ} , если вероятность переноса энергии из нижнего триплетного состояния фотосенсибилизатора T_1 на основное состояние синглетного кислорода составляет 100%. В случае фталоцианинов и порфиринов [22,51] с высокой вероятностью генерируется синглетный кислород, и в хорошем приближении $\Phi_{isc} = \Phi_{\Delta}$. Концентрация фотосенсибилизатора в экспериментах составляла порядка 10^{-7} М/л, а концентрация молекулярного кислорода была более 10^{-3} М/л для толуола, что обеспечивало практически 100%-вероятность генерации синглетного кислорода при столкновениях между молекулами ФС и молекулярного кислорода.

Выход интерконверсии из T_1 -состояния определяется как $\Phi_{ic} = 1 - \Phi_{isc} - \Phi_{F1} - \Phi_{Ph}$. Значения величин Φ_{ic} также приведены в табл. 2. Для свободных оснований и соединений с легкими металлами Mg(II) и Zn(II) фосфоресценция отсутствует при комнатной температуре в растворах с кислородом [53]. Поэтому для этих соединений величины $\Phi_{Ph} = 0$, а приведенные в табл. 2 значения соответствуют измерениям Φ_{Ph} при 77 К. Измерить значения квантовых выходов и времена жизни для фталоцианиновых соединений при комнатной температуре в растворах с кислородом не удалось.

Спектры фосфоресценции для большинства комплексов фталоцианинов удалось зарегистрировать при 77 К, когда отсутствует диффузия кислорода. Данные о временах жизни и квантовых выходах приведены в табл. 2. При 77 К тушение триплетного состояния кислородом исчезает, и это приводит к резкому возрастанию квантового выхода более чем на 2 порядка выхода фосфоресценции и удлинению времени жизни фосфоресценции. На рис. 3, d и 3, f приведены спектры фосфоресценции Pd-Рс и Pt-Рс в толуоле при 77 К. На основании данных

табл. 2 видно, что вероятность излучательного $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода (K_{Ph}) для Pd-Рс составляет $120 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$ (на основании формул из [51]), тогда как у Pt-Рс аналогичная величина равна уже $1400 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$. Аналогичная константа для остальных исследованных соединений составляет всего $4 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$ для случая Mg-TAP и менее 10^3 ms^{-1} для остальных соединений, что свидетельствует о незначительной вероятности излучательных процессов для этих соединений даже при низких температурах. Приведенные данные указывают на существенное влияние тяжелого атома (усиление СОВ и уменьшение влияния интеркомбинационного запрета) на скорости излучательной дезактивации T_1 -состояния. При этом надо отметить, что квантовый выход безызлучательной дезактивации триплетного состояния для Pd-Рс и Pt-Рс при 77 К имеет весьма существенное значение по данным табл. 2.

Приведенные данные о дезактивации нижнего триплетного состояния для исследованных соединений демонстрируют различные закономерности влияния СОВ на скорости дезактивации триплетного состояния в твердых растворах при 77 К.

Заключение

Проведено спектроскопическое исследование эффективности генерации синглетного кислорода для свободного основания H_2 -Рс, а также их металлокомплексов с ионами Mg(II), Zn(II), Pd(II) и Pt(II). Измерены квантовые выходы генерации синглетного кислорода и установлено, что максимальные значения величин Φ_{Δ} характерны для соединений с ионами Pd(II) и Pt(II), что обусловлено влиянием внутреннего тяжелого атома на эффективность интеркомбинационной конверсии. Для свободного основания фталоцианина отсутствует внутренний эффект тяжелого атома, но имеющее место существенное СОВ приводит к высоким значениям Φ_{Δ} для этого соединения. Квантовый выход интерконверсии в триплетные состояния определен на основании данных о фотосенсибилизированной генерации синглетного молекулярного кислорода для исследованных соединений. Излучательная дезактивация нижнего триплетного состояния для фталоцианинов с различными ионами демонстрирует особенности влияния внутреннего тяжелого атома на скорости дезактивации триплетного состояния при 77 К.

В работе также продемонстрированы зарегистрированные флуоресцентные изображения и спектры возбуждения флуоресценции от ОМ Mg-TAP в полимерных пленках ПИБ при температуре 6 К. Зарегистрированные спектры состоят как исключительно из узких БФЛ, так и содержат помимо них широкие ФК. В работе показано наличие широкого распределения ширины БФЛ, что, по всей видимости, свидетельствует о наличии в исследуемой системе матрица/примесь быстрой (в срав-

нении с временным разрешением экспериментальной установки) СД.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке средствами ГНПИ „Конвергенция-2025“ 3.03.10. Работа частично (А.О.С., И.Ю.Е., А.В.Н.) выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 20-03-00923, а также в рамках темы государственного задания Московского педагогического государственного университета „Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике“ при поддержке Министерства просвещения РФ (номер государственной регистрации: АААА-А20-120061890084-9). Авторы (А.О.С., И.Ю.Е., А.В.Н.) являются членами ведущей научной школы Российской Федерации (проект НШ-776.2022.1.2).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.W. Namgoong, H.M. Kim, S.H. Kim, S.B. Y.J. Choi, J.P. Kim. *DyesPigm.*, **184**, 108737 (2021). DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108737
- [2] H.Y. Yenilmez, A.N. Sahin, A. Alındal, Z.A. Bayır. *Synth. Met.*, **273**, 116690 (2021). DOI: 10.1016/j.synthmet.2020.116690/
- [3] A. Çapkın, M. Piskin, M. Durmus, M. Bulut. *J. Mol. Struct.*, **1213**, 128145 (2020) DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128145
- [4] D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, S.G. Makarov, A. Kazarin, O.N. Suvorova. *Макрогетероциклы/Macroheterocycles*, **5** (3), 191 (2012). DOI: 10.6060/mhc2012.120990w
- [5] O.S. De, T. Devic, A. Fateeva. *Dalton Trans.*, **50**, 1166 (2021). DOI: 10.1039/D0DT03903A
- [6] R.R. Cranston, B.H. Lessard. *RSC Adv.*, **11**, 21716 (2021). DOI: 10.1039/D1RA03853B
- [7] M. Wainwright. *Color. Technol.*, **126**, 115 (2010). DOI: 10.1111/j.1478-4408.2010.00244.x
- [8] S. Gorduk, A. Altindal. *J. Mol. Struct.*, **1196**, 747 (2019). DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.07.027
- [9] M. Gallardo-Villagrán, D. Y. Leger, B. Liagre, B. Therrien. *J. Mol. Sci.*, **20**, 3339 (2019). DOI: 10.3390/ijms20133339
- [10] Ü. Demirbas, M. Pis, R. Bayrak, M. Durmus, H. Kantekin. *J. Mol. Struct.*, **1197**, 594 (2019). DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.07.091
- [11] А.О. Савостьянов, И.Ю. Еремчев, А.А. Горшелев, А.В. Наумов, А.С. Старухин. *Письма в ЖЭТФ*, **107** (7), 426 (2018). DOI: 10.7868/S0370274X18070044 [A.O. Savostianov, I.Y. Eremchev, A.A. Gorsheliev, A.V. Naumov, A.S. Starukhin. *JETP Letters*, **107** (7), 406 (2018). DOI: 10.1134/S002136401807007X].
- [12] А.О. Савостьянов, И.Ю. Еремчев, А.А. Горшелев, С.В. Орлов, А.С. Старухин, А.В. Наумов. *Опт. и спектр.*, **126** (1), 53 (2019). DOI: 10.21883/OS.2019.01.47053.286-18 [A.O. Savostianov, I.Y. Eremchev, A.A. Gorsheliev, S.V. Orlov, A.S. Starukhin, A.V. Naumov. *Opt. Spectrosc.*, **126** (1), 44 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19010156].
- [13] L. Fleury, A. Zumbusch, M. Orrit, R. Brown, J. Bernard. *J. Lumin.*, **56** (1-6), 15 (1993). DOI: 10.1016/0022-2313(93)90049-S
- [14] Y. Durand, A. Bloeb, J. Köhler, E.J. Groenen, J. Schmidt. *J. Chem. Phys.*, **114** (15), 6843 (2001). DOI: 10.1063/1.1357803
- [15] C. Bradac, T. Gaebel, N. Naidoo, M.J. Sellars, J. Twamley, L.J. Brown, A.S. Barnard, T. Plakhotnik, V. Zvyagin, J.R. Rabeau. *Nat. Nanotechnol.*, **5** (5), 345 (2010). DOI: 10.1038/nano.2010.56
- [16] K.N. Boldyrev, V.S. Sedov, D.E. Vanpoucke, V.G. Ralchenko, B.N. Mavrin. *Diam. Relat. Mater.*, **126**, 109049 (2022). DOI: 10.1016/j.diamond.2022.109049
- [17] A. Vokhmintsev, I. Weinstein, D. Zamyatin. *J. Lumin.*, **208**, 363 (2019). DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.12.036
- [18] C. Toninelli, I. Gerhardt, A.S. Clark, A. Reserbat-Plantey, S. Götzinger, Z. Ristanović, M. Colautti, P. Lombardi, K. D. Major, I. Deperasińska, W.H. Pernice, F.H.L. Koppens, B. Kozankiewicz, A. Gourdon, V. Sandoghdar, M. Orrit. *Nat. Mater.*, **20**, 1615 (2021). DOI: 10.1038/s41563-021-00987-4
- [19] А.С. Старухин, А.А. Романенко, В.Ю. Плавский. *Опт. и спектр.*, **130** (5), 709 (2022). DOI: 10.21883/OS.2023.04.55557.79-22
- [20] B.M. Dzhagarov, E.I. Sagun, V.A. Ganzha, G.P. Gurinovich. *Khimicheskaya Fizika*, **6** (7), 919 (1987).
- [21] M. DeRosa, R. Crutchley. *Coord. Chem. Rev.*, **233–234**, 351 (2002). DOI: 10.1016/S0010-8545(02)00034-6
- [22] F. Wilkinson, W. Helman, A. Ross. *Phys. Chem.* **22** (1), 113 (1993). DOI: 10.1063/1.555965
- [23] R.P. Linstead, M. Whalley. *J. Chem. Soc.*, 4839 (1952). DOI: 10.1039/JR9520004839
- [24] K. Sakamoto, E. Ohno-Okumura. *Materials*. **2**, 1127 (2009). DOI: 10.3390/ma2031127
- [25] J. Alzeer, J. Phillipe, C. Roth, N.W. Luedtke. *Chem. Commun.*, 1970 (2009). DOI: 10.1039/B822985F
- [26] R. Schmidt, C. Tanielian, R. Dunsbach, C. Wolff // *Photochem. Photobiol. A*, **79** (1), 11 (1994). DOI: 10.1016/1010-6030(93)03746-4
- [27] И.Ю. Ерёмчев, М.Ю. Еремчев, А.В. Наумов. *УФН*, **189** (3), 312 (2019). DOI: 10.3367/UFNe.2018.06.038461 [I.Yu. Eremchev, M.Yu. Eremchev, A.V. Naumov. *Phys. Usp.*, **62**, 294 (2019). DOI: 10.3367/UFNe.2018.06.038461].
- [28] M. Taniguchia, J. Lindsey, D. Bocian, D. Holten. *J. Photochem. Photobiol. C*, **46** (3), 100401 (2021). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2020.100401
- [29] M. Orrit, J. Bernard. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2716 (1990). DOI: 10.1103/PhysRevLett.65.2716
- [30] T. Irngartinger, A. Renn, G. Zumofen, U.P. Wild. *J. Lumin.*, **76**, 279 (1998). DOI: 10.1016/S0022-2313(97)00152-X
- [31] A. Starukhin, A. Shulga, J. Sepiol, R. Kolos, V. Knyuksho, A. Renn, U.P. Wild. *Chem. Phys.*, **285** (1), 121 (2002). DOI: 10.1016/S0301-0104(02)00694-8
- [32] M. Banasiewicz, O. Morawski, D. Wiacek, B. Kozankiewicz. *Chem. Phys. Lett.*, **414** (4-6), 374 (2005). DOI: 10.1016/j.cplett.2005.08.120
- [33] M. Bialkowska, A. Makarewicz, M. Banasiewicz, B. Kozankiewicz. *Chem. Phys. Lett.*, **555** (3), 131 (2013). DOI: 10.1016/j.cplett.2012.11.001

- [34] А.С. Старухин, А.В. Горский, Я.З. Добковский. Изв. РАН, сер. физ., **84** (3), 345 (2020). DOI: 10.31857/S0367676520030266 [A.S. Starukhin, A.V. Gorski, Ya. Z. Dobkovski. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, **84** (3), 267 (2020). DOI: 10.3103/S1062873820030223].
- [35] P.D. Reilly, J.L. Skinner. Phys. Rev. Lett., **71** (25), 4257 (1993). DOI: 10.1103/PhysRevLett.71.4257
- [36] Y.G. Vainer, M.A. Kol'chenko, A.V. Naumov, R.I. Personov, S.J. Zilker. J. Lumin., **86** (3-4), 265 (2000). DOI: 10.1016/S0022-2313(00)00172-1
- [37] M. Knyazev, K. Karimullin, A. Naumov. Phys. Status Solidi RRL., **11** (3), 1600414 (2017).
- [38] P.P. Navarro. *Stable single molecules for quantum optics and all-optical switches*. Doctoral Thesis (Leiden University, Leiden, 2014). URL: <https://scholarlypublications.universiteitleiden.nl/handle/1887/29975>.
- [39] B. Kozankiewicz, J. Bernard, M. Orrit. J. Chem. Phys., **101** (11), 9377 (1994). DOI: 10.1063/1.467968
- [40] И.С. Осадько. УФН, **128**, 31 (1979). DOI: 10.3367/UFNr.0128.197905b.0031 [I.S. Osad'ko. Sov. Phys. Usp., **22**, 311 (1979). DOI: 10.1070/PU1979v022n05ABEH005496].
- [41] И.С. Осадько. *Квантовая динамика молекул, взаимодействующих с фотонами, фононами и туннельными системами* (Физматлит, М., 2017).
- [42] A.T. Gradyushko, A.N. Sevchenko, K.N. Solovyov, M.P. Tsvirko. Photochem. Photobiol., **11**, 387 (1970). DOI:10.1111/j.1751-1097.1970.tb06011.x
- [43] P.S. Vincett, E.M. Voigt, K.E. Rieckhoff. J. Chem. Phys., **55** (8), 4131 (1971). DOI:10.1063/1.1676714
- [44] К.Н. Соловьев, Е.А. Борисевич. УФН, **175** (3), 247 (2005). DOI:10.3367/UFNr.0175.200503b.0247
- [45] О.Л. Гладкова, А.С. Старухин, Н.Н. Крук. Опт. и спектр., **110** (2), 263 (2011). [O.L. Gladkova, A.S. Starukhin, M.M. Kruk. Opt. Spectrosc., **110** (2), 234 (2011). DOI:10.1134/S0030400X1102007X]
- [46] V.L. Ermolaev, E.B. Sveshnikova. Acta Phys. Pol., **34**, 771 (1968).
- [47] M. Gouterman, F. Schwarz, P. Smith. J. Chem. Phys., **59** (2), 676 (1973). DOI:10.1063/1.1680075
- [48] S. Perun, J. Tatchen, C. Marian. ChemPhysChem, **9**, 282 (2008). DOI: 10.1002/cphc.200700509
- [49] S.Y. Egorov, A.A. Krasnovskii, I.V. Vychezhzhanina, N.N. Drozdova. Doklady Akademii Nauk SSSR, **310** (2), 471 (1990).
- [50] C. Grewer, H. Brauer. J. Phys. Chem., **98** (16), 4230 (1994). DOI: 10.1021/j100067a006
- [51] Э.И. Зенькевич, Е.И. Сагун, В.Н. Кнюкшто, А.М. Шульга, А.Ф. Миронов, О.А. Ефремова, Р. Боннет, М. Каддем. Журн. прикл. спектр., **63** (4), 599 (1996). [E.I. Zen'kevich, E.I. Sagun, V.N. Knyukshto, A.M. Shul'ga, A.F. Mironov, O.A. Efremova, R. Bonnett, M. Kaddem. J. Appl. Spectr., **63** (4), 502 (1996). DOI:10.1007/BF02606894].
- [52] W. Maes, T. Ngo, G. Rong, A. Starukhin, M. Kruk, W. Dehaen. Eur. J. Org. Chem., 2576 (2010). DOI:10.1002/ejoc.201000180
- [53] М.П. Цвирко, К.Н. Соловьев, А.Т. Градюшко, С.С. Дворников. Опт. и спектр., **38** (4), 705 (1975).