

01

Конформационная динамика в возбужденных состояниях и фотофизические свойства мезонитропроизводных октаэтилпорфирина и их Zn-комплексов

© Н.В. Ивашин

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

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

Поступила в редакцию 21.08.2020 г.

В окончательной редакции 16.03.2021 г.

Принята к публикации 19.03.2021 г.

Методами теории функционала плотности проведены квантово-химические расчеты возбужденных состояний моно- и димезонитропроизводных октаэтилпорфирина (ОЕР) и их Zn-комплексов. Полученные данные свидетельствуют о том, что состояния с переносом заряда расположены существенно выше локально возбужденных состояний и не играют заметной роли в тушении флуоресценции данных соединений, как это предполагалось ранее. Показано, что для всех исследованных соединений в триплетном состоянии имеет место конформационная динамика, способствующая образованию структур с общей сопряженной системой связей между порфириновым макроциклом и нитрогруппой. Ее особенностью является малый активационный барьер ($< 200 \text{ см}^{-1}$) структурной перестройки и заметное уменьшение энергетического интервала $\Delta(T_1 - S_0)$ между основным и нижним триплетным состояниями. Полученные данные указывают на то, что для $\text{H}_2\text{-}\alpha\text{-NO}_2\text{-OEP}$, $\text{H}_2\text{-}\alpha\text{-}\gamma\text{-(NO}_2)_2\text{-OEP}$ и $\text{Zn-}\alpha\text{-}\gamma\text{-(NO}_2)_2\text{-OEP}$ в триплетном состоянии в растворе толуола присутствуют конформации, для которых энергетический зазор $\Delta(T_1 - S_0)$ заметно меньше 7800 см^{-1} . Это позволяет объяснить уменьшение квантового выхода интерконверсии для данных соединений в случае его оценки методом измерения интенсивности свечения синглетного кислорода. Неравенство единице суммы квантовых выходов интерконверсии и флуоресценции для исследуемых соединений связано с конформационными превращениями в возбужденных состояниях, которые могут оказывать влияние на вероятность внутренней конверсии в синглетном состоянии и точность определения квантового выхода интерконверсии различными методами.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, октаэтилпорфирин, возбужденные состояния, интерконверсия, флуоресценция, квантовый выход.

DOI: 10.21883/OS.2021.07.51071.215-20

Введение

Тетрапиррольные соединения широко используются в различных медико-биологических [1,2] и аналитических приложениях [3]. На их основе создаются различные устройства преобразования солнечной энергии [4–6]. Исследование конформационной динамики в возбужденных состояниях такого рода молекул позволяет глубже понять механизмы фотофизических процессов с их участием [7,8] и предложить новые подходы для создания флуоресцентных сенсоров, сенситизаторов и ингибиторов фоторазрушения различных материалов.

Конформационная динамика в возбужденных состояниях порфиринов и их синтетических димеров может сопровождаться существенными структурными перестройками. Так, например, наличие фенильного заместителя в мезоположении макроцикла для стерически затрудненных порфиринов способствует образованию в триплетном состоянии его общей сопряженной системы связей с макроциклом, что существенно сказывается на времени жизни триплетного состояния [9,10]. Подобные эффекты имеют место и для химических ди-

меров порфиринов, связанных между собой фенильным спэйсером [11], а также так называемых стерически заслоненных порфиринов [12]. Показано, что быстрая конформационная динамика в триплетном состоянии может способствовать уменьшению квантового выхода образования синглетного кислорода [11,12]. В S_1 -состоянии связанного этиленовым мостиком димера октаэтилпорфирина усиливается π -электронное взаимодействие между макроциклами, изменяется их взаимное положение друг относительно друга [13], что обуславливает существенную зависимость времени жизни S_1 -состояния от вязкости растворителя [14]. Присоединение нитрогруппы (или заместителя, содержащего нитрогруппу) к порфириновому макроциклу, как правило, сопровождается уменьшением времени жизни и квантового выхода флуоресценции [15–18]. Величина эффекта варьирует в широких пределах в зависимости от структуры порфирина, вязкости и полярности среды. Проведенное нами недавно теоретическое и экспериментальное исследование β -нитротетрафенилпорфирина показало, что для данного соединения характерна конформационная гетерогенность как в основном, так и в возбужденных

состояниях [19]. Конформеры отличаются положением нитрогруппы относительно макроцикла и степенью непланарного искажения макроцикла. В возбужденных состояниях энергетически более выгодны конформеры с меньшими значениями торсионного угла между нитрогруппой и макроциклом, что способствует усилению внутренней и интерконверсии за счет уменьшения энергетических зазоров $S_0 - S_1$ и $S_0 - T_1$. Проведенные расчеты возбужденных состояний в сочетании с анализом спектров РКР позволили исключить влияние состояний с разделением заряда (СТ) на флуоресцентные свойства данного нитрозамещенного порфирина, как это предполагалось ранее.

Механизм тушения флуоресценции с участием СТ-состояний предлагался ранее [15] и для моно- и димезо-нитрозамещенных октаэтилпорфирина (ОЕР) и их Zn-комплексов (рис. 1). В данной работе для ряда соединений измерения квантового выхода интерконверсии ϕ_T были проведены двумя методами — флешфотолиза [20] и сравнительного измерения интенсивности сенсibilизированной люминесценции синглетного кислорода [21]. При этом для одного из соединений ($Zn-\alpha, \gamma-(NO_2)_2$ -ОЕР) было обнаружено существенное уменьшение ϕ_T в случае использования последнего метода. На наш взгляд, оно могло указывать на значительные конформационные изменения в триплетном состоянии по типу обнаруженных ранее для соответствующих фенилпроизводных. Поскольку нитрогруппа заметно меньше фенильного заместителя, подобную динамику можно было предположить и в более короткоживущем S_1 -состоянии. Насколько нам известно, структура мезонитропроизводных ОЕР и Zn-ОЕР в основном и возбужденных состояниях с использованием квантово-химических методов ранее не исследовалась.

Целью данной работы была интерпретация фотофизических свойств мезонитропроизводных октаэтилпорфирина на основе квантово-химических расчетов структуры и энергетических параметров данных соединений в основном и в возбужденных состояниях S_1 и T_1 .

Методы

Расчеты выполнялись с использованием квантово-химического пакета программ Gaussian 09 (D.01) [22]. При оптимизации геометрии, расчете электронных переходов и колебаний использовался преимущественно функционал CAM-B3LYP [23,24]. Положение состояний с переносом заряда оценивалось также с функционалом wB97XD [25]. Оба функционала, как известно, удовлетворительно описывают положение состояний с переносом заряда. Правомочность их использования недавно была продемонстрирована нами на примере β -нитропроизводной тетрафенилпорфирина [19]. Расчет потенциального барьера перехода в U-конформацию с копланарным расположением нитрогруппы и макроцикла (см. ниже) проводился с использованием координаты

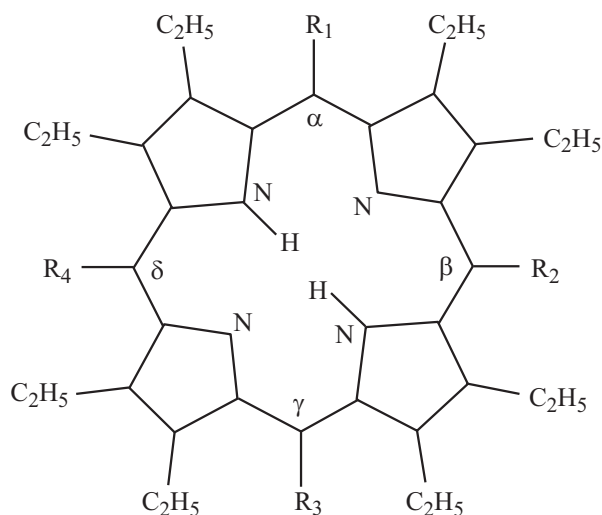


Рис. 1. Структурные формулы ОЕР и его динитропроизводных. Для соответствующих Zn-комплексов протоны NH-связей замещены Zn^{2+} . H₂-ОЕР: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; H₂- α -NO₂-ОЕР: $R_1 = NO_2$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$; H₂- α, γ -(NO₂)₂-ОЕР: $R_1 = R_3 = NO_2$, $R_2 = R_4 = H$.

двугранного угла β (рис. 2, c), определяющей степень выхода атома N нитрогруппы из плоскости макроцикла. Как было показано в работе [10] для фенилпроизводных β -алкилпорфиринов, движение по данной координате в сравнении с координатой изменения угла α (рис. 2, b) позволяет получить меньшее значение потенциального барьера для данной конформационной перестройки. При проведении расчетов значение угла β фиксировалось, а оставшиеся координаты оптимизировались.

В расчетах вертикальных электронных переходов и структуры молекул в синглетном возбужденном состоянии использовался метод TDDFT. Оптимизация геометрии молекул в нижнем триплетном состоянии проводилась методом DFT в неограниченном по спину варианте.

Учет влияния среды на структуру и спектроскопические свойства исследуемых соединений проводился в рамках модели поляризуемого континуума (PCM) [25].

Структура исследованных систем, молекулярные орбитали и векторы смещений ядер в процессе колебаний визуализировались с применением программ Molekel 4.3 [26] и GaussView [27].

Результаты и их обсуждение

Структура нитропроизводных ОЕР, Zn-ОЕР и электронные переходы с переносом заряда

Введение одной и двух нитрогрупп соответственно в α - и α, γ -положения ОЕР и Zn-ОЕР вызывает стерическое напряжение с ближайшими этильными заместителями. В случае нитропроизводных ОЕР оно снимается преимущественно за счет вытяжения макроцикла по оси,

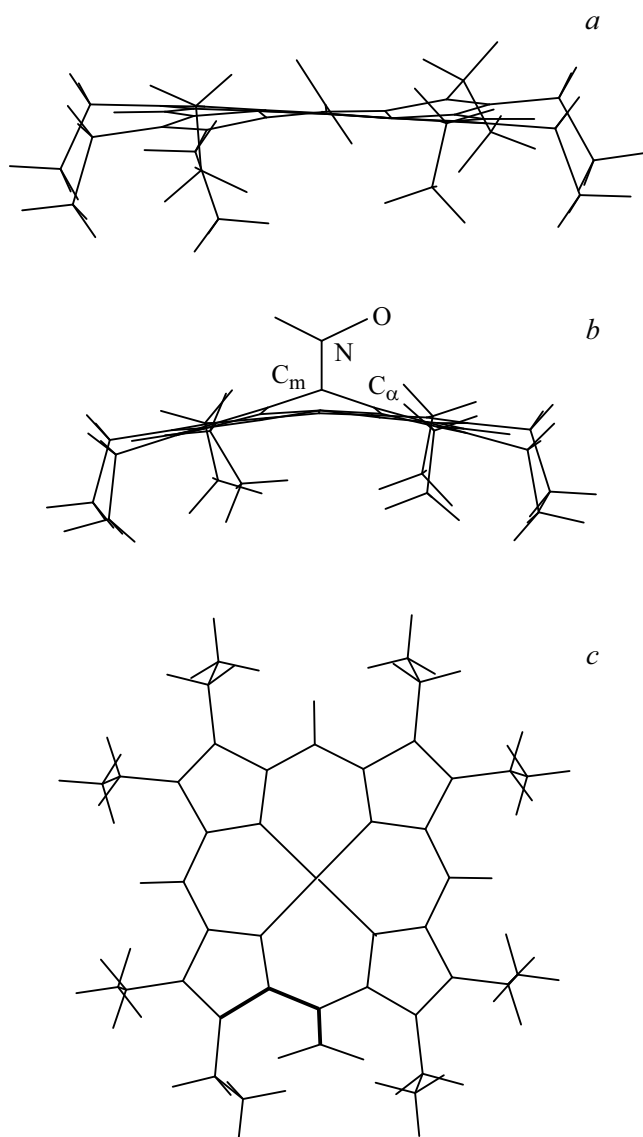


Рис. 2. Структура конформеров нитропроизводных ОЕР и Zn-ОЕР S- (*a*) и U-типа (*b, c*) в триплетном состоянии на примере Zn- α -NO₂-ОЕР. Двугранный угол $\alpha = C_{\alpha}C_mNO$, двугранный угол β выделен жирной линией.

связывающей противоположные мезоположения, в которых находится одна или две нитрогруппы, а также изменения валентных углов ССС, определяющих положение ближайшего к макроциклу атома С этильной группы. Для нитропроизводных Zn-ОЕР эффект вытяжения практически отсутствует, имеет место искажение макроцикла по типу рифления [28], которое сопровождается небольшим выходом атома N нитрогруппы из плоскости макроцикла. Структурные изменения для дипроизводных по сравнению с монопроизводными больше. Для всех соединений в основном состоянии плоскости макроцикла и нитрогруппы практически ортогональны. Такое расположение способствует взаимодействию NO-групп по типу водородной связи с атомами водорода СН₂-групп этильных заместителей. Об этом свидетельствует

расстояние $\sim 2.3\text{--}2.4 \text{ \AA}$ между атомами кислорода и водорода, вовлеченными в данное взаимодействие, а также небольшое ($\sim 0.01 \text{ \AA}$) уменьшение длины соответствующих СН-связей [29].

С учетом полученных нами ранее данных для нитропроизводных тетрафенилпорфирина [19] была проверена возможность присутствия в растворе других конформационных форм исследуемых соединений. С этой целью изменялся и фиксировался торсионный угол α (рис. 2, *b*) нитрогруппы, а остальные координаты оптимизировались. Расчет колебаний для таких новых форм не выявил мнимых частот. Полученные данные позволяют предположить наличие в растворе при комнатной температуре преимущественно конформаций со значениями α в пределах $90 \pm 20^\circ$. При этом энергетически более выгодными являются конформации с $\alpha \sim 90^\circ$.

В табл. 1 приведены значения рассчитанных вертикальных электронных переходов исследуемых соединений в толуоле. Они соответствуют конформациям со значениями $\sim 90^\circ$, для которых возможны одноэлектронные возбуждения с высокой степенью разделения заряда между макроциклом и нитрогруппой. Расчетные данные в спектральном диапазоне 350–600 nm предсказывают два СТ-перехода с переносом заряда от макроцикла на одну или две (для динитропроизводных) нитрогруппы. Они расположены существенно выше нижнего локально возбужденного $\pi\pi$ -перехода, определяющего природу флуоресцентного состояния. По этой причине вклад возбуждений с переносом заряда в нем отсутствует. Такая картина имеет место также в случае использования функционала wB97XD и расчетов в средах с высокой диэлектрической проницаемостью. Проведенные расчеты электронных переходов для конформаций, отличающихся значением угла α ($\pm 18^\circ$) также не выявили примешивания СТ-вкладов во флуоресцентное состояние. Для H₂- α -NO₂-ОЕР была проведена также оценка взаимного положения СТ-состояния и нижнего локально возбужденного в их минимумах. С этой целью структура в этих состояниях вначале была оптимизирована методом TDDFT/B3LYP/6-31g(d), который позволяет избежать смешивания данных состояний. Затем эти геометрические параметры были использованы в соответствующих расчетах энергии данных состояний методом TDDFT/CAM-B3LYP/6-31g(d) в ДМФ (LR-PCM). Такие расчеты предсказывают положение СТ-состояния на 0.31 eV выше локально возбужденного S₁-состояния. С учетом расчетных данных по электронным переходам для других нитропроизводных также можно ожидать большого энергетического зазора между флуоресцентным и СТ-состоянием. Приведенные данные свидетельствуют о том, что тушение флуоресценции у нитропроизводных ОЕР, по-видимому, не связано с наличием у них низколежащих возбужденных состояний с переносом заряда, как это предполагалось ранее [15]. Возможные причины этого с учетом данных исследования конформационной динамики данных порфиринов в

Таблица 1. Длины волн (nm) и силы осцилляторов (в скобках) вертикальных переходов в спектральном диапазоне 350–600 nm для H₂-OEP, Zn-OEP и их нитропроизводных в толуоле, рассчитанные методом TD/CAM-B3LYP/6-31g(d)

H ₂ -OEP	568 (0.019)	521 (0.026)	377 (1.21)	362 (1.64)		
H ₂ - α -NO ₂ -OEP	569 (0.025)	522 (0.028)	389* (0.034)	379 (1.1)	363 (1.63)	354* (0.025)
H ₂ - α , γ -(NO ₂) ₂ -OEP	571 (0.03)	523 (0.03)	382 (0.97)	376.2* (0.0005)	375.7* (0.09)	363 (1.65)
Zn-OEP	526 (0.047)	359 (1.53)				
Zn- α -NO ₂ -OEP	530 (0.07)	526 (0.026)	382* (0.01)	365* (0.18)	362 (1.42)	359 (1.45)
Zn- α , γ -(NO ₂) ₂ -OEP	532 (0.09)	527 (0.01)	371.4* (0.06)	370.7* (0.00)	364 (1.67)	358 (1.36)

Примечание. * Переходы с вкладом возбуждений с переносом заряда с макроцикла на нитрогруппу.

триплетном и синглетном состояниях рассматриваются ниже.

Конформационные превращения в возбужденных состояниях и фотофизические параметры нитропроизводных OEP и Zn-OEP

Оптимизация геометрии нитропроизводных OEP и Zn-OEP в триплетном состоянии проводилась с использованием в качестве исходной структуры в основном состоянии. Для этих структур, как было показано выше, имеет место расположение нитрогруппы относительно плоскости порфиринового макроцикла под углом близким к 90°. Как оказалось, результаты оптимизации геометрии в триплетном состоянии существенно зависят от свойств среды. В средах с диэлектрической проницаемостью ≥ 5 для Zn- α -NO₂-OEP и H₂- α -NO₂-OEP уже в процессе оптимизации обнаруживается конформационное превращение в U-форму, для которой характерен разворот нитрогруппы почти на 90° и образование общей сопряженной системы связей с порфириновым макроциклом (рис. 2, b). В толуоле такое превращение не имеет места, однако наблюдается заметное седлообразное искажение макроцикла (S-конформация) и изменение положения нитрогруппы по торсионной координате (табл. 2, рис. 2, a). Рассчитанные значения потенциального барьера перехода из S- в U-конформацию в толуоле оказались не более 200 см⁻¹. При этом во всех случаях энергия такой конформации существенно меньше исходной. Полученные данные позволяют предположить, что в триплетном состоянии исследуемые нитропорфирины будут претерпевать существенные конформационные превращения с образованием в итоге соответствующих U-форм.

Характерной особенностью U-конформаций является значительное уменьшение энергетического зазора $\Delta(T_1 - S_0)$ между нижним триплетным и основным

Таблица 2. Фотофизические характеристики H₂-OEP, Zn-OEP и их нитропроизводных согласно [13], сопоставленные с данными расчета их структурных и энергетических параметров в триплетном состоянии

Соединение	α	$\Delta(ST)_S$	$\Delta(ST)_U$	φ_T	$\varphi_F + \varphi_T$
H ₂ -OEP	—	—	—	1	1
H ₂ - α -NO ₂ -OEP	51°	10972	5467	0.65	0.67
H ₂ - α , γ -(NO ₂) ₂ -OEP	43.5°	10455	1571	0.44	0.46
Zn-OEP		—		1	1
Zn- α -NO ₂ -OEP	60°	12988	7632	0.84 (0.85)	0.85
Zn- α , γ -(NO ₂) ₂ -OEP	59°	12571	2632	0.40 (0.75)	0.41

Примечание. φ_T — квантовый выход образования триплетных состояний в толуоле по данным измерения относительной интенсивности свечения синглетного кислорода (в скобках приведены значения, измеренные методом флеш-фотолиза); φ_F — квантовый выход флуоресценции в толуоле; α — двугранный угол, характеризующий положение нитрогруппы относительно макроцикла в S-конформации нитропорфирина; $\Delta(ST)_S$, $\Delta(ST)_U$ — энергетические интервалы (см⁻¹) между триплетным и основным состояниями в их минимумах для S- и U-конформации (рис. 2) нитропорфирина соответственно.

состояниями (табл. 2). Для α -NO₂-OEP, α , γ -(NO₂)₂-OEP и Zn- α , γ -(NO₂)₂-OEP это значение существенно меньше 7800 см⁻¹, что делает маловероятным образование синглетного кислорода в соответствующем столкновительном комплексе. Для Zn- α -NO₂-OEP рассчитанное значение $\Delta(T_1 - S_0)$ в U-конформации составило 7650 см⁻¹. Принимая во внимание, что используемые методы могут несколько занижать величину $\Delta(S_0 - T_1)$, в этом случае можно ожидать образования синглетного кислорода и в U-конформации. Такое предположение позволяет объяснить, почему значения квантового вы-

хода интерконверсии, определенные методом измерения интенсивности свечения синглетного кислорода и методом флеш-фотолиза, для Zn- α -NO₂-ОЕР совпадают, а для Zn- α , γ -(NO₂)₂-ОЕР отличаются почти в два раза (табл. 2).

Учитывая значение $\Delta(S_0 - T_1)$ в U-конформации для α -NO₂-ОЕР и α , γ -(NO₂)₂-ОЕР, обнаруженное для них падение квантового выхода интерконверсии (измеренное в данной работе только по интенсивности свечения синглетного кислорода), по-видимому, также связано с конформационной динамикой в триплетном состоянии. Полученное для α , γ -(NO₂)₂-ОЕР и Zn- α , γ -(NO₂)₂-ОЕР по сравнению с α -NO₂-ОЕР заметно меньшее значение φ_T (табл. 2) можно связать с более быстрой динамикой перехода в U-конформацию. Этому может способствовать то обстоятельство, что для α -NO₂-ОЕР в исходной конформации дипольный момент ($\mu = 8.5 D$) преимущественно ориентирован параллельно плоскости макроцикла и изменение его абсолютного значения при переходе в U-конформацию невелико ($\Delta\mu = 2D$). Для α , γ -(NO₂)₂-ОЕР и его Zn-комплекса, наоборот, исходное значение μ близко к нулю и увеличивается в U-конформации на $\sim 8D$. Большое значение и направленность μ для α -NO₂-ОЕР в исходной конформации способствуют ее стабилизации, что замедляет переход в U-форму. Для динитропроизводных смещение нитрогрупп перпендикулярно макроциклу при переходе в U-конформацию сопровождается быстрым ростом дипольного момента и поляризации микроокружения, что ускоряет переход в данную конформацию. Соответственно уменьшается вероятность образования синглетного кислорода и измеряемое по интенсивности его свечения значение квантового выхода интерконверсии.

Приведенные выше данные указывают на то, что для исследуемых соединений более правильным является измерение φ_T методом флеш-фотолиза. Такие измерения в работе [15] были проведены только для Zn-комплексов. Для этих соединений даже с учетом обычных ошибок измерения квантового выхода интерконверсии методом флеш-фотолиза ($\pm 5\%$) и квантового выхода флуоресценции ($\pm 5\%$) полученные в работе [15] данные указывают на то, что их сумма немного меньше единицы. С чем это связано?

Одна из возможных причин может быть обусловлена структурной динамикой в нижнем синглетном возбужденном состоянии и переходом части молекул в конформацию с большой константой скорости внутренней конверсии. Проведенные расчеты геометрии исследованных соединений в синглетном возбужденном состоянии показали, что U-конформация является энергетически выгодной только для Zn- α -NO₂-ОЕР и Zn- α , γ -(NO₂)₂-ОЕР. В этой конформации существенно уменьшается энергетический зазор $\Delta(S_0 - S_1)$: для Zn- α -NO₂-ОЕР на $\sim 4300 \text{ cm}^{-1}$, а для Zn- α , γ -(NO₂)₂-ОЕР на $\sim 8600 \text{ cm}^{-1}$. В предположении зависимости

константы скорости внутренней конверсии от энергетического зазора $\Delta(S_0 - S_1)$ в соответствии с выражением $k_{ic} = A \exp(-0.0013/\Delta E)$ [19] можно ожидать существенного ее увеличения: соответственно в $3 \cdot 10^2$ и $8 \cdot 10^5$ раз. Другая причина, по-видимому, обусловлена быстрой конформационной динамикой в триплетном возбужденном состоянии, которая увеличивает погрешность измерения φ_T методом флеш-фотолиза. Связано это с тем, что, как и в случае мезомонофенилпроизводных октаалкилпорфиринов, в процессе конформационной динамики нитропроизводных ОЕР и Zn-ОЕР следует ожидать заметного изменения спектра ТТ-поглощения [10] и существенного сокращения времени жизни T_1 -состояния для конформеров U-типа [30].

В заключение следует отметить следующее. В данной работе с использованием методов теории функционала плотности проведено исследование структуры мезонитропроизводных октаэтилпорфирина и их Zn-комплексов в основном и нижних синглетном и триплетном состояниях. Показано, что состояния с переносом заряда не играют заметной роли в тушении флуоресценции данных соединений, как это предполагалось ранее [15]. Проведенные расчеты свидетельствуют о возможности быстрых конформационных превращений в T_1 - и S_1 -состояниях, которые могут оказывать влияние на константы скорости внутренней конверсии и время жизни T_1 -состояния. Конформационные превращения в T_1 -состоянии для ряда исследованных соединений сопровождаются существенным уменьшением энергетического зазора $\Delta(T_1 - S_0)$, что приводит к ошибкам в измерении квантового выхода интерконверсии методом сравнения интенсивности свечения синглетного кислорода. Неравенство единице суммы квантовых выходов интерконверсии и флуоресценции для исследуемых соединений связано с конформационными превращениями в возбужденных состояниях, которые могут оказывать влияние на вероятность внутренней конверсии в синглетном состоянии и точность определения квантового выхода интерконверсии различными методами.

Благодарности

Автор благодарит Э.И. Зенькевича и А.Ю. Панарина за участие в обсуждении полученных данных, а также Вычислительный центр НАН Беларуси за предоставленную возможность проведения расчетов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке ГКПНИ „Фотоника, опто- и микроэлектроника 1.4.01“.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Tsolekile N., Nelana S., Oluwafemi O.S.* // *Molecules*. 2019. V. 24. P. 2669.
- [2] *Allison R.R., Sibata C.H.* // *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*. 2010. V. 7. P. 61.
- [3] *Monti D., Nardis S., Stefanelli M., Paolesse R., Natale C.Di, D'Amico A.* // *J. of Sensors*. 2009. Article ID 856053. doi 10.1155/2009/856053
- [4] *McConnell I., Li G., Brudvig G.W.* // *Chem. Biol*. 2010. V. 17. P. 434.
- [5] *Zhang B., Sun L.* // *Chem. Soc. Rev*. 2019. V. 48. P. 2216.
- [6] *Anghel D., Lascu A., Fratilescu I., Epuran C., Plesu N., Făgădar-Cosma E.* // *J. Solar Energy Research Updates*. 2019. V. 6. P. 78.
- [7] *Ивашин Н.В., Щупак Е.Е.* // *Опт. и спектр.* 2016. Т. 121. № 2. С. 196–205; *Ivashin N.V., Shchupak E.E.* // *Opt. Spectrosc.* 2016. V. 121. P. 181–189.
- [8] *Grigorenko B.L., Polyakov I.V., Nemukhin A.V.* // *J. Chem. Phys.* 2021. V. 154. P. 065101. doi 10.1063/5.0026475
- [9] *Avilov I.V., Zenkevich E.I., Sagun E.I., Filatov I.V.* // *J. Phys. Chem. A*. 2004. V. 108. N 26. P. 5684–5691.
- [10] *Щупак Е.Е., Ивашин Н.В., Сагун Е.И.* // *Опт. и спектр.* 2013. Т. 115. № 1. С. 43–54; *Shchupak E.E., Ivashin N.V., Sagun E.I.* // *Opt. Spectrosc.* 2013. V. 115. P. 37–47.
- [11] *Ивашин Н.В., Щупак Е.Е., Сагун Е.И.* // *Опт. и спектр.* 2015. Т. 118. № 1. С. 87–97; *Ivashin N.V., Shchupak E.E., Sagun E.I.* // *Opt. Spectrosc.* 2015. V. 118. P. 84–93.
- [12] *Ивашин Н.В., Щупак Е.Е., Панарин А.Ю., Сагун Е.И.* // *Опт. и спектр.* 2015. Т. 118. № 6. С. 913–923; *Ivashin N.V., Shchupak E.E., Panarin A.Y., Sagun E.I.* // *Opt. Spectrosc.* 2015. V. 118. P. 882–892.
- [13] *Ивашин Н.В., Щупак Е.Е.* // *Опт. и спектр.* 2011. Т. 110. № 5. С. 741–751; *Ivashin N.V., Shchupak E.E.* // *Opt. Spectrosc.* 2011. V. 110. P. 694–704.
- [14] *Chachisvilis M., Chirvony V.S., Shulga A.S., Kallenbring B., Larsson S., Sundstrom V.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 13857–13866.
- [15] *Дворников С.С., Качура Т.Ф., Кнюкишто В.Н., Кузмицкий В.А., Соловьев К.Н., Шушкевич И.К.* // *Опт. и спектр.* 1986. Т. 61. № 6. С. 1228–1234; *Dvornikov S.S., Kachura T.F., Knyukshto V.N., Kuzmitskii V.A., Solovov K.N., Shushkevich I.K.* // *Opt. Spectrosc.* 1986. V. 61. P. 768–773.
- [16] *Gust D., Moore T.A., Luttrull D.K., Seely G.R., Bittersmann E., Bensasson R.V., Rougee M., Land E.J., Schryver F.C.D., Auweraer M.* // *Photochem. Photobiol.* 1990. V. 51. N 4. P. 419–426.
- [17] *Chirvony V.S., van Hoek A., Schaafsma T.J., Pershukovich P.P., Filatov I.V., Avilov I.V., Shishporenok S.I., Terekhov S.N., Malinovskii V.L.* // *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. P. 9714–9724.
- [18] *Knyukshto V., Zenkevich E., Sagun E., Shulga A., Bachilo S.* // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 304. N 3–4. P. 155–166.
- [19] *Ивашин Н.В., Терехов С.Н.* // *Опт. и спектр.* 2019. Т. 126. С. 285; *Ivashin N.V., Terekhov S.N.* // *Opt. Spectrosc.* 2019. V. 126. P. 205.
- [20] *Medinger J., Wilkison F.* // *Trans. Faraday Soc.* 1965. V. 61. N 4. 620–630.
- [21] *Гуринович Г.П., Салохиддинов К.И.* // *ДАН СССР*. 1981. Т. 620. № 3. С. 596–599.
- [22] *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 Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [23] *Yanai T., Tew D., Handy N.* // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 393. P. 51–57.
- [24] *Grimme S.* // *J. Comput. Chem.* 2006. V. 27. P. 1787.
- [25] *Caricato M., Mennucci B., Tomasi J., Ingrosso F., Cammi R., Corni S., Scalmani G.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 124520.
- [26] *Flükiger P., Lüthi H.P., Portmann S., Weber J.* Molekel 5.4.0.8. Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Switzerland, 2009.
- [27] *Dennington R.D.II, Keith T., Millam J., Eppinnett K., Hovell W.L., Gilliland R.* 2008 GaussView, Version 5.0 Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.
- [28] *Ивашин Н.В., Пархоц О.П.* // *Опт. и спектр.* 2004. Т. 97. № 3. С. 381–392; *Ivashin N.V., Parkhots O.P.* // *Opt. Spectrosc.* 2004. V. 97. P. 357–368.
- [29] *Reed A.E., Curtiss L.A., Weighold F.* // *Chem. Rev.* 1988. V. 88. N 6. P. 899–926.
- [30] *Knyukshto V., Zenkevich E., Sagun E., Shulga A., Bachilo S.* // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 297. P. 97–108.