

01

Исследование фотохромных превращений диарилэтенон методом спектrophотометрии и квантовой химии

© П.В. Карпач¹, Г.Т. Василюк¹, А.О. Айт³, А.А. Хузин⁴, С.А. Маскевич²

¹ Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, 230023 Гродно, Беларусь

² Белорусский государственный университет, МГЭИ им. А.Д. Сахарова БГУ, 220070 Минск, Беларусь

³ Центр фотохимии ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, 119421 Москва, Россия

⁴ Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075 Уфа, Россия

e-mail: pavel_karpach@mail.ru

Поступила в редакцию 06.03.2023 г.

В окончательной редакции 09.10.2023 г.

Принята к публикации 21.10.2023 г.

Экспериментально и теоретически исследованы фотоиндуцированные изменения электронных спектров фотохромных диарилэтенон (ДАЭ) различной структуры. Рассчитаны электронные спектры поглощения ДАЭ и молекулярные орбитали, участвующие в формировании этих спектров. Результаты квантово-химических расчетов согласуются с экспериментальными спектrophотометрическими данными ДАЭ. Проведен анализ граничных молекулярных орбиталей исследованных ДАЭ и на его основе определены и проанализированы их электронные свойства. Обнаружены особенности (в сравнении с остальными рассмотренными молекулами ДАЭ) электронной структуры молекулы ДАЭ2 (содержащей атомы фтора), проявляющиеся в рассчитанных электронных параметрах. Полученные результаты могут быть использованы при оптимизации выбора или синтеза фотохромных ДАЭ с заданными свойствами, применяемых в различных наноструктурированных системах для устройств молекулярной электроники и фотоники.

Ключевые слова: фотохромизм, диарилэтенон, спектrophотометрия, квантовая химия.

DOI: 10.61011/OS.2023.10.56882.4677-23

Введение

Диарилэтенон (ДАЭ) [1] наряду с другими фотохромными соединениями (такими как, например, спиропираны или фульгиды) являются перспективными для применения в устройствах молекулярной электроники и фотоники в качестве фотоуправляемых переключателей и сред памяти [2]. Функционализация молекул ДАЭ позволяет оптимальным образом варьировать их физико-химические и оптические (спектральные) свойства для различных применений. Объединение фотохромов в наноконструктивные (гибридные) структуры с металлическими или полупроводниковыми наночастицами [3] позволяет получать системы для нанопотоники с оптимизированными подстраиваемыми характеристиками. Теоретическое исследование электронной и колебательной структуры молекул фотохромных соединений методами квантовой химии важно для осуществления направленного синтеза соединений с требуемыми свойствами, а также для анализа этих свойств [4,5]. Изучаются квантово-химическими методами и различные молекулы класса ДАЭ [6–8].

В настоящей работе в развитие предыдущих исследований авторов [9–16] с применением методов абсорбционной спектrophотометрии и квантовой химии ис-

следованы фотоиндуцированные изменения электронной структуры ряда фотохромных ДАЭ.

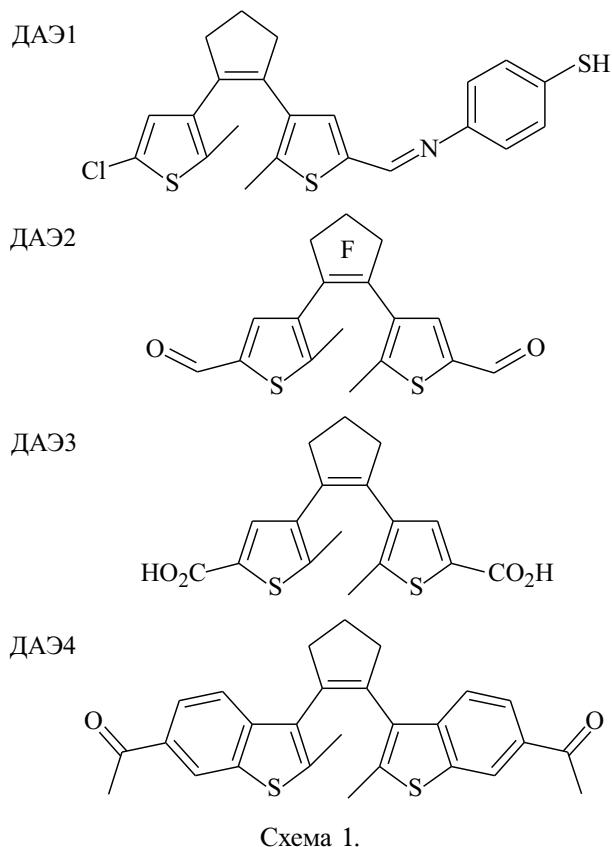
1. Экспериментальная часть

Объектами исследования в настоящей работе служили ранее синтезированные [17–19] фотохромные соединения ДАЭ1, ДАЭ3 и ДАЭ4 из класса циклопентеновых производных ДАЭ, а также ДАЭ2 из класса перфторциклопентеновых производных ДАЭ (схема 1).

Спектры поглощения ДАЭ (рис. 1) регистрировались с применением спектrophотометра SPECORD 200 (CarlZeiss, Германия). Для облучения образцов использовались светодиоды с максимумами полос излучения при 365 nm (LED365), 514 nm (LED514) и 627 nm (LED627). Полуширины полос излучения светодиодов LED365, LED514 и LED627 составляли 9, 32 и 16 nm, а оптическая мощность 0.45, 3 и 3 W соответственно. Время облучения, необходимое для перевода молекул ДАЭ из открытой формы А в циклическую форму В и обратно, определялось на основании спектров поглощения, измеренных в состоянии равновесия.

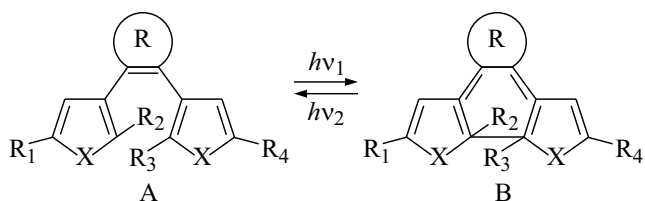
Квантово-химические расчеты выполнены с использованием программного пакета PC GAMESS 7.1.G (Firefly). При расчетах равновесной геометрии (с использованием

теории функционала плотности (DFT)) и спектров электронного поглощения (метод TD-DFT) молекул ДАЭ применялся гибридный трехпараметрический обменный функционал Беке с корреляционным функционалом Ли-Янга-Парра (B3LYP) в базе 6-31G. Влияние растворителя учитывалось в рамках модели РСМ.



2. Результаты и их обсуждение

Фотохромизм ДАЭ состоит в обратимой валентной изомеризации, т.е. в фотоиндуцированном переходе из открытой формы А в циклическую форму В [1,20,21]. Открытый бесцветный изомер ДАЭ (А), поглощая ультрафиолетовое (УФ) излучение (схема 2), превращается в окрашенный (циклический) изомер ДАЭ (В), который под действием видимого излучения, поглощаемого им, снова превращается в исходный открытый изомер. Диарилэтены являются термически необратимыми, поскольку термическая релаксация фотоиндуцированного циклического изомера ДАЭ (В) в исходную открытую форму при комнатной температуре не реализуется.



В экспериментальных спектрах поглощения всех исследованных соединений проявляются обратимые фотохромные изменения молекул ДАЭ, происходящие в результате облучения УФ и видимым излучением. Об этом свидетельствует появление и исчезновение полосы в видимой области спектра (рис. 1). Спектры поглощения открытой формы ДАЭ в неполярном растворителе (толуоле) характеризуются полосами поглощения с максимумами в УФ области спектра (рис. 1).

При УФ облучении появляются новые полосы поглощения в видимой области спектра с максимумами при 525 (ДАЭ1), 626 (ДАЭ2), 536 (ДАЭ3), 491 nm (ДАЭ4), связанные с образованием фотоиндуцированной формы В молекул ДАЭ.

Для интерпретации результатов, полученных экспериментальными методами электронной спектроскопии, а также для анализа механизмов фотоиндуцированных превращений молекул ДАЭ проведено квантово-химическое исследование электронной структуры и свойств этих молекул. Результаты (расчетные спектры электронного поглощения молекул ДАЭ) приведены на рис. 2–5 и в табл. 1–5.

В расчетных спектрах также проявляются изменения структуры молекул ДАЭ, обусловленные их фотоизомеризацией. Для всех исследованных соединений характерно появление в расчетных спектрах полосы электронного поглощения закрытой формы молекул ДАЭ в области 577 nm (ДАЭ1, рис. 2, с); 654 nm (ДАЭ2, рис. 3, с); 573 nm (ДАЭ3, рис. 4, с); 522 nm (ДАЭ4, рис. 5, с).

Из рис. 2, а и табл. 1 видно, что для открытого изомера ДАЭ1 наиболее интенсивные полосы поглощения (с максимумом при 237 nm и силе осциллятора 0.20, с максимумом при 282 nm и силе осциллятора 0.22, с максимумом при 294 nm и силе осциллятора 0.16) относятся к переходам в возбужденные синглетные состояния молекулы ($S_0 \rightarrow S_{18}$, $S_0 \rightarrow S_4$, $S_0 \rightarrow S_3$ соответственно). Возбуждение электрона с 108 молекулярной орбитали (МО) на 114 МО дает главный вклад в полосу поглощения при 237 nm, с 109 МО на 113 МО (LUMO) — в полосу поглощения при 282 nm, с 110 МО на 113 МО (LUMO) — в полосу поглощения при 294 nm, с 112 МО на 113 МО (LUMO) — в полосу поглощения при 351 nm (рис. 2, б). Результаты расчетов показывают, что при облучении молекулы ДАЭ1 в длинноволновой полосе поглощения открытой формы А происходит переход $S_0 \rightarrow S_2$, связанный с переносом заряда с алкенового фрагмента и с одного из тиофеновых колец (в том числе с атомов серы) на цепь C–C=N–C молекулы ДАЭ1. Вероятность этого перехода невелика (сила осциллятора 0.04), что проявляется и в экспериментальных спектрах (рис. 1, а). При этом переход $S_0 \rightarrow S_1$ имеет близкую нулю вероятность.

Для закрытого (циклического) изомера ДАЭ1 (рис. 2, с и табл. 1) наиболее интенсивные полосы поглощения (с максимумом при 334 nm и силе осциллятора 0.18, с максимумом при 418 nm

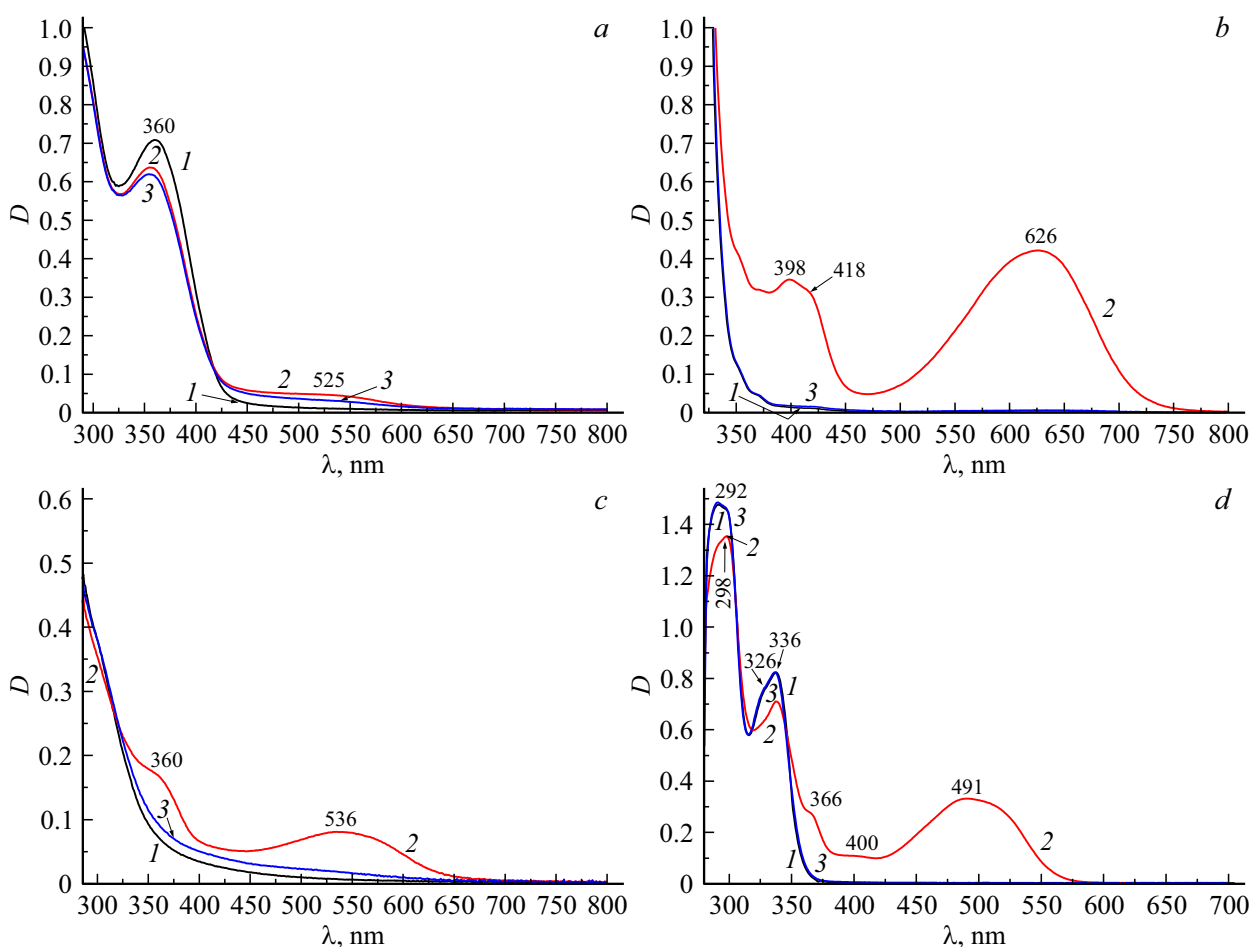


Рис. 1. Спектры поглощения ДАЭ1 (а), ДАЭ2 (b), ДАЭ3 (c), ДАЭ4 (d) в толуоле до (1) и после последовательного облучения УФ (2) ($\lambda = 365 \text{ nm}$, $t = 30 \text{ s}$) и видимым (3) ($\lambda = 514 \text{ nm}$ (a, c, d), $\lambda = 627 \text{ nm}$ (b), $t = 60 \text{ s}$) светом, концентрация ДАЭ в растворе $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, толщина кюветы 0.2 см.

Таблица 1. Электронная структура открытой и циклической форм молекулы ДАЭ1, рассчитанная относительно основных пиков

Конфигурация	Состояние	Длина волны, nm	Энергия перехода, eV	Разложение волновых функций по однократно возбужденной конфигурации	Сила осциллятора f
Открытая	$S_0 \rightarrow S_{18}$	237	5.23	$0.57(108 \rightarrow 114) + 0.45(109 \rightarrow 114) - 0.33(112 \rightarrow 117) - 0.28(112 \rightarrow 115)$	0.20
	$S_0 \rightarrow S_4$	282	4.40	$-0.88(109 \rightarrow 113) - 0.26(110 \rightarrow 113) - 0.24(108 \rightarrow 113)$	0.22
	$S_0 \rightarrow S_3$	294	4.21	$0.88(110 \rightarrow 113) - 0.31(108 \rightarrow 113) - 0.25(109 \rightarrow 113)$	0.16
	$S_0 \rightarrow S_2$	351	3.53	$-0.98(112 \rightarrow 113) - 0.16(110 \rightarrow 113)$	0.04
Циклическая	$S_0 \rightarrow S_6$	334	3.71	$0.83(109 \rightarrow 113) + 0.27(111 \rightarrow 113) - 0.25(112 \rightarrow 115) - 0.20(107 \rightarrow 113)$	0.18
	$S_0 \rightarrow S_2$	418	2.96	$-0.92(111 \rightarrow 113) - 0.32(112 \rightarrow 114) + 0.18(109 \rightarrow 113)$	0.15
	$S_0 \rightarrow S_1$	577	2.15	$-0.99(112 \rightarrow 113) - 0.13(113 \rightarrow 112)$	0.55

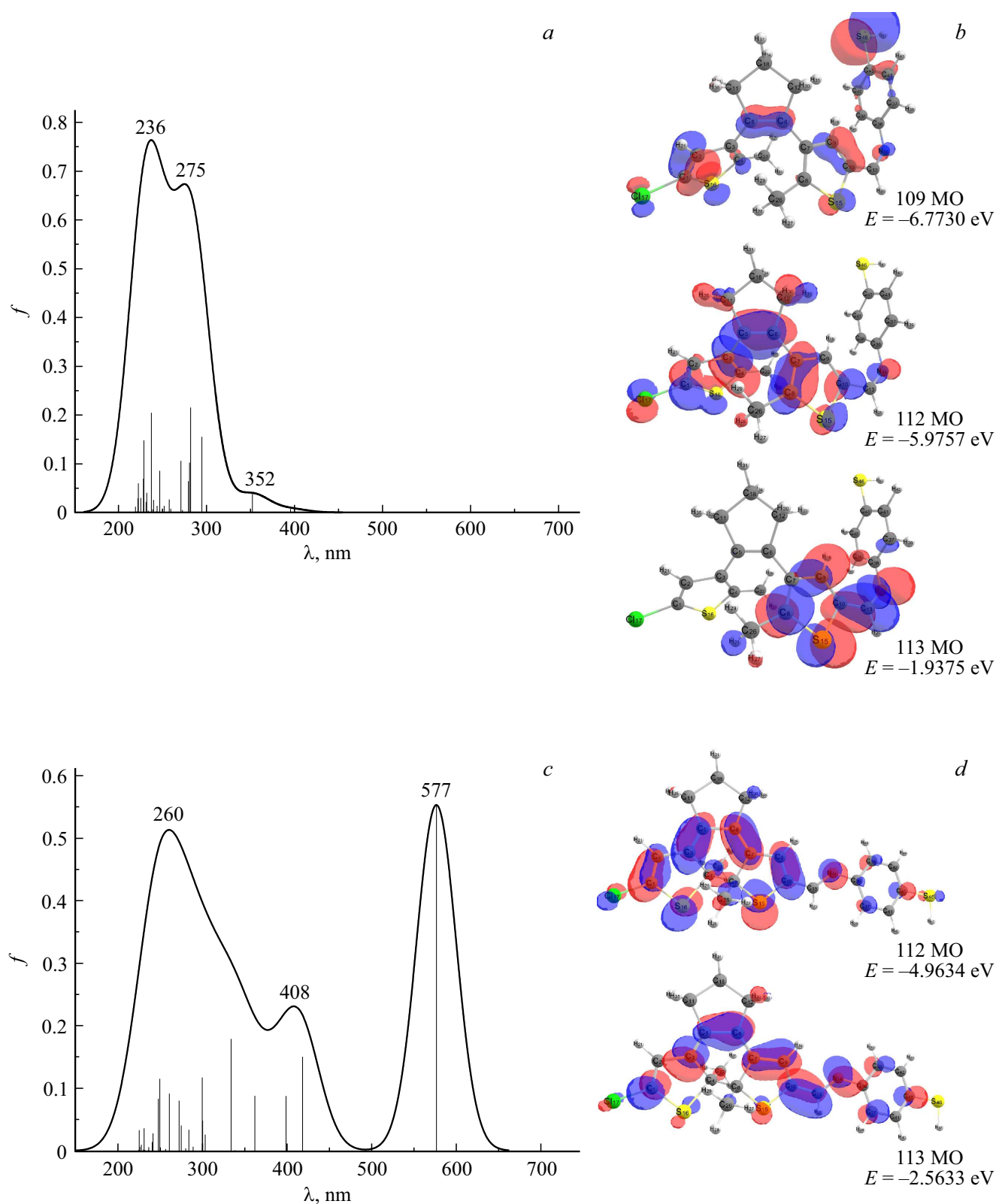


Рис. 2. Расчетные спектры электронного поглощения (*a, c*), формы граничных МО, участвующих в формировании спектра поглощения ДАЭ1 (*b, d*), открытого (*a, b*) и циклического (*c, d*) изомеров молекулы ДАЭ1.

и силе осциллятора 0.15, с максимумом при 577 nm и силе осциллятора 0.55) относятся к

переходам в возбужденные синглетные состояния молекулы ($S_0 \rightarrow S_6$, $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_1$ соответственно).

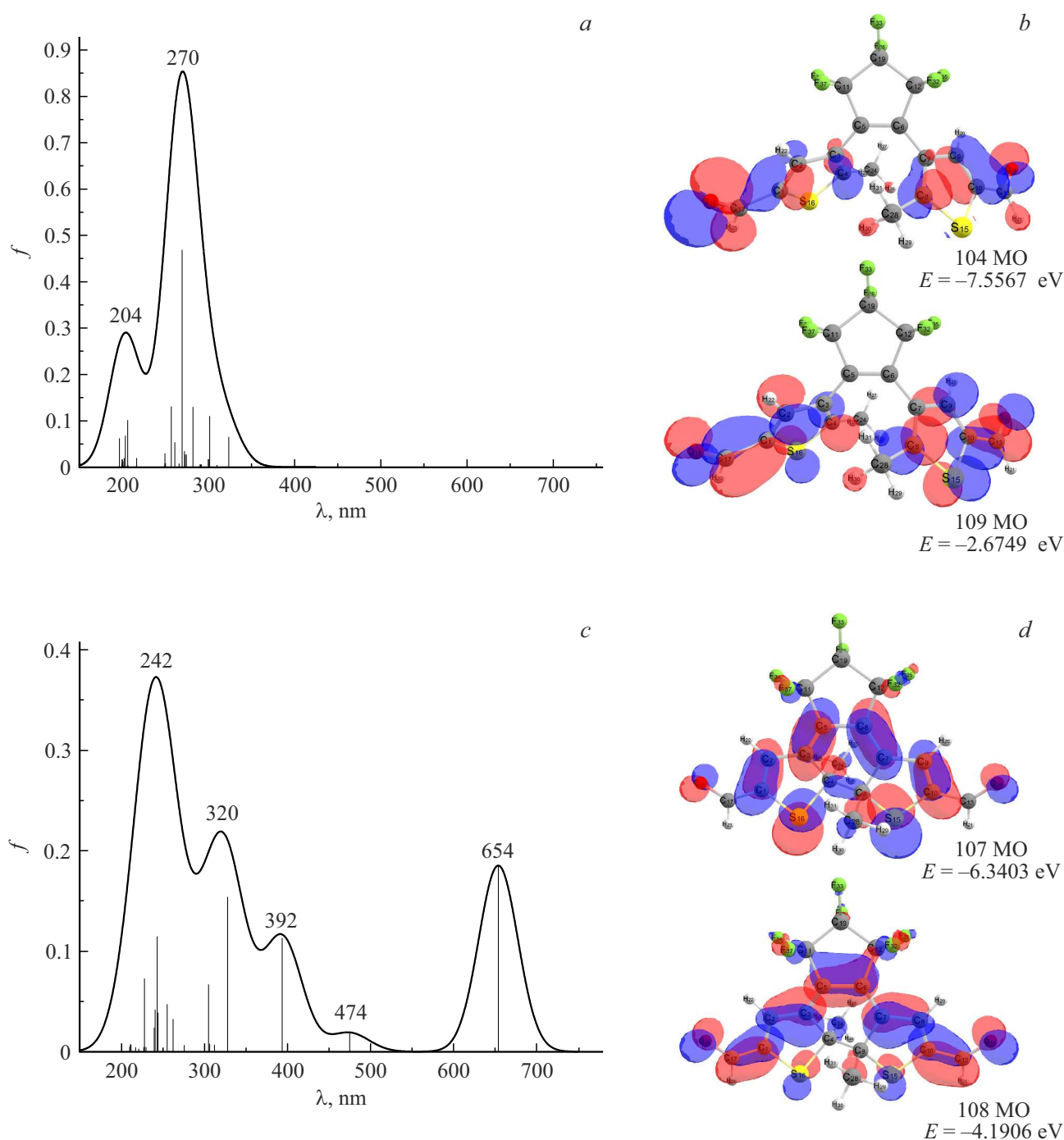


Рис. 3. Расчетные спектры электронного поглощения (*a, c*), формы граничных МО, участвующих в формировании спектра поглощения ДАЭ2 (*b, d*), открытого (*a, b*) и циклического (*c, d*) изомеров молекулы ДАЭ2.

Возбуждение электрона с 109 МО на 113 МО дает главный вклад в полосу поглощения при 334 нм, с 111 МО на 113 МО — в полосу поглощения при 418 нм, с 112 МО (HOMO) на 113 МО (LUMO) — в полосу поглощения при 577 нм (рис. 2, *d*). В результате облучения молекулы ДАЭ1 в длинноволновой полосе поглощения циклической формы В происходит $\pi - \pi^*$ -переход $S_0 \rightarrow S_1$, локализованный в алкеновом фрагменте

и в тиофеновых и сопряженных с ними кольцах, связанный с перераспределением в этих фрагментах заряда (при этом происходит перенос заряда с атомов серы). Это значительно улучшает электропроводность молекулы ДАЭ1 (за счет образования развитой π -электронной системы сопряженных циклов), вследствие чего данное соединение может быть перспективным для использования в фотоуправляемых переключателях электрического сигнала

Таблица 2. Электронная структура открытой и циклической форм молекулы ДАЭ2, рассчитанная относительно основных пиков

Конфигурация	Состояние	Длина волны, nm	Энергия перехода, eV	Разложение волновых функций по однократно возбужденной конфигурации	Сила осциллятора f
Открытая	$S_0 \rightarrow S_{13}$	269	4.60	$-0.67(104 \rightarrow 109) - 0.36(105 \rightarrow 109) + 0.32(103 \rightarrow 110) - 0.31(106 \rightarrow 109)$	0.47
	$S_0 \rightarrow S_9$	282	4.40	$0.88(103 \rightarrow 108) + 0.23(103 \rightarrow 110) + 0.22(107 \rightarrow 110) + 0.21(104 \rightarrow 109)$	0.13
	$S_0 \rightarrow S_5$	301	4.12	$-0.81(107 \rightarrow 110) + 0.41(107 \rightarrow 108) + 0.29(103 \rightarrow 108)$	0.11
Циклическая	$S_0 \rightarrow S_6$	328	3.78	$-0.89(103 \rightarrow 108) - 0.39(107 \rightarrow 110) - 0.17(106 \rightarrow 109)$	0.15
	$S_0 \rightarrow S_5$	393	3.15	$0.91(107 \rightarrow 109) - 0.34(106 \rightarrow 108) - 0.18(102 \rightarrow 108)$	0.11
	$S_0 \rightarrow S_1$	653	1.90	$1(107 \rightarrow 108) - 0.16(108 \rightarrow 107)$	0.19

Таблица 3. Электронная структура открытой и циклической форм молекулы ДАЭ3, рассчитанная относительно основных пиков

Конфигурация	Состояние	Длина волны, nm	Энергия перехода, eV	Разложение волновых функций по однократно возбужденной конфигурации	Сила осциллятора f
Открытая	$S_0 \rightarrow S_{11}$	247	5.01	$-0.83(88 \rightarrow 93) - 0.31(88 \rightarrow 92) + 0.28(91 \rightarrow 94) - 0.19(89 \rightarrow 92)$	0.16
	$S_0 \rightarrow S_9$	256	4.84	$0.85(91 \rightarrow 94) - 0.27(89 \rightarrow 93) - 0.26(88 \rightarrow 93) - 0.21(91 \rightarrow 95)$	0.14
	$S_0 \rightarrow S_7$	262	4.74	$0.72(89 \rightarrow 92) + 0.60(90 \rightarrow 93) - 0.21(88 \rightarrow 93) + 0.15(91 \rightarrow 92)$	0.55
	$S_0 \rightarrow S_1$	333	3.72	$-0.98(91 \rightarrow 92) + 0.12(89 \rightarrow 92) + 0.11(90 \rightarrow 93)$	0.03
Циклическая	$S_0 \rightarrow S_7$	312	3.97	$0.91(89 \rightarrow 92) - 0.26(91 \rightarrow 95) + 0.24(88 \rightarrow 92)$	0.15
	$S_0 \rightarrow S_3$	358	3.47	$-0.89(91 \rightarrow 93) + 0.32(90 \rightarrow 92) + 0.20(91 \rightarrow 94) + 0.19(86 \rightarrow 92)$	0.11
	$S_0 \rightarrow S_1$	572	2.17	$-0.99(91 \rightarrow 92) - 0.14(92 \rightarrow 91) - 0.11(89 \rightarrow 92)$	0.22

Таблица 4. Электронная структура открытой и циклической форм молекулы ДАЭ4, рассчитанная относительно основных пиков

Конфигурация	Состояние	Длина волны, nm	Энергия перехода, eV	Разложение волновых функций по однократно возбужденной конфигурации	Сила осциллятора f
Открытая	$S_0 \rightarrow S_{11}$	270	4.59	$-0.95(111 \rightarrow 118) - 0.21(114 \rightarrow 119)$	0.23
	$S_0 \rightarrow S_7$	285	4.35	$-0.78(115 \rightarrow 118) + 0.32(116 \rightarrow 119) - 0.30(114 \rightarrow 119) + 0.25(115 \rightarrow 119)$	0.47
	$S_0 \rightarrow S_3$	336	3.69	$-0.94(117 \rightarrow 118) - 0.28(117 \rightarrow 119)$	0.08
Циклическая	$S_0 \rightarrow S_{27}$	233	5.33	$-0.57(116 \rightarrow 121) + 0.48(112 \rightarrow 119) - 0.46(116 \rightarrow 123)$	0.70
	$S_0 \rightarrow S_6$	362	3.43	$-0.97(115 \rightarrow 118) + 0.15(117 \rightarrow 118)$	0.39
	$S_0 \rightarrow S_1$	522	2.38	$0.99(117 \rightarrow 118) + 0.15(115 \rightarrow 118)$	0.40

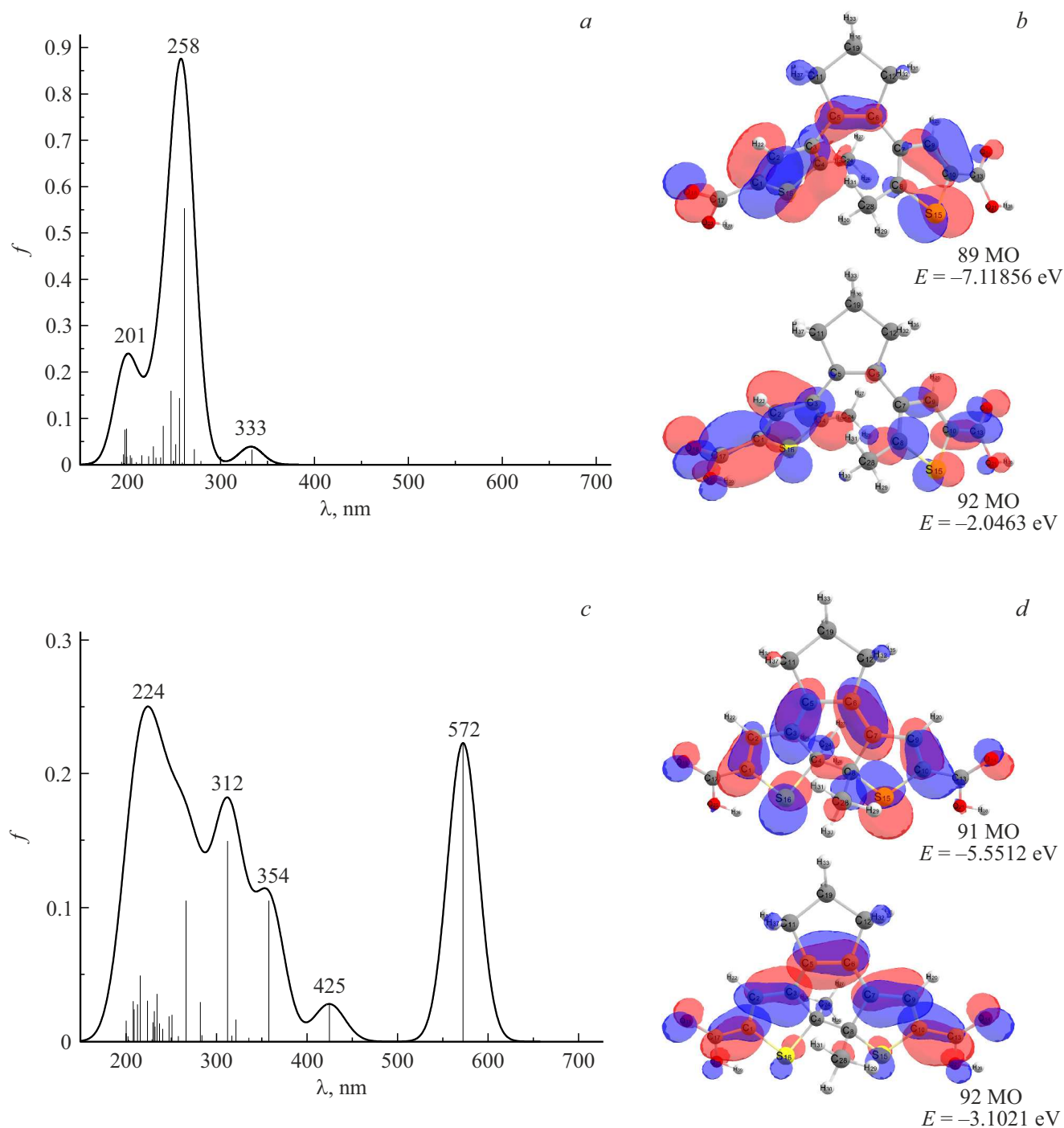


Рис. 4. Расчетные спектры электронного поглощения (*a, c*), формы граничных МО, участвующих в формировании спектра поглощения ДАЭЗ (*b, d*), открытого (*a, b*) и циклического (*c, d*) изомеров молекулы ДАЭЗ.

Квантово-химические расчеты показали схожесть электронной структуры исследованных соединений ДАЭ1-ДАЭ4 и её изменений в результате изомеризации. Приведенный выше анализ результатов расчетов соединения ДАЭ1 справедлив и для остальных соединений ДАЭ2-ДАЭ4 (рис. 3–5, табл. 2–4). При этом анализ формы граничных МО (рис. 2–5) показывает, что открытый изомер соединения ДАЭ2 несколько от-

личается по своим электронным свойствам от остальных исследованных соединений. У молекулы ДАЭ2 (в отличие от ДАЭ1, ДАЭ3, ДАЭ4) в исходной (открытой) форме заряд не локализован на алкеновом фрагменте. При УФ облучении молекулы ДАЭ2 в длинноволновой полосе поглощения открытого изомера А происходит переход $S_0 \rightarrow S_{13}$, связанный с перераспределением заряда в тиофеновых кольцах и сопряженных с ними

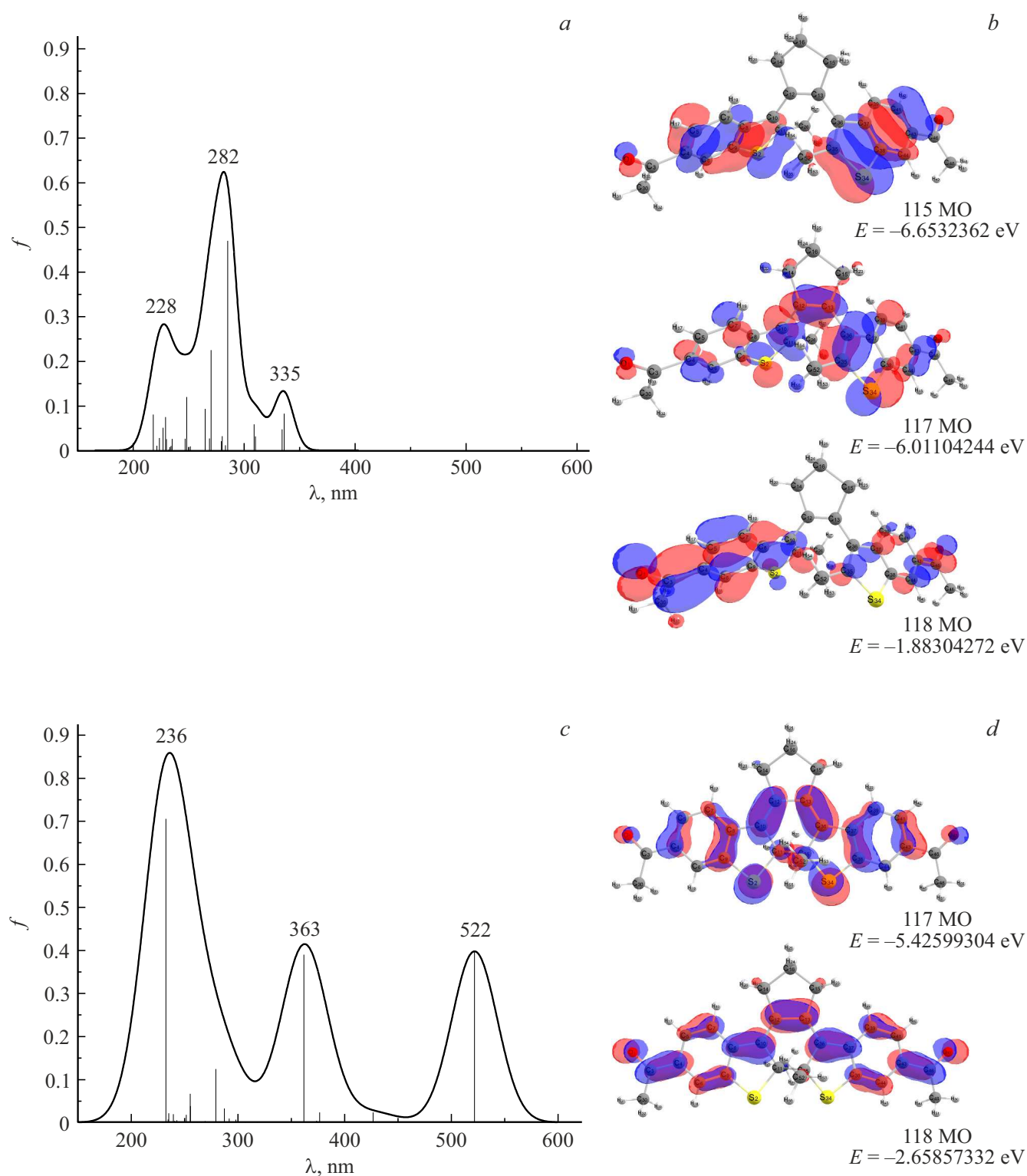


Рис. 5. Расчетные спектры электронного поглощения (*a, c*), формы граничных МО, участвующих в формировании спектра поглощения ДАЭ4 (*b, d*) открытого (*a, b*) и циклического (*c, d*) изомеров молекулы ДАЭ4.

фрагментах. Другие переходы открытой формы молекулы ДАЭ2 в возбужденные состояния имеют меньшие вероятности (силы осциллятора), что обусловлено симметрией молекулы ДАЭ2. В открытых изо-

мерах остальных исследованных в работе соединений ДАЭ происходит перенос заряда с алкенового фрагмента на тиофеновые кольца и сопряженные с ними цепи.

Таблица 5. Расчетные электронные свойства открытых и циклических изомеров молекул ДАЭ

ДАЭ	Изомер	$E_{\text{НОМО}}, \text{eV}$	$E_{\text{ЛУМО}}, \text{eV}$	IP, eV	EA, eV	E_g, eV	μ, eV	η, eV	S, eV	χ, eV	ω, eV
ДАЭ1	Открытый	-5.97	-1.94	5.97	1.94	4.03	-3.96	2.02	0.50	3.96	3.88
	Циклический	-4.96	-2.56	4.96	2.56	2.40	-3.76	1.20	0.83	3.76	5.89
ДАЭ2	Открытый	-7.23	-2.84	7.23	2.84	4.39	-5.04	2.20	0.46	5.04	5.77
	Циклический	-6.34	-4.19	6.34	4.19	2.15	-5.27	1.08	0.93	5.27	12.89
ДАЭ3	Открытый	-6.30	-2.05	6.30	2.05	4.25	-4.18	2.13	0.47	4.18	4.10
	Циклический	-5.55	-3.10	5.55	3.10	2.45	-4.33	1.23	0.82	4.33	7.63
ДАЭ4	Открытый	-6.01	-1.88	6.01	1.88	4.13	-3.95	2.07	0.48	3.95	3.77
	Циклический	-5.43	-2.66	5.43	2.66	2.77	-4.05	1.39	0.72	4.05	5.91

При анализе граничных МО соединений ДАЭ1-ДАЭ4 рассчитаны энергия ионизации $IP = -E_{\text{НОМО}}$, сродство к электрону $E_A = -E_{\text{ЛУМО}}$, общая жесткость $\eta = (IP - EA)/2$, ширина запрещенной зоны $E_g = E_{\text{ЛУМО}} - E_{\text{НОМО}}$, электрофильность $\omega = \chi^2/2\eta$, электроотрицательность $\chi = (IP + EA)/2$, электронный химический потенциал $\mu = -(IP + EA)/2$ и химическая мягкость $S = 1/\eta$. Результаты анализа пограничных молекулярных орбиталей всех исследованных в работе соединений ДАЭ приведены в табл. 5.

Параметры, приведенные в табл. 5, определяют электронные и оптические свойства соединений. Орбитали НОМО и ЛУМО действуют как доноры электронов и акцепторы электронов соответственно. Энергия ионизации (IP) определяется как количество энергии, необходимое для удаления электрона из молекулы. Сродство к электрону (EA) определяется как энергия, выделяемая или поглощаемая при добавлении электрона в систему. Электроотрицательность определяется как способность атома или группы атомов притягивать электроны к себе. Жесткость может быть определена как свойство, которое показывает как стабильность, так и реакционную способность. Абсолютная жесткость соответствует энергетическому разрыву НОМО-ЛУМО. Молекула с небольшим энергетическим разрывом обладает высокой химической реактивностью, низкой кинетической стабильностью и является мягкой молекулой, в то время как жесткая молекула обладает большим энергетическим разрывом. Химическая мягкость (S) — мера способности атома или группы атомов принимать электроны. Индекс электрофильности (ω) определяет способность химических частиц принимать электроны. Сильный нуклеофил характеризуется более низким значением μ , ω , а сильный электрофил — высоким значением μ , ω .

Очевидно, что различия молекулярной структуры соединений проявляются в различиях их электронных свойств. Наиболее значительно отличаются свойства соединения ДАЭ2 (по сравнению с остальными соединениями). В значительной степени это обусловлено на-

личием атомов фтора. Вследствие этого молекула ДАЭ2 обладает высокими электрофильными свойствами, особенно ее циклический изомер В. Результаты расчетов, приведенные в табл. 5, могут быть использованы для оптимизации выбора или направленного синтеза функционализированных фотохромных диарилэтенон, применяемых в устройствах (в том числе, наноконструктивных органическо-неорганических) молекулярной электроники и фотоники.

Выводы

Методами спектроскопии и квантовой химии изучены и проанализированы фотоиндуцированные изменения электронных спектров фотохромных ДАЭ различной структуры. Рассчитаны электронные спектры поглощения ДАЭ и МО, участвующие в формировании этих спектров. Результаты квантово-химических расчетов согласуются с экспериментальными спектроскопическими данными ДАЭ. Проведен анализ граничных МО исследованных ДАЭ и на его основе определены и проанализированы их электронные свойства. Обнаружены существенные особенности электронной структуры молекулы ДАЭ2 (в сравнении с другими соединениями), что проявляется и в рассчитанных электронных параметрах (в частности, повышенное значение электрофильности). Полученные результаты могут быть использованы при оптимизации выбора или направленного синтеза фотохромных ДАЭ (с заданными свойствами), применяемых в различных наноструктурированных системах для устройств молекулярной электроники и фотоники.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № Ф21РМ-134), Министерства образования Республики Беларусь (задание 1.5 ГПНИ „Фотоника и электроника для инноваций“) и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и

фотоника“ РАН в части анализа спектральных свойств фотохромных систем.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake. *Chem.Rev.*, **114**, 12174 (2014). DOI: 10.1021/cr500249p
- [2] *Molecular switches*, ed. by B.L. Feringa (Wiley-VCH, Weinheim, 2001).
- [3] R. Klajn, J.F. Stoddart, B.A. Grzybowski. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2203 (2010). DOI: 10.1039/B920377J
- [4] А.А. Старикова, Б.С. Лукьянов, Е.Л. Муханов, О.А. Комиссарова, Г.Т. Василюк, С.А. Маскевич, В.И. Минкин. *Известия РАН. Серия химическая*, (6), 972 (2018). [A.A. Starikova, B.S. Lukanov, E.L. Mukhanov, O.A. Komissarova, G.T. Vasilyuk, S.A. Maskevich, V.I. Minkin. *Russian Chemical Bulletin*, **67** (6), 972 (2018). DOI: 10.1007/s11172-018-2166-8].
- [5] D. Kitagawa, S. Kobatake. *Chem. Rec.*, **16** (4), 2005 (2016). DOI: 10.1002/tcr.201600060
- [6] S. M. Morton, E. Ewusi-Annan, L. Jensen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** (34), 7424 (2009). DOI:10.1039/b904745j
- [7] S. Nakamura et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **200** (1), 10 (2008). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.05.005
- [8] Dezhan Chen, Zhen Wang, Honghong Zhang. *J. Mol. Structure: THEOCHEM*, **859** (1–3), 11 (2008). DOI: 10.1016/j.theochem.2008.02.033
- [9] Г.Т. Василюк, В.Ф. Аскирка, А.Е. Герман, И.Ф. Свекло, В.М. Ясинский, А.А. Ярошевич, О.И. Кобелева, Т.М. Валова, А.О. Айт, В.А. Барачевский, В.Н. Яровенко, М.М. Краюшкин, С.А. Маскевич. *ЖПС*, **84** (4), 570 (2017). [G.T. Vasilyuk, V.F. Askirka, A.E. German, J.F. Sveklo, V.M. Yasinskii, A.A. Yaroshevich, O.I. Kobeleva, T.M. Valova, A.O. Ayt, V.A. Barachevsky, V.N. Yarovenko, M.M. Krayushkin, S.A. Maskevich. *J. Appl. Spectrosc.*, **84** (4), 588 (2017). DOI: 10.1007/s10812-017-0515-2].
- [10] Г.Т. Василюк, С.А. Маскевич, В.Ф. Аскирка, А.В. Лавыш, С.А. Кургузенков, А.Е. Герман, И.Ф. Свекло, В.М. Ясинский, А.А. Ярошевич, О.И. Кобелева, Т.М. Валова, А.О. Айт, В.А. Барачевский, В.Н. Яровенко, М.М. Краюшкин. *ЖПС*, **84** (5), 710 (2017). [G.T. Vasilyuk, V.F. Askirka, A.V. Lavysh, S.A. Kurguzenkov, V.M. Yasinskii, O.I. Kobeleva, T.M. Valova, A.O. Ayt, V.A. Barachevsky, V.N. Yarovenko, M.M. Krayushkin, S.A. Maskevich. *J. Appl. Spectrosc.*, **84** (5), 770 (2017). DOI: 10.1007/s10812-017-0543-y].
- [11] V.A. Barachevsky, O.V. Venidiktova, O.I. Kobeleva, A.M. Gorelik, A.O. Ayt, M.M. Krayushkin, A.R. Tameev, G.I. Sigeikin, M.A. Saveliev, G.T. Vasilyuk. *IEEE NANO - 2015: Nanotechnology, Proc. IEEE*, **358** (2015).
- [12] P.V. Karpach, A.A. Scherbovich, G.T. Vasilyuk, V.I. Stsiapura, A.O. Ayt, V.A. Barachevsky, A.R. Tuktarov, A.A. Khuzin, S.A. Maskevich. *J. Fluoresc.*, **29** (6), 1311 (2019). DOI: 10.1007/s10895-019-02455-4
- [13] A.A. Scherbovich, S.A. Maskevich, P.V. Karpach, G.T. Vasilyuk, V.I. Stsiapura, O.V. Venidiktova, A.O. Ayt, V.A. Barachevsky, A.A. Khuzin, A.R. Tuktarov, M. Artemyev. *J. Phys. Chem. C*, **124**, 27064 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06651
- [14] V.A. Barachevsky, O.I. Kobeleva, A.O. Ayt, A.M. Gorelik, T.M. Valova, M.M. Krayushkin, V.N. Yarovenko, K.S. Levchenko, V.V. Kiyko, G.T. Vasilyuk. *Opt. Mater.*, **35**, 1805 (2013). DOI:10.1016/j.optmat.2013.03.005
- [15] Г.Т. Василюк, П.В. Карпач, С.Д. Гоголева, А.О. Айт, В.А. Барачевский, С.А. Маскевич. *Опт. и спектр.*, **130** (3), 433 (2022). [G.T. Vasilyuk, P.V. Karpach, S.D. Gogoleva, A.O. Ayt, V.A. Barachevsky, S.A. Maskevich. *Opt. Spectrosc.*, **130** (3), 360 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.03.53563.3023-21].
- [16] П.В. Карпач, А.А. Щербович, Г.Т. Василюк, В.И. Степура, А.А. Маскевич, А.О. Айт, О.В. Венидиктова, В.А. Барачевский, С.А. Маскевич, М.В. Артемьев. *Опт. и спектр.*, **130** (5), 727 (2022). [P.V. Karpach, A.A. Scherbovich, G.T. Vasilyuk, V.I. Stepuro, A.A. Maskevich, A.O. Ayt, O.V. Venidiktova, V.A. Barachevsky, S.A. Maskevich, M.V. Artemiev. *Opt. Spectrosc.*, **130** (5), 575 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.05.54442.11-22].
- [17] V.A. Barachevsky, M.M. Krayushkin, V.V. Kiyko. *Photon-Working Switches*, ed. By Y. Yokoyama, K. Nakatani (Springer, Japan KK, 2017), p. 181–207.
- [18] M.M. Krayushkin, B.V. Lichitskii, A.A. Dudinov, O.Yu. Kuznetsova, O.I. Kobeleva, T.M. Valova, V.A. Barachevskii. *Russ. Chem. Bull.*, **59**, 1047 (2010). DOI: 10.1007/s11172-010-0203-3
- [19] M.M. Krayushkin, V.A. Barachevsky, M. Irie. *Heteroatom. Chem.*, **18**, 557 (2007). DOI: 10.1002/hc.20334
- [20] M. Irie. *Molecular switches*, ed. by B.L. Feringa (Wiley-VCH, Weinheim, 2001), ch. 5, p. 37–60.
- [21] H. Tian, S. Yang. *Chem. Soc. Rev.*, **33**, 85 (2004). DOI:10.1039/B302356G