

УДК 539.19

Ф.Н. ТОМИЛИН*, **, ***; Е.Ю. ТАНКЕВИЧ*, Е.А. СЛЮСАРЕВА*, А.Г. СИЗЫХ*, С.Г. ОВЧИННИКОВ*, **, ***

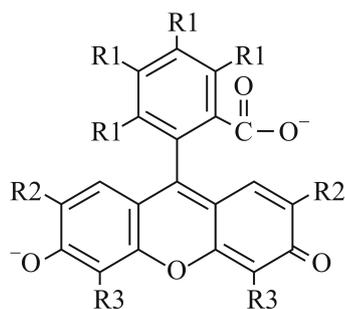
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ И ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ ФЛУОРОНОВ

Методом функционала плотности ВЗLYP с использованием модели поляризованного континуума РСМ выполнены квантово-химические расчеты электронных спектров поглощения и флуоресценции дианионов флуоронов: флуоресцеина, дибромфлуоресцеина, эозина, эритрозина, бенгальского розового в вакууме и метаноле. Вычислены значения длин волн поглощения и флуоресценции, постоянных дипольных моментов, дипольных моментов переходов и сил осцилляторов. Показано существование «красного» сдвига спектров поглощения и уменьшение стока сдвига при галогенировании флуоронов, что качественно согласуется с экспериментальными результатами.

Ключевые слова: флуороновый краситель, электронные спектры, ВЗLYP, РСМ.

Введение

Флуороновые красители (флуороны) – это гидроксил-ксантеновые красители (гомологи флуоресцеина). Сюда входят: натриевый флуоресцин, 4,5-дибромфлуоресцин, натрий-2,4,5,7-тетробромфлуоресцин (эозин Y), натрий-2,4,5,7-тетройодфлуоресцин (эритрозин B), и розовый бенгальский (рис. 1).



Флуоресцеин ($R_1=R_2=R_3=H$),

4',5'-дибромфлуоресцеин ($R_1=R_2=H, R_3=Br$),

Эозин Y ($R_1=H, R_2=R_3=Br$),

Эритрозин B ($R_1=H, R_2=R_3=I$),

Розовый бенгальский ($R_1=Cl, R_2=R_3=I$)

Рис. 1. Флуороновые красители

Флуоресцеин и его галогензамещенные – флуоресцентные индикаторы; в отличие от цветных индикаторов используют в окрашенных и мутных средах при осадительном, комплексонометрическом, окислительно-восстановительном и кислотно-основном титрованиях. Двунатриевый флуоресцин (уранин) и 2,7-дихлорфлуоресцин широко используют как красители лазерного материала. Эозин также применяется как лазерный краситель. Полимерные пленки флуороновых красителей используют как носители для регистрации оптической информации. Флуоресцинизоотиоцианат применяют для мечения белков (антитело и антиген). Флуоресцентные производные используют для определения цинка в ферментах. Хитозан, содержащий флуоресцеин, синтезировался как потенциальный биоматериал для температурных и pH-исследований. Флуоресцентные производные синтезированы для создания флуоресцентного датчика деятельности киназы белков [1]. Производные флуоресцеина использован как лиганд для изучения альбумина сыворотки крупного рогатого скота [2–4]. С помощью эозина возможно определение повреждения эпителиальной ткани рыб [5]. Графен с функциональными группами в виде эозина используется для фотокаталитического производства водорода из воды [4]. Эозин Y применяется для радикальной фотополимеризации тонкого гидрогеля при взаимодействии с артериальной тканью. Эритрозин B используют как фосфоресцентную пробу для кислорода, растворенного в золь-геле кремния внутри широкого интервала температур и давления.

В настоящее время накоплено большое число экспериментальных данных по спектральным и фотофизическим свойствам жидких и твердых растворов флуороновых красителей. Значительное количество работ посвящено исследованию влияния растворителя на их электронные спектры [6–9]. Сольватохромный эффект приводит к небольшому «красному» сдвигу электронных спектров, величина которого зависит от энергии взаимодействия краситель – растворитель. Более существенным фактором изменения спектральных свойств красителей является изменение его ионной

формы. Для большинства флуороновых красителей дианионная форма обладает наиболее выраженными абсорбционными и люминесцентными свойствами, которые снижаются у анионной и нейтральной форм. Это позволяет использовать флуороновые красители в качестве ионных индикаторов [10]. Широко известно существенное снижение квантового выхода флуоресценции и увеличение констант скоростей безызлучательных переходов у флуоронов при замещении галогенами [6, 9]. Это явление объясняется развитием интеркомбинационной конверсии за счет усиления спин-орбитального взаимодействия в молекулах, содержащих тяжелые атомы. Галогензамещение вызывает также «красное» смещение полос поглощения флуороновых красителей. Детальный анализ причин «красного» сдвига не проводился.

Квантово-химические расчеты являются информативными в описании электронной структуры молекул. Большинство работ посвящено флуоресцеину и его производным, не содержащим тяжелых атомов [11, 12], в то время как его галогенпроизводные (дибромфлуоресцеин, эозин *Y*, эритрозин *B*, розовый бенгальский) исследованы меньше. Возможность выполнения расчетов для больших органических молекул, содержащих тяжелые атомы, связано с прогрессом вычислительной техники, достигнутым в последние годы.

1. Экспериментальные результаты

В работе использованы данные по электронным спектрам поглощения и флуоресценции флуоресцеина (Fl), дибромфлуоресцеина (Br₂-Fl), эозина *Y* (Br₄-Fl), эритрозина *B* (I₄-Fl), бенгальского розового (I₄Cl₄-Fl), полученные в работах [9, 13], все флуороны в основном растворителе формируются преимущественно дианионной форме. В табл. 1 представлены результаты измерения спектральных и фотофизических характеристик флуороновых красителей, растворенных в основном метаноле: положения максимумов длинноволновых полос поглощения ($\lambda_{a, \max}$) и флуоресценции ($\lambda_{f, \max}$), волновое число электронного перехода (ν_{00}), сечения поглощения на частоте электронного перехода ($\sigma_{a,00}$), а также величины стока сдвига ($\Delta\nu_{St}$).

Таблица 1

Спектральные характеристики флуороновых красителей в основном метаноле

Параметр	Краситель				
	Fl	Br ₂ -Fl	Br ₄ -Fl	I ₄ -Fl	I ₄ Cl ₄ -Fl
$\lambda_{a, \max}$, нм	496±1	513±1	523±1	530±1	557±1
$\lambda_{f, \max}$, нм	520±1	539±1	544±1	551±2	575±3
ν_{00} , см ⁻¹	19696	19023	18751	18508	17672
$\sigma_{a,00}$ (10 ⁻¹⁶ см ²)	1,79	1,37	1,98	3,63	2,31
$\Delta\nu_{St}$, см ⁻¹	930±78	940±72	738±70	719±101	562±123

По результатам, приведенным в таблице, следует выделить некоторые закономерности в ряду флуоронов (Fl – I₄Cl₄-Fl), а именно, «красное» смещение спектров и уменьшение стока сдвига. Наблюдается наиболее сильное изменение указанных характеристик при переходе от I₄-Fl к I₄Cl₄-Fl. Эти, а также ряд других спектроскопических явлений будут обсуждены с привлечением результатов квантово-химических расчетов.

2. Квантово-химические расчеты

Квантово-химические расчеты характеристик дианионов флуоронов проводились с помощью метода функционала плотности B3LYP [14, 15] в базисах 6–311** и 6–31** программы GAMESS [16]. Для вычисления длин волн переходов в спектре поглощения использовали метод TD-B3LYP [17, 18]. Частичные электронные заряды представлены по Малликену в единицах абсолютной величины заряда электрона e^- . Расчеты проводились для синглетных состояний молекул, имеющих заряд $-2e^-$.

Для учета влияния растворителя (метанола) использовали модель поляризованного континуума (PCM) Томаса [19], в соответствии с которой растворенная молекула расположена в полости, ограниченной пространством атомных сфер молекулы. Как правило, в стационарных условиях для ϵ используются значения, которые зависят только от температуры и давления. Однако когда изучаются динамические процессы, необходимо учитывать время релаксации поляризации растворителя. Если изучаемый процесс имеет характеристическое время меньше, чем время релаксации растворителя, то наблюдается задержка в отклике растворителя. Это может быть описано тер-

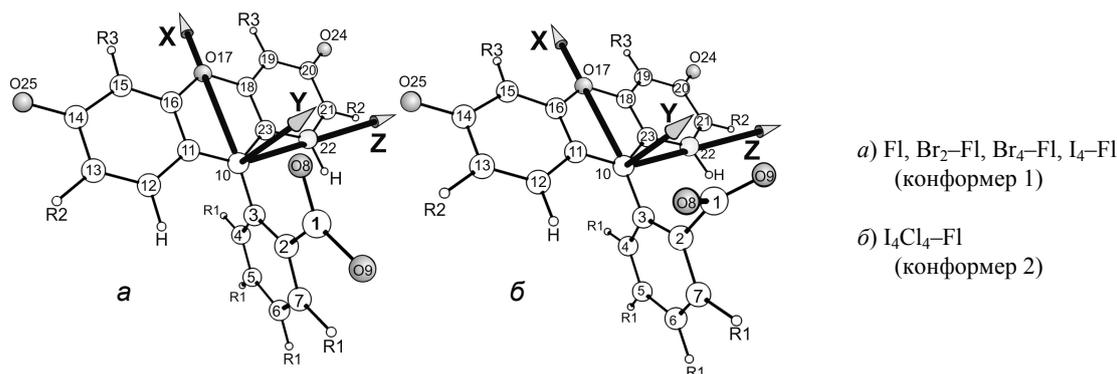
мином «быстрой» диэлектрической постоянной – ϵ_f , которая находится в равновесии с растворенным веществом, в то время как остальная часть задерживается или даже замораживается, если электронная плотность растворенного вещества меняется очень быстро. «Быстрая» диэлектрическая постоянная зависит от релаксационного механизма растворителя (переориентации молекул, колебаний атомов, электронной поляризации и т.д.). В случае поглощения или излучения фотонов, с последующим электронным переходом, когда электронная плотность зарядов растворенного вещества меняется быстро, то можно предположить, что $\epsilon_f = \epsilon_{\text{opt}} = n^2$, где n – показатель преломления растворителя, ϵ_{opt} – оптическая диэлектрическая постоянная. Это означает, что только электроны растворителя способны передвигаться для того, чтобы оставаться в равновесии с растворенным веществом, в то время как молекулярные движения растворителя заморожены в ходе процесса. При расчётах с использованием TD-DFT для исследования вертикальных электронных переходов в стандартных методиках полагают, что $\epsilon_f = \epsilon_{\text{opt}}$. С другой стороны, можно разделить заряд растворителя на быструю и медленную компоненты, чтобы воспроизвести часть сольватационного реакционного поля, которое всегда находится в равновесии с растворенным веществом и замороженной частью соответственно. Данный подход получил название расчёт TD-DFT с учетом неравновесной сольватации. В работе были рассчитаны красители, как в стандартном подходе, так и с учетом неравновесной сольватации [20].

Поиск устойчивой конфигурации молекулы в основном состоянии в вакууме и в растворителе, отвечающей минимуму потенциальной поверхности, состоял в оптимизации геометрии молекулы методами B3LYP/6-311** и PCM//B3LYP/6-311**. Затем рассчитывались энергии переходов и их силы осцилляторов с помощью методов TD-B3LYP/6-311** и PCM//TD-B3LYP/6-311**. Программа GAMESS позволяет найти геометрию молекулы в возбуждённом состоянии только в условиях вакуума. Поэтому сначала конфигурация молекулы в возбуждённом состоянии оптимизировалась без учета растворителя. Далее находились энергии переходов флуоронов в растворителе методом PCM//TD-B3LYP/6-311**. Выбор метода B3LYP был обусловлен высокой результативностью методов функционала плотности, сравнимой с возможностями самых сложных пост-хартрифовских приближений.

Результаты расчетов показали, что молекулы флуороновых красителей в основном состоянии могут быть представлены в виде двух пространственных конформеров (рис. 2). Наиболее выгодна по энергии геометрия для первого конформера – расположение группы COO^- в плоскости моноцикла для всех красителей, кроме $\text{I}_4\text{Cl}_4\text{-Fl}$, для которого наиболее выгодной оказалась конформация 2 (плоскость группы COO^- перпендикулярна плоскости моноцикла). Разность энергии двух конформеров для разных флуоронов составляет 8–20 кДж/моль). Оба конформера принадлежат группе симметрии C_s . В связи с этим будут приведены и обсуждены данные половины атомов трицикла.

Замещение галогенами приводит к перераспределению зарядов на большинстве атомах молекул флуоронов (нумерация атомов в соответствии с рис. 2). Частичные заряды на атомах кислорода в положении O(24) уменьшаются при переходе от Fl к $\text{I}_4\text{Cl}_4\text{-Fl}$ от $-0,5$ до $-0,41 e^-$. Значение заряда на гетероатоме O(17) (0,35–0,38) близко для всех замещенных флуоронов. Влияние растворителя (метанола) на частичные заряды атомов кислорода заключается в увеличении отрицательного заряда на 0,04–0,06 e^- на атомах O(8), O(9), O(24), в то время как для гетероатома O(17) заряд остается постоянным.

Сравнение частичных зарядов на атомах углерода молекул $\text{Br}_2\text{-Fl}$ и $\text{Br}_4\text{-Fl}$ (одинаковый заместитель Br), а также $\text{I}_4\text{-Fl}$ и $\text{I}_4\text{Cl}_4\text{-Fl}$ (одинаковый заместитель I) показало для атомов C(18), C(19), C(20), C(21), молекул $\text{I}_4\text{-Fl}$ и $\text{I}_4\text{Cl}_4\text{-Fl}$, что частичные электронные заряды равны. В связи с замещением атомами брома, частичные заряды для молекул $\text{Br}_2\text{-Fl}$ и $\text{Br}_4\text{-Fl}$ близки только для C(18) и C(19) атомов. Частичные заряды на атомах C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6), C(7), C(10), C(23), для молекул Fl, $\text{Br}_2\text{-Fl}$, $\text{Br}_4\text{-Fl}$, $\text{I}_4\text{-Fl}$ имеют близкие значения для каждого атома углерода в ряду флуоронов. Отличие зарядов на тех же атомах углерода молекулы $\text{I}_4\text{Cl}_4\text{-Fl}$ обусловлено наличием атомов хлора в моноцикле. Частичные заряды на атоме C(22) различаются для всех флуоронов (диапазон изменения от $-0,01$ до $0,17 e^-$), поскольку этот атом испытывает влияние заместителя R2 и пространственно близок к группе COO^- . Значения частичных зарядов в вакууме и метаноле оказались близки (различие не более $0,02 e^-$) для всех атомов углерода, кроме C(1). На нем для всех красителей заряд оказался меньше на 0,04–0,05 e^- .

Рис. 2. Молекулярная система координат (X, Y, Z) и пространственная структура флуоронов

Заряды на атомах водорода, связанных с C(19) и C(21) у Fl, равны 0,04 и 0,03 e^- соответственно. Атомы галогенов имеют заряды, отличающиеся от зарядов на атомах водорода Fl, которые они замещают. Так, частичные заряды на атомах R3 составляют величину $-0,1 e^-$ для Br₂-Fl и $-0,07 e^-$ для Br₄-Fl, заряд на заместителе R2 молекулы Br₄-Fl равен $-0,12 e^-$. Заряды атомов R3 и R2 молекулы I₄-Fl ($-0,02 e^-$ и $-0,08 e^-$) больше, чем у молекулы I₄Cl₄-Fl ($0,01 e^-$ и $-0,05 e^-$ соответственно). Величины зарядов на атомах хлора лежат в пределах $-0,02 - -0,04 e^-$. Для молекул в растворе заряды на атомах заместителей увеличиваются примерно на 0,02–0,06 e^- .

Пространственная структура флуоронов при переходе от Fl к I₄Cl₄-Fl претерпевает значительные изменения. Длины связей C-H, C-Cl, C-Br, C-I увеличиваются и принимают значения 1,09; 1,74; 1,93; 2,14 Å соответственно. Существенные изменения наблюдаются для углов C(2)–C(3)–C(10), O(8)–C(1)–O(9), C(1)–C(2)–C(7) (рис. 2).

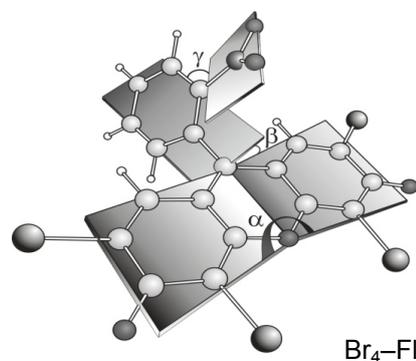
Изменения в распределении зарядов и пространственной структуре молекул флуоронов являются причиной изменения их энергетической структуры и спектральных характеристик. Рассмотрим различия в геометрии молекул флуоронов в метаноле для основного и возбужденного состояний (табл. 2).

Таблица 2
Геометрические характеристики дианионов флуороновых красителей в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях

Угол	Краситель с учётом растворителя									
	Fl		Br ₂ -Fl		Br ₄ -Fl		I ₄ -Fl		I ₄ Cl ₄ -Fl	
	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1
$\angle\alpha$, град	182	166	181	159	180	181	178	185	181	191
$\angle\beta$, град	94	79	95	76	95	55	95	98	90	94
$\angle\gamma$, град	0	0	0	0	0	33	0	41	90	83

Расчет показывает, что атомы трицикла не лежат в одной плоскости, а два его приблизительно плоских фрагмента образуют двугранный угол α с ребром C(10)–O(17). Смысл углов β и γ виден из рис. 3, где для молекулы Br₄-Fl приведено взаимное расположение приблизительно плоских фрагментов трицикла, а также плоскостей моноцикла и группы COO⁻.

Из табл. 2 следует, что при возбуждении все молекулы переходят в группу симметрии C_1 . В ряду Fl – I₄Cl₄-Fl не наблюдается систематического изменения углов. Следует отметить, что конформационные изменения, связанные с переходом в возбужденное состояние в I₄Cl₄-Fl меньше, чем в остальных красителях. Были рассчитаны постоянные дипольные моменты флуоронов основного и возбужденного состояний. Наибольшей компонентой для всех флуоронов является Y-компонента (в соответствии с рис. 2). Значения постоянных дипольных моментов флуоронов в

Рис. 3. Взаимное расположение плоскостей трицикла, моноцикла и группы COO⁻

разных электронных состояниях (основном и возбужденном), а также в каждой из ситуаций межмолекулярного взаимодействия (вакуум, метанол) близки друг к другу. Исключением является I_4Cl_4-FI , у которого постоянные дипольные моменты ниже моментов остальных флуоронов примерно на 1–2 D за счет меньшей величины X -составляющей. Характерно, что в процессе электронного возбуждения дипольные моменты увеличиваются.

В отличие от постоянных дипольных моментов, дипольные моменты электронных переходов в поглощении и флуоресценции направлены вдоль оси Z (в соответствии с рис. 2), лежащей приблизительно в плоскости трицикла флуорона. Этот результат согласуется с данными вычислений для уранина и эозина [21], а также дианиона и моноаниона флуоресцеина [22], свидетельствующими о принадлежности высшей занятой и низшей вакантной молекулярных орбиталей к атомам трицикла рассматриваемых красителей. Ориентация дипольных моментов перехода в поглощении и флуоресценции в плоскости трицикла эозина Y и эритрозина B подтверждена также экспериментами по деполяризации флуоресценции с угловым разрешением [23].

Стоксов сдвиг $\Delta\lambda_{St}$ (табл. 3), который в данном случае был вычислен как разность длин волн переходов в поглощении и флуоресценции, уменьшается при галогенировании флуоронов и достигает минимального значения для I_4Cl_4-FI (в метаноле и метаноле* в случае неравновесной сольватации).

Таблица 3

Длины волн поглощения (λ_a), флуоресценции (λ_F) и стоксова сдвига ($\Delta\lambda_{St}$)

Параметр	Краситель				
	Fl	Br ₂ -Fl	Br ₄ -Fl	I ₄ -Fl	I ₄ Cl ₄ -Fl
λ_a (вакуум), нм	422	430	443	447	461
λ_a (метанол), нм	432	438	447	453	479
λ_a (метанол*), нм	468	470	478	482	514
λ_a (эксп.) [9]	496	513	523	530	557
λ_F (вакуум), нм	447	470	463	450	471
λ_F (метанол), нм	472	477	476	472	486
λ_F (метанол*), нм	508	510	510	513	537
λ_F (эксп.) [9]	520	539	544	551	575
$\Delta\lambda_{St}$ (вакуум), нм	25	40	20	3	10
$\Delta\lambda_{St}$ (метанол), нм	40	39	29	19	7
$\Delta\lambda_{St}$ (метанол*), нм	40	40	32	31	23

* неравновесная сольватация.

Вычисленные силы осцилляторов переходов в поглощении подтвердили существование интенсивных полос. Значения сил осцилляторов для длинноволновых переходов в спектрах поглощения флуоронов лежат в пределах 0,7–0,8. Длины волн переходов с поглощением света испытывают «красный» сдвиг (табл. 3). Стоксов сдвиг уменьшается при галогенировании флуоронов и достигает минимального значения для I_4Cl_4-FI (в метаноле).

При смене окружения молекул флуоронов (вакуум – метанол) наблюдается увеличение постоянного дипольного момента, моментов перехода, сил осцилляторов. Для возбужденного (флуоресцентного состояния) растет постоянный дипольный момент, в меньшей мере изменяются дипольные моменты перехода и силы осцилляторов. Сольватохромный «красный» сдвиг при переходе к метанолу в спектрах поглощения и флуоресценции в ряду флуоронов изменяется немонотонно.

В работе вместе с исследованием влияния галогензамещения была проведена проверка влияния времени релаксации растворителя на спектры флуороновых красителей (неравновесная сольватация). Время релаксации растворителя учитывается в случае поглощения или излучения фотонов, с последующим электронным переходом, когда электронная плотность зарядов растворенного вещества меняется быстро. Это означает, что только электроны растворителя способны передвигаться для того, чтобы оставаться в равновесии с растворенным веществом, в то время как молекулярные движения растворителя заморожены в ходе процесса. Учет времени релаксации растворителя позволяет достичь более точных результатов расчета. Длины волн поглощения и излучения для флуоронов значительно приблизилась к экспериментальным значениям, также в этом случае наблюдается достаточно хорошее согласие значений стоксова сдвига.

Заключение

Методами квантово-химических расчетов выявлены конформационные изменения структуры молекул флуоронов в ряду флуоресцеин – розовый бенгальский, связанные с перераспределением зарядов, вызывающих изменения длин связей и углов между связями. Выявлено смещение положения электронных спектров поглощения («красный» сдвиг), обусловленное как галогенированием флуоронов, так и «включением» межмолекулярного взаимодействия. Экспериментальный результат уменьшения стокового сдвига в ряду флуоронов флуоресцеин – розовый бенгальский подтверждается квантово-химическими расчетами. Кислотно-основные свойства дианионов флуоронов соответствуют распределению частичных зарядов на атомах кислорода.

Авторы выражают благодарность ФЦП «Кадры» ГК-П333, программе Президента РФ «Научная школа» (№ 1044.2012.2), межведомственному суперкомпьютерному центру РАН г. Москва МВС-100К и комплексу высокопроизводительных вычислений ИКИТ Сибирского федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Slyusarevaa E., Sizykh A., Tyagi A., and Penzkofer A. // *Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. – 2009. – V. 10. – P. 131–140.
2. Vlasova I.M., Bukharova E.M., Kuleshova A.A., and Saletsk A.M. // *Current Appl. Phys.* – 2011. – V. 11. – P. 1126–1132.
3. Yongnian N., Qihong L., and Serge K. // *Spectrochim. Acta Part A: Molecul. Biomolecul. Spectrosc.* – 2011. – V. 78. – P. 443–448.
4. Vlasova I.M. // *J. Molecular Structure*. – 2012. – V. 1016. – P. 1–7.
5. Colotelo H.A. and Cooke S.J. // *Fisheries Research*. – 2011. – V. 109. – P. 217–224.
6. Martin M. // *Chem. Phys. Lett.* – 1975. – V. 35. – P. 105.
7. Fleming G.R., Knight A.W.E., Morris J.M., et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99. – P. 4306.
8. Lam S.K. and Lo D. // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 281. – P. 35.
9. Slyusareva E., Sizykh A., Penzkofer A., and Tyagi A. // *J. Photochem and Photobiol. A*. – 2009. – V. 208. – P. 131.
10. Слюсарева Е.А., Герасимова М.А., Сизых А.Г. // *Изв. вузов. Физика*. – 2011. – Т. 54. – № 4. – С. 81.
11. Fabian W.M.F., Schuppler S., and Wolfbeis O.S. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – 1996. – V. 2.
12. Spagnuolo C.C., Massad W., Miskoski S., et al. // *Photochem. and Photobiol.* – 2009. – V. 1082. – P. 85.
13. Penzkofer A., Tyagi A., Slyusareva E., and Sizykh A. // *Chem. Phys.* – 2010. – V. 378. – P. 58.
14. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648.
15. Lee C., Yang W., and Parr R.G. // *Phys. Rev. B*. – 1988. – V. 37. – P. 785.
16. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., et al. // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.
17. Gross E.K.U. and Kohn W. // *Ad. Quantum Chem.* – 1990. – V. 21. – P. 255.
18. Casida M.E. and Chong D.P. // *Recent Advances in Density Functional Methods*. – Singapore: World Scientific, 1995. – 155 p.
19. Barone V., Cossi M., Mennucci B., and Tomasi J. // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 107. – P. 3210.
20. Maurizio C. and Barone V. // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 115. – P. 4708–4717.
21. Hirano K. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1983. – V. 56. – P. 850.
22. Tamulis A., Tamuliene J., Balevicius M.L., and Tamulis A. // *Struct. Chem.* – 2003. – V. 14. – P. 643.
23. Lettinga M.P., Zuilhof H., and Van Zandvoort A.M.J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – V. 2. – P. 3697.

*Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 17.07.13.

**Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск, Россия

***Сибирский государственный аэрокосмический университет

им. М.Ф. Решетнёва, г. Красноярск, Россия

E-mail: felixnt@gmail.com

Томилини Феликс Николаевич, к.х.н., доцент лаб. ФМЯ;

Танкевич Елена Юрьевна, аспирант;

Слюсарева Евгения Алексеевна, к.ф.-м.н., доцент каф. фотоники и лазерных технологий;

Сизых Арнольд Гаевич, к.ф.-м.н., профессор каф. фотоники и лазерных технологий;

Овчинников Сергей Геннадиевич, д.ф.-м.н., профессор лаб. ФМЯ.