ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ, 2013, том 115, № 6, с. 906–911

СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

УДК 535.34:539.192

ОСОБЕННОСТИ ФОТОПРОЦЕССОВ В МОЛЕКУЛАХ СО СТИРИЛОВОЙ ГРУППОЙ

© 2013 г. О. В. Тимченко, И. В. Соколова

Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

E-mail: sokolova@phys.tsu.ru

Поступила в редакцию 03.04.2013 г.

На основе оригинальной методики, базирующейся на теории безызлучательных переходов, рассчитаны константы скоростей фотофизических процессов для ряда молекул со стириловой группой: стильбен (стирилбензол), 4-*транс*-стирилбифенил, 4-*транс*-стирилтерфенил, 1,4-дистирилбензол. Используемые в расчете величины получены в специализированном пакете программ, основанном на методе частичного пренебрежения дифференциального перекрывания со специальной спектроскопической параметризацией (ЧПДП/С). Полученные данные позволили численно оценить скорости безызлучательных фотофизических процессов и объяснить спектрально-люминесцентные свойства молекул, при этом проследить роль заместителей. Проведено моделирование торсионных и твист вращений во флуоресцентной структуре *транс*-стильбена, проанализировано их влияние на скорости фотопроцессов. Представленные результаты расширяют знание о процессах дезактивации энергии возбуждения и механизме фотоизомеризации стильбена.

DOI: 10.7868/S0030403413120180

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к молекулам со стириловой группой (–CH=CH–Ph) обусловлен разнообразием фотопроцессов и фотохимических реакций в данном классе соединений и широкой областью их возможного практического использования. В частности, данные соединения ценны в качестве фототропных материалов [1, 2], сенсоров [3, 4], в средствах записи информации, для разработки молекулярных фотопереключателей [5, 6] и др.

Кроме того, такие соединения интересны с фундаментальной точки зрения при изучении механизмов реакций фотоизомеризации и фотоциклизации. Одной из широко изучаемых в мире фотореакций с участием стильбена (стирилбензола, рис. 1) и его аналогов является изомеризация, механизм которой до сих пор обсуждается в научных публикациях. Фотоизомеризация заключается в повороте одной группы атомов по отношению к другой, в результате чего один из изомеров молекулы (*транс* или *цис*) переходит в другой.

Понятие “механизм фотоизомеризации” включает, как минимум, три разных аспекта, которые можно условно назвать мультиплетным, конформационным и энергетическим, что подробно описано в обзорах [7–9]. Мультиплетный аспект связан с типом электронно-возбужденного состояния (синглетное S_1 или триплетное T_1), в котором протекает фотореакция. Второй, конформационный, аспект фотоизомеризации рассматривает конкретный способ перестройки скелета молекулы посредством поворота ее фрагментов вокруг связей. Энергетический аспект фотоизомеризации, связан с изменением энергии системы при движении по координате реакции: адиабатический путь (образование фотопродукта в возбужденном состоянии практически без потери энергии) или диабатический (в основном состоянии при потере энергии возбуждения).

Актуальность настоящего исследования объясняется следующими обстоятельствами.

1. Для молекул со стириловой группой фактически отсутствует теоретическая интерпретация фотофизических процессов и численная оценка их скоростей на основе теории безызлучательных переходов.

Известно, что по результатам экспериментальных измерений могут быть оценены квантовый выход флуоресценции $\gamma_{фл}$, константа скорости излучения k_r и время жизни электронно-возбужденного состояния $\tau = 1/k_d$ (причем $k_d = k_r + k_{ic} + k_{isc}$, где k_{ic} и k_{isc} – константа скорости внутренней и интеркомбинационной конверсии). Из этих же данных часто можно определить лишь сумму констант скоростей безызлучательных фотопроцессов k_d, в общем случае однозначно оценить раздельно каждую из этих констант очень сложно. Так, часто в научных публикациях поставлен вопрос для *транс*-стильбена. В частности, экспериментально оценивается только скорость первичной фотоизомеризации (*транс* → *цис*-реакция протекает за время ~100 пс в жидких средах в зависимости от условий эксперимента

Спектрально-люминесцентные свойства исследуемых соединений

Эксперимент					Расчет ЧПДП/С		
Соединение	$\lambda_{погл}$, нм	ε, л моль$^{-1}$ см$^{-1}$	$\lambda_{фл}$, нм	$\gamma_{фл}$, произв. ед.	$E(S_0 \longrightarrow S_{1\pi\pi^*})$, нм (см$^{-1}$)	μ, D	F
Транс-стильбен[1]	308	28800	348	0.05	292 (34290)	0.00	1.21
4-стирилбифенил[2]	328	47200	385	0.71	320 (31231)	0.32	1.71
4-стирилтерфенил[2]	338	44000	402	0.66	331 (30183)	0.42	2.29
1,4-дистирилбензол[3]	357	59000	393, 414	0.78	331 (30176)	0.00	2.19

[1] Этанол при 296 K [13], [2] толуол при 296 K [14], [3] толуол при 296 K [15].

[9]), при этом скорости остальных безызлучательных фотофизических процессов не оцениваются.

2. Недостаточно исследованы причины, блокирующие безызлучательные фотопроцессы в замещенных стирилбензола (например, в фенилзамещенных и 1,4-дистирилбензоле). Данный факт особенно важен с практической точки зрения, поскольку введением заместителей различной природы возможно воздействовать на равновесие между основными фотопроцессами в молекуле и эффективно использовать это при создании новых устройств квантовой электроники.

Объектами исследования были выбраны (рис. 1): *транс*-стильбен (стирилбензол), 4-*транс*-стирилбифенил и 4-*транс*-стирилтерфенил, 1,4-дистирилбензол (ДСБ). Соединения синтезированы в НТК "Институт монокристаллов", Харьков.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Теоретическое вычисление констант скоростей безызлучательных фотофизических процессов (k_{ic} – константа скорости внутренней конверсии, k_{isc} – константа скорости интеркомбинационной конверсии) проводилось при помощи специализированных методик, реализованных программно в отделении фотоники молекул СФТИ ТГУ, Томск [10] на основе общей теории безызлучательных переходов [11]. Эффективность процессов интеркомбинационной конверсии определялась на основе матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия в одно- и многоцентровом приближении. Все формулы выражаются через величины, рассчитываемые в пакете программ на основе метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием со специальной спектроскопической параметризацией (ЧПДП/С). Выражения, используемые для этих вычислений, подробно рассмотрены в монографии [12].

Метод ЧПДП/С параметризован таким образом, чтобы корректно воспроизводить энергию синглетных и триплетных термов, используя для этого ограниченный учет конфигурационного взаимодействия (КВ) с включением однократно возбужденных конфигураций. Пакет программ на основе ЧПДП/С позволяет получить следующие характеристики электронно-возбужденных состояний: энергии и природа молекулярных орбиталей (МО), энергии синглетных и триплетных состояний, сила осциллятора и поляризация электронных переходов, распределение электронной плотности на атомах и связях молекул, дипольные моменты μ в основном и возбужденных состояниях. Отклонение от эксперимента расчетных данных по положению энергии $S_0 \rightarrow S_1$-перехода не превышает 2–8%.

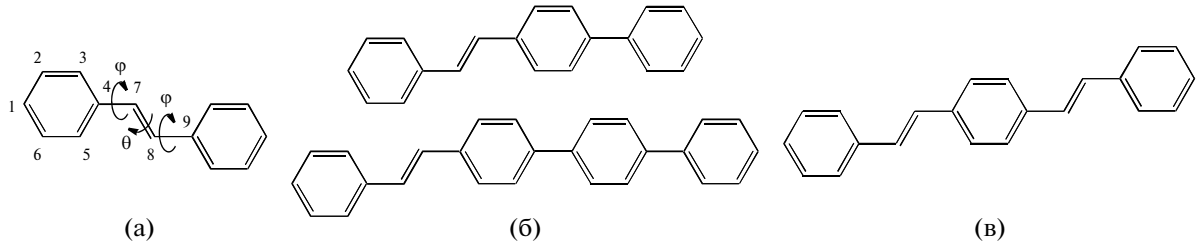

Рис. 1. Объекты исследования: а – *транс*-стильбен (θ – торсионный, φ – твист-угол), б – 4-стирилбифенил и 4-стирилтерфенил, в – 1,4-дистирилбензол (ДСБ).

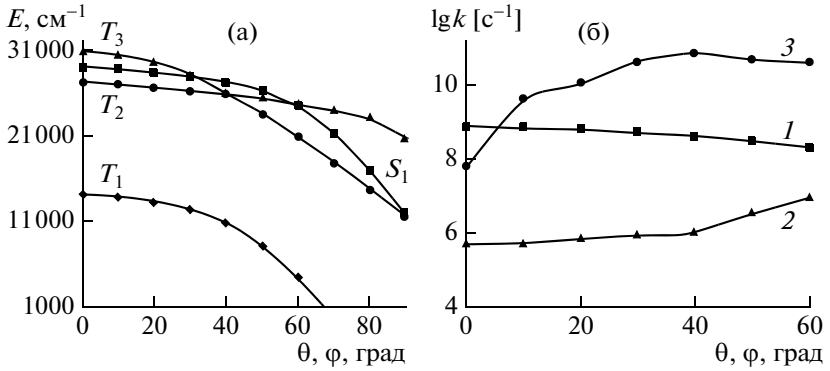

Рис. 2. Зависимость энергии электронно-возбужденных состояний (а) и констант скоростей фотофизических процессов (б) от твист- и торсионного углов во флуоресцентном состоянии *транс*-стильбена: *1* – радиационная константа (■), *2* – константа внутренней конверсии (▲), *3* – константа интеркомбинационной конверсии (●).

Теоретическая оценка квантового выхода флуоресценции проводилась по формуле

$$\gamma_{фл} = k_r/(k_r + k_{ic} + k_{isc}).$$

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Результаты квантовохимического исследования природы и способа формирования синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний ряда молекул со стириловой группой в сопоставлении с данными эксперимента приведены в таблице.

Из расчета следует, что максимум длинноволновой полосы поглощения *транс*-стильбена формирует интенсивный $\pi\pi^*$-переход $S_0 \to S_1$, который образован симметричным смещением электронной плотности от фенильных колец к двойной связи и поляризован вдоль длинной оси молекулы. Волновую функцию S_1-состояния молекулы в наибольшей степени формирует однократно возбужденная конфигурация |ВЗМО $1\pi \to$ НСМО $1'\pi^*\rangle$. Среди фотофизических процессов для плоского *транс*-стильбена преобладающим является радиационный со скоростью 10^9 с$^{-1}$, теоретическое значение квантового выхода флуоресценции $\gamma_{фл} = 0.9$ согласуется с экспериментальным значением при 79 K [16]. Причиной его падения при комнатных температурах (до 0.05–0.08 в этаноле при 296 K) является большая вероятность первичной фотохимической реакции изомеризации (со скоростью ~100 пс [9]).

Теоретическое исследование процессов дезактивации в соединениях со стириловой группой осложнено тем обстоятельством, что в состоянии S_1 геометрия молекулы существенно изменяется. Флуоресценция осуществляется из равновесного возбужденного состояния, в которое система попадает из франк-кондоновского состояния после колебательной релаксации. Прямым экспериментальным подтверждением этого факта является большая величина стоксова сдвига флуоресценции (для *транс*-стильбена $\Delta\nu_{ст}$ = 3200–3600 см$^{-1}$).

Рассмотрен вопрос о перестройке геометрии молекул со стириловой группой, на основе оценки заселенностей P_{AB} связей (A–B) [12] в S_0- и S_1-состояниях предложена флуоресцентная структура молекул. Для *транс*-стильбена показано, что при возбуждении переход к равновесному флуоресцентному S_1-состоянию сопровождается значительным изменением длин связей виниленового –CH=CH–-фрагмента молекулы: заселенность центральной двойной связи уменьшается, соответственно ее длина увеличивается от 1.34 до 1.42 Å, а длины одинарных связей уменьшаются от 1.45 до 1.41 Å.

Из научных публикаций [8, 9, 17] следует, что фотоизомеризация стильбена становится возможной из-за ослабления центральной двойной связи при возбуждении (что подтверждается вышеуказанным расчетом), которая теряет свою обычную жесткость, приобретает характер одиночной и допускает практически свободное вращение концевых фенильных групп. Таким образом, для правильного воспроизведения люминесцентных свойств соединения и картины фотофизических процессов только изменения длин связей в S_1-состоянии при сохранении общей плоскостности молекулы недостаточно.

Проведено моделирование торсионных и твист-вращений фенильных колец относительно одинарной и двойной связей виниленового фрагмента во флуоресцентной структуре *транс*-стильбена, при этом проанализировано их влияние на скорости фотофизических процессов. Для этого получены данные расчета для набора конформаций (углы с шагом 10°) как неких фотостационарных точек, через которые последовательно проходит возбужденная молекула при фотоизомеризации.

Расчетом показано, что торсионные вращения относительно центральной двойной связи приводят к батохромному сдвигу, смешанной природе системы электронно-возбужденных состояний и уменьшают скорость радиационного процесса на 2 порядка, при этом одновременно возрастает скорость безызлучательных фотопроцессов (в частности, внутренней конверсии). Твист-вращения относительно одинарной связи, наоборот, приводят к гипсохромному сдвигу системы электронных уровней и значительно увеличивают скорость интеркомбинационной конверсии.

Теоретическая оценка указывает на то, что для молекулы стильбена излучающими являются преимущественно плоские *транс*-формы либо структуры с углами до 10° (рис. 2б), для которых радиационный процесс со скоростью 10^9 с$^{-1}$ преобладает над остальными фотофизическими процессами. Вращение концевых фенильных фрагментов в возбужденной молекуле приводит к падению квантового выхода флуоресценции до 10^{-3} вследствие роста скорости интеркомбинационной конверсии до 10^{11} с$^{-1}$.

Из полученных данных следует, что увеличение скорости интеркомбинационной конверсии до 10^{11} с$^{-1}$ способствует эффективному заселению системы триплетных уровней и возможному протеканию изомеризации стильбена по триплетному механизму. Данный механизм может реализоваться в эксперименте при условии вязких растворителей, пониженных температур (при условиях, уменьшающих скорость изомеризации). Изменение внешних условий, облегчающих протекание фотоизомеризации в *транс*-стильбене (например, комнатные температуры), будет приводить к реализации синглетного механизма фотореакции. Исследования [18, 19] методом лазерного флэш-фотолиза в широком интервале температур и в растворителях различной вязкости свидетельствуют в пользу возможности заселения системы триплетных уровней и справедливости сделанных выводов.

Численно оценены скорости фотофизических процессов в короткоживущем "фантомном" синглетном S_1 ($^1p^*$) и триплетном T_1($^3p^*$) состояниях стильбена, что является одним из преимуществ использованных теоретических методик. Данное ортогональное переходное состояние (конфигурация с торсионным углом 90°) является ключевым звеном механизма фотоизомеризации стильбена, из которого происходит быстрый безызлучательный переход в основное состояние и дальнейшее превращение в *транс*- либо в *цис*-изомер.

Расчеты показывают, что по своей энергии "фантом-синглет" $^1p^*$ стильбена находится очень близко к основному состоянию, что обусловливает его быстрый безызлучательный распад путем внутренней конверсии со скоростью 6×10^{10} с$^{-1}$. Интеркомбинационная конверсия между состояниями одинаковой $\pi\pi^*$-природы $S_1(^1p^*) \to T_1(^3p^*)$ маловероятна. Данный факт, свидетельствует о том, что "фантом-триплет" стильбена $^3p^*$ может заселяться только посредством внутренней конверсии из высоколежащих триплетных состояний. Для "фантом-триплета" $^3p^*$ безызлучательный переход в основное состояние происходит со скоростью 10^9 с$^{-1}$.

В отличие от стильбена 4-стирилбифенил и 4-стирилтерфенил, а также 1,4-дистирилбензол (ДСБ) известны как хорошие люминофоры. Наличие дополнительных ароматических фрагментов приводит к значительному росту квантового выхода флуоресценции относительно *транс*-стильбена: в 8–14 раз для 4-стирилбифенила и 4-стирилтерфенила, а в случае ДСБ – в 13–15 раз (таблица).

Увеличение π-системы в случае 4-стирилбифенила и 4-стирилтерфенила за счет введения фенильных фрагментов приводит к батохромному сдвигу $S_0 \to S_1$ $\pi\pi^*$-перехода, а также росту его силы осциллятора в 1.5–2 раза. Данный переход формирует максимум длинноволновой полосы поглощения молекул и образован смещением электронной плотности к двойной связи от бифенильного и терфенильного хромофоров в структуре соединений. Таким образом, роль введенных ароматических фрагментов при $S_0 \to S_1$-переходе такова, что они являются донорами дополнительной электронной плотности. При этом $S_{1\pi\pi^*}$-состояния становятся более делокализованными по всей молекулярной структуре благодаря вкладам однократно возбужденных конфигураций с участием фенильных заместителей.

Аналогично при формировании волновой функции S_1-состояния ДСБ увеличивается вес однократно возбужденных конфигураций, делокализованных по всей структуре молекулы, что обусловливает значительный рост интенсивности $S_0 \to S_1$ $\pi\pi^*$-перехода (в 2 раза относительно *транс*-стильбена). Данный переход образован смещением электронной плотности к двойным связям, при этом основным донором электронной плотности является центральное бензольное кольцо.

Присутствие в пара-положении фенильных заместителей либо дополнительных стириловых групп сказывается как на перераспределении электронной плотности при $S_0 \to S_1$-переходе, так и на геометрии флуоресцентного S_1-состояния рассматриваемых молекул. Относительно *транс*-стильбена изменения длин связей виниленового фрагмента (–CH=CH–), играющего важную роль в реакции фотоизомеризации, уменьшилось в среднем на 20–40%.

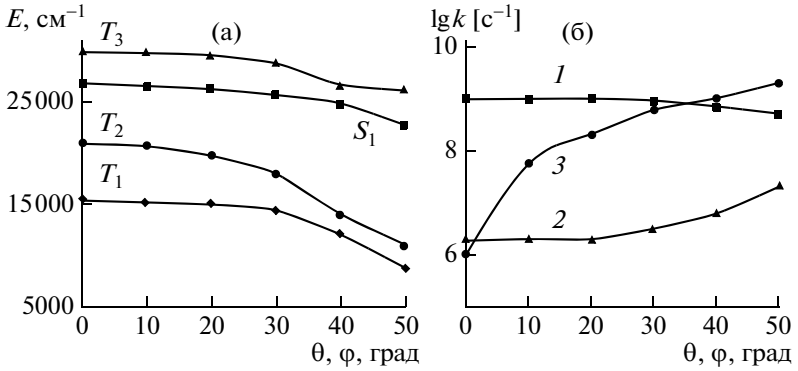

Рис. 3. Зависимость энергии электронно-возбужденных состояний (а) и констант скоростей фотофизических процессов (б) от твист- и торсионного углов в S_1-состоянии 1,4-дистирилбензола: *1* – радиационная константа (■), *2* – константа внутренней конверсии (▲), *3* – константа интеркомбинационной конверсии (●).

Из численной оценки констант скоростей следует, что фенильное замещение стильбена слабо повлияло на скорости фотофизических процессов в молекулах. *Транс*-изомеры 4-стирилбифенила и 4-стирилтерфенила являются хорошо излучающими соединениями (теоретическое значение $\gamma_{фл} = 0.9$), скорость интеркомбинационной конверсии ($k_{isc} = 10^6$ с$^{-1}$) в данных молекулах мала в сравнении с радиационным процессом ($k_r = 10^9$ с$^{-1}$). Для плоских *транс*-изомеров 1,4-дистирилбензола также преобладающим среди всех фотофизических процессов является радиационный ($\gamma_{фл} = 0.99$), при этом скорость интеркомбинационной конверсии уменьшается до 10^5 с$^{-1}$. Увеличение ароматической π-системы *транс*-стильбена оказывает наибольшее влияние на скорость первичной фотоизомеризации, которая является основной причиной низкого квантового выхода флуоресценции данной молекулы.

Динамика распада возбужденного S_1-состояния *транс*-изомеров 1,4-дистирилбензола исследована методами фемтосекундной спектроскопии в работах [20, 21]. На основе полученных экспериментальных данных в гексане при комнатной температуре авторы пришли к выводу о возможном существовании помимо равновесного флуоресцентного S_1-состояния *транс*-изомера ДСБ отличного промежуточного “X-состояния”. Авторы полагают, что этому возбужденному состоянию соответствует набор неплоских ротамеров 1,4-дистирилбензола [21]. Высокие квантовые выходы флуоресценции 1,4-дистирилбензола свидетельствуют о том, что распад флуоресцентного S_1-состояния протекает медленнее относительно *транс*-стильбена, а для протекания фотоизомеризации требуется преодоление вращательного барьера $E > 42$ кДж/моль (~10 Ккал/моль) [20].

В полученных нами зависимостях (рис. 3) от твист и торсионных вращений фрагментов 1,4-дистирилбензола энергетический барьер в S_1-состоянии, определенный авторами [20], отсутствует. Поскольку расчет проведен для изолированной молекулы ДСБ, его существование, вероятно, следует связывать в наибольшей степени с влиянием условий эксперимента и характеристиками среды (вязкость растворителя, температура), что нами не учитывалось при расчете.

Торсионные и твист вращения в возбужденной молекуле ДСБ слабо влияют на скорость радиационного процесса. Численная оценка констант скоростей фотофизических процессов в зависимости от углов вращения указывает на то, что в S_1-состоянии для 1,4-дистирилбензола может существовать набор излучающих конфигураций с вариацией углов в диапазоне 0°–35°, для которых радиационная константа преобладает над остальными фотофизическими процессами (рис. 3б). При этом значения энергии S_1-состояния для таких структур очень близки. Из чего следует, что спектр флуоресценции ДСБ может являться суперпозицией индивидуальных спектров различных излучающих конфигураций с близкой энергией S_1-состояния. Возможно, в упомянутом ранее эксперименте [21] обнаруженное методом фемтосекундной спектроскопии “X-состояние” может соответствовать одной из таких неплоских структур.

ВЫВОДЫ

Проведена численная оценка констант скоростей фотофизических процессов для ряда молекул со стириловой группой, которая углубляет знание о процессах дезактивации энергии возбуждения, в частности:

1) для *транс*-стильбена в S_1-состоянии при увеличении углов поворота относительно двойной и одинарной связей виниленового фрагмента (–CH=CH–) скорость интеркомбинационной

конверсии увеличивается до 10^{11} c^{-1}. Вследствие этого возможно эффективное заселение системы триплетных уровней и протекание фотоизомеризации *транс*-стильбена по триплетному механизму. Реализация данного механизма должна зависеть от условий эксперимента (температура, вязкость растворителя и др.),

2) численно оценены скорости фотофизических процессов в короткоживущем "фантомном" состоянии стильбена. Их знание объясняют причины быстрого безызлучательного распада данного состояния, обусловленного внутренней конверсией (6×10^{10} c^{-1}),

3) увеличение ароматической π-системы молекул со стириловой группой слабо влияет на скорости основных фотофизических процессов, при этом оказывает наибольшее влияние на скорость первичной фотоизомеризации, которая является основной причиной низкого квантового выхода флуоресценции *транс*-стильбена.

4) расчетом показано, что в ряду молекул со стириловой группой значительное увеличение квантового выхода флуоресценции (для 4-стирилбифенила и 4-стирилтерфенила в 8–14 раз, для ДСБ в 13–15 раз относительно *транс*-стильбена) связано с делокализацией S_1-состояния по всей молекулярной структуре, участием заместителей в перераспределении электронной плотности при $S_0 \rightarrow S_1$-переходе и с уменьшением изменений длин связей виниленового фрагмента в S_1-состоянии.

Работа выполнена с помощью гранта президента РФ на поддержку ведущей научной школы № НШ-512.2012.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Papper V., Likhtenshtein G.I.* // J. Photochem. Photobiol. 2001. V. 140. P. 39.
2. *Likhtenshtein G.I.* Stilbenes. Application in Chemistry, life Sciences and Material Science. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA, 2010. 438 p.
3. *Wang Sh.-L., Lin J.-M.* // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 444. P. 71.
4. *Mohr G.J., Spichiger-Keller U.E.* // Analytica Chimica Acta. 1997. V. 351. P. 189.
5. *Будыка М.Ф.* // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. С. 154.
6. *Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М.* // Известия РАН. Сер. Хим. 2008. № 12. С. 1.
7. *Будыка М.Ф.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 6. С. 477.
8. *Разумов В.Ф., Алфимов М.В.* // Журн. научн. и прикл. фотографии. 2003. Т. 48. № 6. С. 28.
9. *Waldeck D.H.* // Chem.Rev. 1991. V. 91. P. 415.
10. *Артюхов В.Я., Копылова Т.Н., Самсонова Л.Г., Селиванов Н.И., Плотников В.Г., Сажников В.А., Хлебунов А.А., Майер Г.В., Алфимов М.В.* // Изв. вузов. Физика. 2008. Т. 51. № 10. С. 93.
11. *Plotnikov V. G.* // Int. J. Quant. Chem. 1979. V. 16. № 3. P. 527.
12. *Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К., Копылова Т.Н., Кузнецова Р.Т., Риб Н.Р., Соколова И.В.* Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука, 1997. 231 с.
13. *Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н., Светличная Н.Н., Андриенко О.С.* // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 4. С. 311.
14. *Долгова О.В., Соколова И.В., Васильева Н.Ю., Светличная Н.Н.* // Сб. трудов Междунар. симпозиума "Физика и химия процессов, ориентированных на создание новых наукоемких технологий, материалов и оборудования". Черноголовка, 2007. С. 64.
15. *Светличная Н.Н., Светличный В.А., Вайтулевич Е.А., Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н.* // Опт. атмосф. и океана. 2004. Т. 17. № 2–3. С. 210.
16. *Timchenko O.V., Sokolova I.V., Zhavoronko A.M.* // Proceed. of The 9th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Laser Technologies. Tomsk, 2008. P. 142.
17. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. 616 с.
18. *Görner H., Schulte-Frohlinde D.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 24. P. 3107.
19. *Herkstroeterlb W.G., McClure D.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 4522.
20. *Hsu F.-C., Lin Sh.H., Wang J.-K.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 411. P. 103.
21. *Hsu F.-C., Hayashi M., Wang H.-W., Lin Sh.-H., Wang J.-K.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 4111. P. 759.