

В.А. Помогаев, В.Я. Артюхов

Изучение механизма переноса энергии в молекулярных комплексах

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при ТГУ, г. Томск

Поступила в редакцию 8.10.2001 г.

Для установления путей дезактивации возбуждения и возможного переноса энергии проведены расчеты спектральных и фотофизических характеристик комплексов бензофенон-9,10-замещенные антрацена и 9,10-замещенные антрацена с нафталином в рамках стандартного квантово-химического подхода. Межмолекулярный $T \rightarrow S$ -перенос энергии в этих системах происходит только в комплексах «столкновение» на ван-дер-ваальсовых расстояниях между молекулами. В комплексах нафталин-замещенные антрацены прямой $S \rightarrow T$ -перенос энергии сильно уступает внутримолекулярному процессу. Матричные элементы одноэлектронного спин-орбитального оператора рассчитывались в многоцентровом приближении.

Введение

Исследованию проблемы переноса энергии электронного возбуждения (ПЭЭВ) и изучению механизмов ПЭЭВ посвящено много теоретических и экспериментальных работ [1]. Большой интерес в фотонике молекул представляет ПЭЭВ между молекулами, находящимися на малых расстояниях друг от друга (комплекс столкновения). При сильном сближении молекул происходит перекрывание электронных оболочек молекул и образование общих молекулярных орбиталей, что может способствовать усилению спин-орбитальной связи и росту интенсивности $S \leftrightarrow T$ ПЭЭВ.

Для изучения фотофизических процессов, происходящих в комплексах столкновения, были рассмотрены следующие бимолекулярные системы: бензофенон/антрацен (Б/А), бензофенон/9,10-дихлороантрацен (Б/ДХА), бензофенон/9,10-дибромоантрацен (Б/ДБА) и антрацен/нафталин (А/Н), 9,10-дихлороантрацен/нафталин (ДХА/Н), 9,10-дибромоантрацен/нафталин (ДБА/Н). Интерес к этим комплексам вызван работами [2–6], в которых предполагался $S \leftrightarrow T$ ПЭЭВ. Свойства каждой из молекул, составляющих рассматриваемые системы, хорошо изучены, а результаты взаимодействия между ними описаны в этих работах.

$T \rightarrow S$ -перенос энергии был установлен по хемилюминесценции комплексов окисленных углеводов с 9,10-замещенными антраценами [2–4]. В ходе химической реакции образуются продукты окисления в возбужденных электронных состояниях. Например, в процессе окисления дифенилметана в растворе бензола появляются возбужденные в триплетное состояние молекулы бензофенона, что регистрировалось по его слабой фосфоресценции. В экспериментальных измерениях было зарегистрировано увеличение интенсивности хемилюминесценции за счет флуоресценции замещенных антраценов, добавленных в раство-

ры. Это следовало из того факта, что усиление хемилюминесценции сопровождалось появлением полосы, соответствующей полосе флуоресценции акцептора. Возбуждение антраценов становится возможным, по мнению авторов, благодаря безызлучательному ПЭЭВ от триплетного уровня бензофенона на S_1 -состояние антраценов.

$S \rightarrow T$ -перенос энергии был принят для объяснения тушения флуоресценции в комплексах 9,10-замещенных антраценов с нафталином [6]. После подробного изучения времен жизни флуоресцентного состояния производных антрацена авторы пришли к заключению, что тушение флуоресценции при добавлении нафталина вызвано безызлучательным $S \rightarrow T$ ПЭЭВ, поскольку синглетные уровни акцепторов по энергии расположены выше, а триплетные ниже синглетных уровней донора.

В обоих случаях, для объяснения наблюдаемых процессов, авторами предложен обменно-резонансный механизм ПЭЭВ согласно теории Ферстера–Декстера. Нами для исследования особенностей фотопроцессов в упомянутых выше системах применен квантово-химический подход, описанный в [7].

Модели и методы расчета

Весьма эффективным методом исследования молекулярных комплексов является модель «супермолекула», в которой многокомпонентная молекулярная система рассматривается как единая супермолекула без разделения на отдельные фрагменты. При таком подходе ПЭЭВ интерпретируется как следствие внутрисистемных фотофизических процессов. При этом имеется возможность определить вклад молекул Д и А в формирование спектрально-люминесцентных характеристик комплекса. Модель также позволяет в определенной степени разделить межмолекулярные и внутримолекулярные фотопроцессы на основе оценки

вклада компонент системы в формирование одноэлектронных молекулярных орбиталей и волновых функций электронных состояний.

При моделировании химически несвязанной бicomпонентной системы весьма актуальным является вопрос выбора взаимного расположения молекул (конформации системы). Поскольку перенос энергии происходит в столкновительных комплексах, то относительное расположение молекул в комплексе имеет произвольный характер. Поэтому нами было проведено исследование спектрально-люминесцентных свойств нескольких типов жестко фиксированных, статичных молекулярных комплексов. Для каждого типа комплекса устанавливались пути дезактивации возбуждения. Такой подход дает некоторое представление о динамической картине возможного ПЭЭВ с донора на акцептор в условиях постоянного движения молекул. Минимальное (контактное) расстояние между взаимодействующими молекулами определялось ван-дер-ваальсовскими сферами ближайших друг к другу атомов, принадлежащих различным молекулам [8]. Так, минимальное расстояние кислорода с углеродом составляет 2,9 Å, с хлором 3,0, с бромом 3,1 и с водородом 2,5 Å. Контактное расстояние между ближайшими углеродами 3,3 Å, углеродом и хлором 3,5, углеродом и бромом 3,6 и водородом с этими элементами менее 3 Å.

Квантово-химический расчет рассматриваемых систем проводился в рамках метода ЧПДП со спектроскопической параметризацией [7]. Расчеты энергетических уровней и констант скоростей фотофизических процессов апробированы на ряде молекул и дали хорошее согласие с экспериментальными данными. Ранее этот подход был применен нами к исследованию межмолекулярных фотопроцессов в системах второго типа [9]. Была исследована конформация «сэндвич» и было показано, что в такой конформации межмолекулярные $S \rightarrow T$ -процессы не могут конкурировать с

внутримолекулярными процессами деградации S_1 -состояния донора. В то же время использование «стандартной» системы параметров метода расчета не позволяло корректно рассчитать квантовый выход флуоресценции молекул антрацена и его замещенных форм (при хорошей общей согласованности с экспериментальными данными по оптически наблюдаемым электронным состояниям). В данной статье нами проведена корректировка некоторых параметров. При этом несколько изменилась схема энергетических уровней (изменения в схеме рассмотрены ниже), что дало возможность правильно оценить квантовый выход флуоресценции А, ДХА и ДБА как γ_{fl} , равное 27, 33 и 3% соответственно. Рассчитанные значения хорошо согласуются с данными, приведенными в [4].

Исходя из того, что в исследуемых системах предполагается $S \leftrightarrow T$ ПЭЭВ, весьма актуальной является проблема вычисления константы скорости интеркомбинационной конверсии (k_{ST}). Учитывая, что геометрическая структура бимолекулярных систем имеет сложный характер для вычисления матричных элементов одноэлектронного оператора спин-орбитального взаимодействия, применялась программа расчета матричных элементов в многоцентровом приближении [10, 11], которая позволяет проводить такой расчет для систем с произвольной геометрией.

Результаты расчетов и их обсуждение

Системы бензофенон/антрацен

В результате проведенного квантово-химического расчета была установлена схема электронных энергетических уровней и фотофизических процессов в комплексах Б/А, Б/ДХА и Б/ДБА (рис. 1). Нумерация электронных состояний сплошная для всего комплекса; в скобках отмечается отношение уровня к отдельной молекуле: а – антрацен или его замещенные

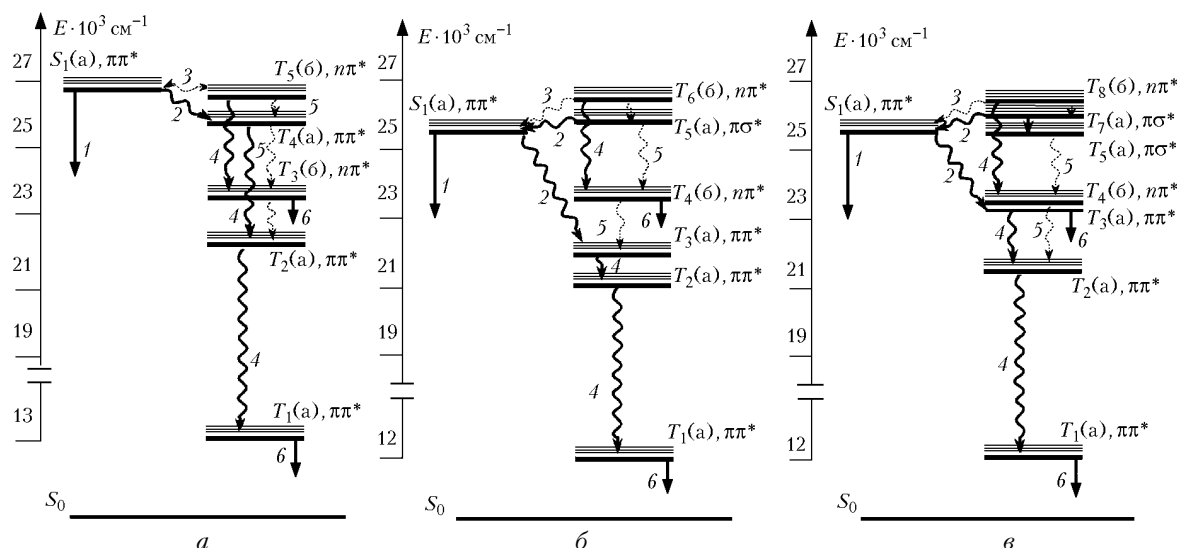
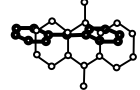
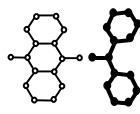
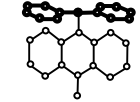


Рис. 1. Схемы электронных состояний и фотофизических процессов в молекулярных комплексах бензофенон/антрацен (а); бензофенон/9,10-дихлорантрацен (б); бензофенон/9,10-дибромантрацен (в): 1 – флуоресценция; 2 – интеркомбинационная конверсия; 3 – синглет-триплетный перенос энергии; 4 – внутренняя конверсия; 5 – триплет-триплетный перенос энергии; 6 – фосфоресценция. Тонкими линиями показаны процессы, возникающие в комплексе столкновения, а жирными – постоянные процессы. Процессы колебательной релаксации не отражены на схеме

Таблица 1

Константы скоростей процессов в бензофенон/9,10-замещенных антраценах									
Комплексы	Б/А			Б/ДХА			Б/ДБА		
Процессы	$k_{T_3 \rightarrow T_3}$	$k_{S_1 \leftrightarrow T_3}$	$\gamma_{tr}, \%$	$k_{T_6 \rightarrow T_4}$	$k_{T_6 \rightarrow S_1}$	$\gamma_{tr}, \%$	$k_{T_8 \rightarrow T_4}$	$k_{T_4 \rightarrow S_1}$	$\gamma_{tr}, \%$
Конформации									
	$1,0 \cdot 10^{10}$	$7,3 \cdot 10^8$	7	$6,1 \cdot 10^9$	$9,9 \cdot 10^8$	14	$7,2 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^9$	15
	$1,0 \cdot 10^{10}$	$3,9 \cdot 10^9$	28	$2,8 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^9$	5	$2,1 \cdot 10^{10}$	$1,1 \cdot 10^9$	5
	$2,0 \cdot 10^{10}$	$7,1 \cdot 10^9$	26	$2,2 \cdot 10^{10}$	$3,2 \cdot 10^9$	13	$1,8 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^9$	12
5 Å	$2,3 \cdot 10^{10}$	$8,8 \cdot 10^8$	4	$2,2 \cdot 10^{10}$	$4,2 \cdot 10^8$	2	$2,0 \cdot 10^{10}$	$5,6 \cdot 10^8$	3
20 Å	$2,3 \cdot 10^{10}$	0	0	$2,1 \cdot 10^{10}$	$5,9 \cdot 10^4$	0	$2,3 \cdot 10^{10}$	$5,9 \cdot 10^4$	0

формы, б – бензофенон, н – нафталин; после запятой указана природа данного состояния. Значения констант скоростей фотофизических процессов, влияющих на ПЭЭВ, и эффективность переноса $\gamma_{tr} = k_{TS} / (k_{TS} + k_{TT})$ для различных конформаций комплекса и расстояний между молекулами приведены в табл. 1.

В [4] отмечалось, что в комплексе Б/А возбужденное триплетное состояние бензофенона лежит ниже S_1 -состояния антрацена и заселение последнего путем $T \rightarrow S$ ПЭЭВ возможно только с некоторого колебательного подуровня, а эффективность этого процесса зависит от температуры. Для двух других комплексов $T \rightarrow S$ ПЭЭВ экзотермичен, поскольку возбужденные бензофеноновые триплеты находятся выше S_1 -состояний замещенных антраценов.

Из рис. 1,а видно, что действительно второй триплетный уровень бензофенона $T_3(б)$ лежит ниже $S_1(а)$, а эффективность ПЭЭВ для комплекса Б/А можно оценить только по максимальному значению (в табл. 1 для этого соединения приведены эффективности для случая переноса энергии с нулевого колебательного подуровня).

Из расчета электронных уровней комплексов Б/ДХА и Б/ДБА видно (рис. 1,б,в), что состояние $T_4(б)$ в обоих случаях лежит ниже $S_1(а)$. Этот результат также согласуется с данными [5]. Эффективность ПЭЭВ зависит не от температуры, а от взаимного расположения молекул и расстояния между ними (см. табл. 1). Это можно установить по изменению k_{ST} , которая отвечает за ПЭЭВ. Уже на расстоянии 5 Å эффективность переноса сильно падает, а при 20 Å ПЭЭВ полностью отсутствует. $T \rightarrow T$ ПЭЭВ также имеет место в комплексах столкновения. Учет этого процесса приводит либо к некоторому понижению интенсивности флуоресценции [рис. 1,а – $T_5(б) \rightarrow T_4(а)$, рис. 1,б – $T_6(б) \rightarrow T_5(а)$, рис. 1,в – $T_8(б) \rightarrow T_7(а)$], либо к интеркомбинационной конверсии [рис. 1,б – $T_5(а) \rightarrow S_1(а)$, рис. 1,в – $T_7(а) \rightarrow S_1(а)$], в результате которой замещенные антрацены оказываются во флуоресцентном состоянии.

Из рис. 1 видно, что в возбужденных в S_1 -состояние антраценах дальнейшая деградация энергии происходит по обычным для этих молекул каналам, где преобладают внутримолекулярные процессы излучения и интеркомбинационной конверсии на ближайший к возбужденному состоянию триплетный уровень (процессы 1 и 2). Высокий квантовый выход флуоресценции для антрацена и его замещенных форм дает основание, учитывая возможность $T \rightarrow S$ -переноса, говорить об увеличении эффективности люминесценции. Из вышеприведенных рассуждений видно, что действительно в комплексах столкновения имеет место разгорание хемиллюминесценции. Только для системы бензофенон/антрацен этот процесс затруднен эндотермичностью $T \rightarrow S$ -переноса и осложнен наличием $T \rightarrow T$ -переносов энергии, а при низких температурах он вообще маловероятен.

Системы антрацен/нафталин

Как указывалось выше, комплексы 9,10-замещенных антраценов с нафталином ранее уже исследовались нами [9]. Применение скорректированных параметров изменило (понижило) положение триплетного состояния (в антрацене – T_3), имеющее хорошую спин-орбитальную связь с S_1 -состоянием. При этом канал $S_1 \rightarrow T_3$ -конверсии становится основным каналом тушения флуоресценции изолированной молекулы антрацена (в соответствии с известным правилом Ермолаева–Свешниковой).

Из результатов, приведенных на рис. 2 и в табл. 2, 3, видно, что наличие уровня $T_4(а)$, лежащего ниже флуоресцентного состояния, позволяет не только реально оценить квантовый выход флуоресценции антрацена, но и по его изменению исследовать тушение флуоресценции в комплексах.

На изменение эффективности флуоресценции в комплексе ДХА/Н (рис. 2,б) также повлияло повышение $T_5(\pi\sigma^*)$ -уровня, для которого ранее в [9]

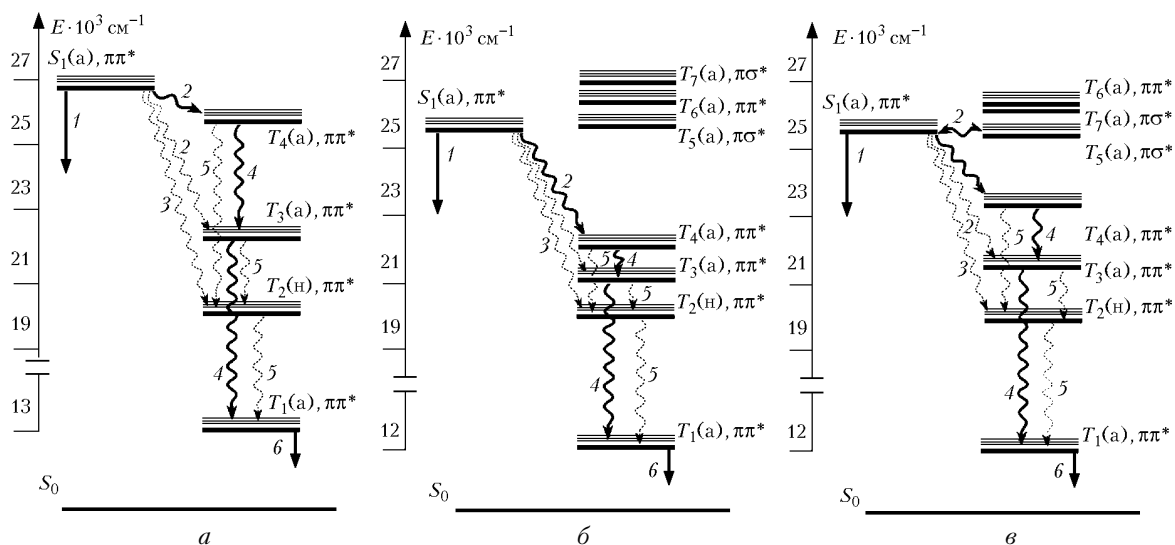


Рис. 2. Схемы электронных состояний и фотофизических процессов в молекулярных комплексах антрацен/нафталин (*a*); 9,10-дихлорантрацен/нафталин (*б*); 9,10-дибромантрацен/нафталин (*в*): 1 – флуоресценция; 2 – интеркомбинационная конверсия; 3 – синглет-триплетный перенос энергии; 4 – внутренние конверсии; 5 – триплет-триплетный перенос энергии; 6 – фосфоресценция. Тонкими линиями показаны процессы, возникающие в комплексе столкновения, а жирными – постоянные процессы. Процессы колебательной релаксации не отражены на схеме

Таблица 2

Константы скоростей процессов в 9,10-замещенных антраценах с нафталином										
Комплексы Процессы Конформации	А/Н					ДХА/Н				
	k_r	$k_{S_1 \rightarrow T_4}$	$k_{T_3 \rightarrow T_2}$	$k_{T_3 \rightarrow T_1}$	$\gamma_{fl}, \%$	k_r	$k_{S_1 \rightarrow T_4}$	$k_{T_3 \rightarrow T_2}$	$k_{T_3 \rightarrow T_1}$	$\gamma_{fl}, \%$
	$8,3 \cdot 10^7$	$5,7 \cdot 10^8$	$7,1 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^8$	10	$8,8 \cdot 10^7$	$6,7 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^8$	12
	$6,1 \cdot 10^7$	$9,7 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^8$	6	$7,7 \cdot 10^7$	$4,6 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^8$	14
	$6,8 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^8$	$5,3 \cdot 10^8$	$9,5 \cdot 10^7$	13	$8,4 \cdot 10^7$	$4,0 \cdot 10^8$	$3,1 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^8$	14
	$1,3 \cdot 10^8$	$3,3 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^8$	28	$1,4 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^8$	35
5 Å	$1,1 \cdot 10^8$	$4,2 \cdot 10^8$	$7,5 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^8$	21	$1,1 \cdot 10^8$	$3,4 \cdot 10^8$	$8,3 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^8$	25
20 Å	$1,3 \cdot 10^8$	$3,5 \cdot 10^8$	0	$1,2 \cdot 10^8$	27	$1,4 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^8$	0	$1,5 \cdot 10^8$	33

Таблица 3

Константы скоростей процессов в комплексе ДБА/Н										
Процессы Конформации	k_r	$k_{S_1 \rightarrow T_4}$	$k_{S_1 \leftrightarrow T_5}$	$k_{S_1 \rightarrow T_2}$	$k_{T_4 \rightarrow T_3}$	$k_{T_4 \rightarrow T_2}$	$k_{T_3 \rightarrow T_2}$	$k_{T_3 \rightarrow T_1}$	$k_{T_2 \rightarrow T_1}$	$\gamma_{fl}, \%$
		$8,2 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^9$	$3,6 \cdot 10^{10}$	$3,1 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^6$
	$8,0 \cdot 10^7$	$7,0 \cdot 10^8$	$6,1 \cdot 10^9$	$7,6 \cdot 10^5$	$6,7 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^8$	$3,7 \cdot 10^6$	1
	$8,7 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^{10}$	$2,2 \cdot 10^7$	$6,4 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^8$	$7,9 \cdot 10^5$	0,1
	$1,3 \cdot 10^8$	$3,5 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^{11}$	$2,7 \cdot 10^6$	$7,2 \cdot 10^9$	2,4	$3,1 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^8$	$5,9 \cdot 10^3$	0
5 Å	$1,1 \cdot 10^8$	$5,1 \cdot 10^8$	$5,8 \cdot 10^9$	$2,8 \cdot 10^3$	$6,7 \cdot 10^9$	2,4	$6,3 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^8$	2,3	2
20 Å	$1,3 \cdot 10^8$	$4,2 \cdot 10^8$	$4,4 \cdot 10^9$	0	$6,8 \cdot 10^9$	0	0	$1,3 \cdot 10^8$	0	3

отмечалась очень сильная спин-орбитальная связь с S_1 -состоянием. В комплексе ДБА/Н (рис. 2, в), наоборот, уровень $T_5(\pi\sigma^*)$ понизился и появился дополнительный канал $S_1 \rightarrow T_5$ -конверсии, с чем и связано сильное понижение эффективности флуоресценции в этой системе (см. табл. 3).

Анализ расчетов констант скоростей фотофизических процессов и квантовых выходов флуоресценции для различных конформаций комплексов показал (см. табл. 2, 3), что тушение флуоресценции происходит не только за счет роста величины k_{ST} при сближении молекул, но и за счет уменьшения константы скорости радиационного распада $k_r(S_1)$.

ПЭЭВ происходит в основном по каналу $T_3(a) \rightarrow T_2(n)$ на минимальных контактных расстояниях после переходов $S_1 \rightarrow T_4(a)$ и $T_4(a) \rightarrow T_3(a)$. Прямой $S_1(a) \rightarrow T_2(n)$ -перенос малоэффективен даже на контактных расстояниях, что отображено только в табл. 3 и позволяет сделать вывод, что тушение флуоресценции не зависит от ПЭЭВ. На это указывает и тот факт, что на расстоянии 5 Å между молекулами вероятность всех рассмотренных ПЭЭВ очень мала, в то время как тушение флуоресценции происходит.

На контактных расстояниях возможна конкуренция между $T_3(a) \rightarrow T_2(n)$ и $T_3(a) \rightarrow T_1(a)$ -процессами, что может приводить к появлению нафталинов, возбужденных в триплетном состоянии (см. табл. 3). Аналогичная вероятность существует и в других рассматриваемых системах. На расстоянии 20 Å между собой молекулы не имеют заметного обменно-резонансного взаимодействия и рассматриваются как изолированные.

Заключение

Таким образом, в результате квантово-химических исследований фотопроцессов в выбранных системах установлено:

- в системах бензофенон/антрацена усиление хемилуминесценции действительно происходит за счет $T \rightarrow S$ ПЭЭВ;
- в комплексах антрацена/нафталин уменьшение эффективности флуоресценции происходит за счет уменьшения k_r и роста спин-орбитального взаимодействия внутри антрацена в присутствии нафталина;
- на контактном расстоянии между взаимодействующими молекулами прямой $S \rightarrow T$ -перенос маловероятен;

V.A. Pomogaev, V.Ya. Artukhov. Mechanism of energy transfer in molecular complexes.

To study possible ways of energy transfer, the calculation of the spectral and luminescence characteristics of complexes benzophenone/9,10-substituted anthracenes and 9,10-substituted anthracenes/naphthalene were carried out within the framework of the standard quantum-chemical approach. Intermolecular $T \rightarrow S$ energy transfer in these systems occurs only in collision complexes at van der Waals distance between molecules. Direct $S \rightarrow T$ energy transfer strongly yield in relation to intramolecular process in substituted anthracenes/naphthalene complexes. The calculations of matrix elements of one-electron spin-orbit operator were carried out in multicentre approximation.

– возникновение триплетных нафталинов возможно за счет $T \rightarrow T$ ПЭЭВ.

Отметим в заключение, что различия в относительном расположении молекул и расстояний между ними для всех рассмотренных систем влияют на изменение положения энергетических уровней, но это не отражается на общей картине дезактивации возбуждения в бимолекулярных контактных комплексах. На расстояниях более 5 Å молекулы взаимодействуют слабо и их можно рассматривать как изолированные.

1. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 311 с.
2. Васильев Р.Ф., Вычутинский А.А., Черкасов А.С. Хемилуминесценция, активированная производными антрацена // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. № 4. С. 124–127.
3. Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Федорова Г.Ф. Выходы возбуждения кетонов и их дальнейшие реакции при ХЛ органических веществ в растворах // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1968. Т. 32. № 8. С. 1325–1331.
4. Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Трофимов А.Ф. О роли электронных донорно-акцепторных взаимодействий и вибранных состояний в механизме триплет-синглетного переноса энергии // Ж. физ. хим. 1994. Т. 13. № 11. С. 8–15.
5. Ермолаев В.Л. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения при обменно-резонансных взаимодействиях // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1968. Т. 32. № 8. С. 1287–1293.
6. Ермолаев В.Л., Свешников Е.Б. Синглет-триплетный перенос энергии в жидких растворах // Оптика и спектроскопия. 1970. Т. 28. № 3. С. 601–603.
7. 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. 232 с.
8. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. О сокращении межмолекулярных контактов атомов в кристаллах // Ж. структур. хим. 1976. Т. 17. № 6. С. 994–998.
9. Помогаев В.А., Артюхов В.Я. Спин-орбитальное взаимодействие в молекулярных комплексах нафталина с производными антрацена // Ж. прикл. спектроскопии. 2001. Т. 68. № 2. С. 192–197.
10. Артюхов В.Я., Помогаев В.А. Трехцентровые интегралы одноэлектронного оператора спин-орбитального взаимодействия // Изв. вузов. Физ. 2000. Т. 43. № 7. С. 68–78.
11. Помогаев В.А., Артюхов В.Я. Спин-орбитальное взаимодействие и спектрально-люминесцентные свойства многоатомных молекул. II. Трехцентровые интегралы одноэлектронного оператора спин-орбитального взаимодействия в *sp*-базисе // Изв. вузов. Физ. Томск, 2000. Деп. в ВИНТИ 12.01.00. № 13-V00. 104 с.