

Д. А. Носова, М. А. Кушаева, Е. П. Зароченцева, С. О. Высоцкая, Н. А. Клемешева, А. А. Цыганенко

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛОВ ТРИПТИЦЕНА

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Исследованы спектральные характеристики поликристаллов триптицена с примесью триазола и дифенила. В системе триптицен–дифенил наблюдалась сенсibilizированная люминесценция, т. е. такая, когда возбуждение матрицы (триптицена) приводит к люминесценции акцептора энергии — примеси. Для данной системы положения максимумов спектра люминесценции донора энергии и спектра возбуждения акцептора энергии отличаются на 10 нм, в то время как в системе триптицен–триазол, где сенсibilizированная люминесценция не была зарегистрирована, данная разница составляет 75 нм. Таким образом, передача энергии электронного возбуждения эффективно проявляется в системе с бóльшим перекрытием спектра излучения молекулы донора со спектром поглощения молекулы акцептора. ИК-спектрометрические исследования плёнок триптицена, напылённых при 77 К, обнаруживают изменение структуры при повышении температуры, что указывает на возможное влияние перекристаллизации примесных образцов в процессе приготовления на спектры люминесценции. Библиогр. 12 назв. Ил. 7. Табл. 1.

Ключевые слова: сенсibilizированная люминесценция, перенос энергии, триптицен, примесные поликристаллы.

*D. A. Nosova, M. A. Kushaeva, E. P. Zarochentseva, S. O. Vysotskaya,
N. A. Klemesheva, A. A. Tsyganenko*

LUMINESCENT AND UR-SPECTRAL STUDIES OF DOPED POLYCRYSTALLINE TRIPTYCENE

St. Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

The luminescent and excitation spectra of polycrystalline triptycene doped by diphenyl and triazole have been studied. In triptycene–diphenyl systems sensitized luminescence was observed when the excitation of the matrix (triptycene) led to luminescence of the energy acceptor — the dopant. For the latter system the maximum luminescence of the donor and that of the excitation band of the energy acceptor differ by 10 nm, unlike the triptycene–triazole system where differences amount to 75 nm and the sensitized luminescence was not detected. This result is consistent with the notion that effective electronic excitation energy transfer occurs in systems with the greatest overlap of the emission spectrum of energy donor with the excitation spectrum of the acceptor. The IR study of triptycene films deposited at 77 K reveals irreversible structural changes upon raising the temperature indicating a possible effect of recrystallization on the luminescence spectra. Refs 12. Figs 7. Tables 1.

Keywords: sensitized luminescence, energy transfer, triptycene, doped polycrystals.

Введение. Сенсibilizированная люминесценция (СЛ) в примесных органических поликристаллах может быть обусловлена переносом энергии как от матрицы к примеси, так и наоборот [1–5].

При рассмотрении возможности сенсibilizированной люминесценции, необходимо в первую очередь оценить $\Delta E(S_1 - S_0)$ для исследуемых молекул. Обычно это делается

по пересечению нормированных спектров флуоресценции и поглощения или приближённо по коротковолновому краю полосы люминесценции. Очевидно, что обязательным условием осуществления синглет-синглетного переноса энергии является выполнение соотношения:

$$\Delta E(S_1 - S_0)_{\text{донор}} \geq \Delta E(S_1 - S_0)_{\text{акцептор}}. \quad (1)$$

Более того, перенос энергии между люминесцирующими органическими молекулами, как правило, наблюдается, когда спектр излучения (флуоресценции) молекулы донора перекрывается со спектром поглощения молекулы акцептора и тем самым выполняются условия для резонансной передачи энергии [6]. Согласно теории Фёрстера и Декстера вероятность переноса энергии между донором и акцептором пропорциональна интегралу перекрывания спектров люминесценции донора и поглощения акцептора [7].

Однако следует отметить, что для возникновения сенсibilизированной люминесценции, соотношения энергетических уровней, также как и упомянутого перекрывания спектров люминесценции донора и поглощения акцептора, может оказаться недостаточно. Существует большое количество факторов, способствующих, или наоборот мешающих этому явлению.

Так, авторы [8] полагают, что перекрывание спектра люминесценции матрицы (донора) со спектром поглощения примесных молекул не может быть доминирующим фактором в передаче энергии. Условия, при которых можно ожидать возникновения сенсibilизированной люминесценции, не являются до конца выясненными.

На вероятность переноса энергии в большой степени может влиять характер вхождения примесной молекулы в решётку матрицы, её ориентация, деформация молекулы и её окружения и другие структурные факторы [9–11]. Сам процесс приготовления примесных кристаллов также может влиять на перенос энергии, так как при плавлении и последующем затвердевании матрицы возможна её перекристаллизация.

Деформация молекул и влияние окружения изменяют не только их фотофизические свойства, но и реакционную способность. Поэтому изучение примесных молекулярных кристаллов может иметь большое значение для изучения фотокатализа в гетерогенных системах и на границе раздела фаз.

Для исследования возможности возникновения СЛ в примесных кристаллах в качестве матрицы нами был выбран триптицен, в УФ-спектрах которого характеристическими являются коротковолновые полосы поглощения при 263, 271 и 278 нм [12], что позволяет рассматривать его как потенциального донора энергии. В качестве примесей использовались дифенил и триазол.

Экспериментальная часть. Промышленные образцы исследуемых веществ перед использованием были очищены методом зонной плавки, их чистота составляла не менее 99,9%. Размеры частиц поликристаллического триптицена согласно оценкам, полученным методом сканирующей электронной микроскопии, составляли 50–180 мкм (рис. 1).

Смеси исходных продуктов (матрица и примесь) в требуемом соотношении плавляли в запаянных кюветах из увиолевого стекла при температуре примерно на 5 градусов выше температуры плавления матрицы. После застывания расплава в тех же кюветах регистрировали спектры люминесценции. Относительная погрешность концентраций в смесях исследуемых веществ не превышала 5%.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре «Флюорат-02 ПАНОРАМА» с пределом погрешности определения

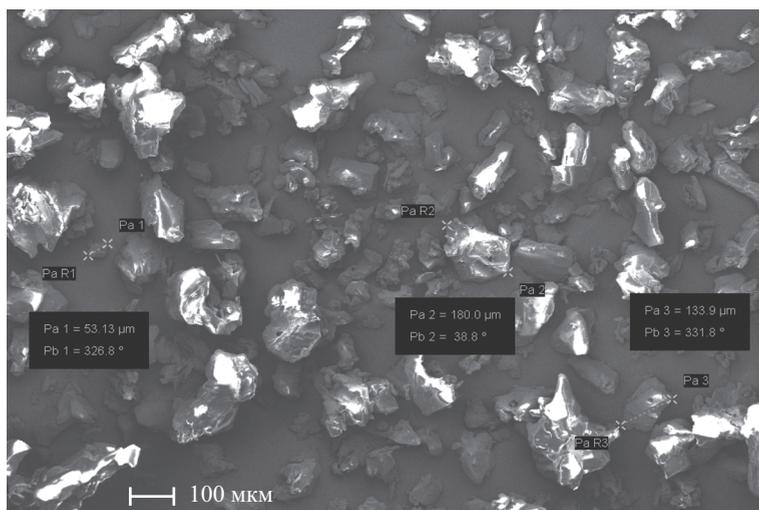


Рис. 1. Изображение частиц триптицена, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

длины волны не более 3 нм и автоматической коррекцией регистрируемого сигнала по опорному сигналу.

ИК-спектры напылённых плёнок исследовали с использованием стеклянной кюветы, представляющей собой сосуд Дьюара, на внутренней охлаждаемой части которого помещается медный держатель образца, который поворотом может быть обращён к нагреваемому отростку с порцией напыляемого вещества, либо установлен в пучке спектрометра между окнами из КВг. Подложкой для напыления плёнок служила пластинка из кристаллического NaCl. Напыление производили в вакууме при охлаждении подложки жидким азотом, после чего регистрировали спектры по мере нагревания до комнатной температуры или выше, а также при повторном охлаждении плёнки. Температуру контролировали с помощью термопары, введённой в объем хладагента. Регистрировали также спектры исходного вещества в виде порошка, запрессованного в пластинку из КВг, и отслеживали их изменения с температурой.

ИК-спектры регистрировали с помощью инфракрасного фурье-спектрометра Nicolet 510 в диапазоне волновых чисел $5000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} . Для уменьшения шумов в спектрах в области поглощения атмосферной воды и углекислого газа прибор продувался сухим азотом. Запись и последующую обработку спектров осуществляли с использованием программы OMNIC.

Результаты.

Спектр матрицы. В спектре люминесценции расплава чистого триптицена присутствует полоса с максимумом 295 нм. В спектре возбуждения люминесценции данного образца наблюдается полоса с максимумом 268 нм (рис. 2, таблица).

Спектры примесей и примесных образцов. Положения максимумов в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции примесей и примесных образцов приведены в таблице.

Длина волны возбуждающего излучения для исследуемых бинарных кристаллов выбиралась в полосе поглощения донора энергии, который определялся исходя из оценочных значений $\Delta E(S_1 - S_0)$ матрицы и примеси (см. таблицу). Оценка величины $\Delta E(S_1 - S_0)$ производилась спектрально: если соответствует коротковолновому краю

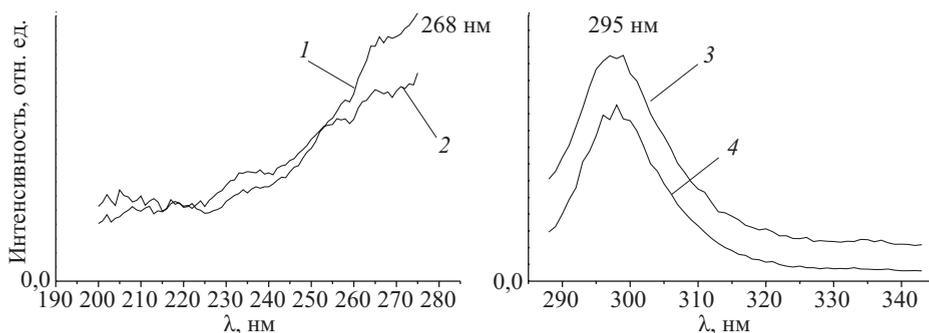


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции (1 и 2) и люминесценции (3 и 4): чистого триптицена (1 – $\lambda_{\text{рег.}} = 295$ нм, 3 – $\lambda_{\text{возб.}} = 268$ нм) и триптицена с примесью триазола (2 – $\lambda_{\text{рег.}} = 295$ нм, 4 – $\lambda_{\text{возб.}} = 268$ нм); $C = 10^{-2}$ моль/моль

спектра люминесценции, то

$$\Delta E(S_1 - S_0) = \frac{hc}{\lambda},$$

где $h = 4,13 \cdot 10^{-15}$ эВ·с; $c = 3,00 \cdot 10^8$ м/с, а значение λ выражено в нм. Следовательно

$$\Delta E(S_1 - S_0) = \frac{4,13 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с} \cdot 3,00 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{\lambda \cdot 10^9 \text{ м}} = \frac{12,4}{\lambda} 10^2 \text{ эВ}. \quad (2)$$

Люминесцентные свойства индивидуальных и примесных кристаллов на основе триптицена

Образец	Максимум спектра возбуждения, нм	Максимум спектра люминесценции, нм	$\lambda(S_1 - S_0)$, нм	$\Delta E(S_1 - S_0)$, эВ/ 10^3 см^{-1}
Матрица:				
Триптицен	<u>268</u>	<u>295</u>	290	4,3/34,5
Примесь:				
Триазол	<u>370</u> , 250	<u>420</u>	380	3,3/23,3
Дифенил	<u>305</u> , 275	<u>325</u> , 338, 350, 375, 395, 410, 460	320	3,9/31,2
Примесные кристаллы				
			Наличие СЛ	
Триптицен–триазол, $C = 10^{-2}$ моль/моль	<u>268</u>	<u>292</u>	не обнаружено	
Триптицен–дифенил, $C = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/моль	полоса 270–300	<u>350</u> , 375, 395, 410, 430, 460	СЛ примеси	

Примечание. Подчёркиванием выделено положение главного максимума.

В спектре люминесценции примесных кристаллов триптицена с триазолом при возбуждении в полосе поглощения матрицы ($\lambda = 268$ нм) наблюдается смещённый в коротковолновую сторону (с 295 до 292 нм) максимум, характерный для триптицена. Максимум на 420 нм, регистрируемый в спектре люминесценции триазола, отсутствует. Спектр возбуждения примесного кристалла практически не отличается от спектра возбуждения матрицы (рис. 2, 3).

При внедрении в триптицен дифенила в случае возбуждения матрицы ($\lambda = 268$ нм) люминесценция при $\lambda = 295$ нм отсутствует, и наблюдается интенсивная люминесценция в области 350–410 нм (рис. 4).

Рис. 3. Спектры люминесценции (1 — $\lambda_{\text{возб.}} = 370$ нм) и возбуждения люминесценции (2 — $\lambda_{\text{рег.}} = 440$ нм) поликристаллов триазола

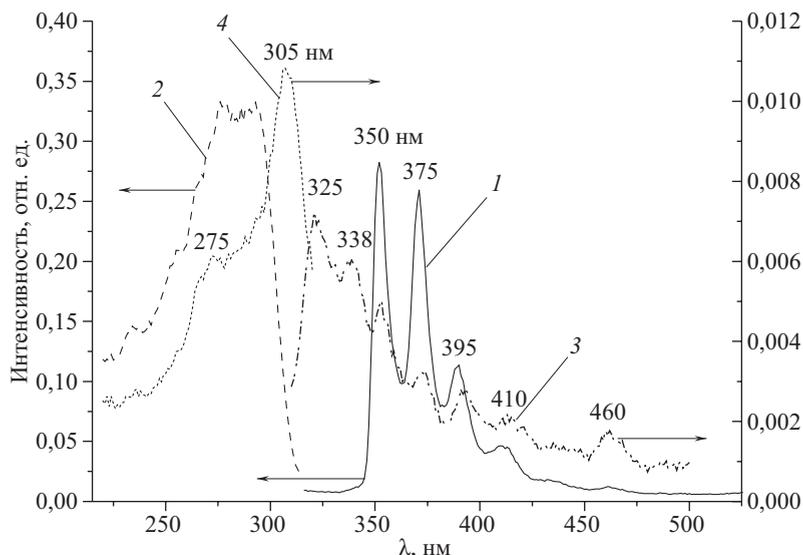
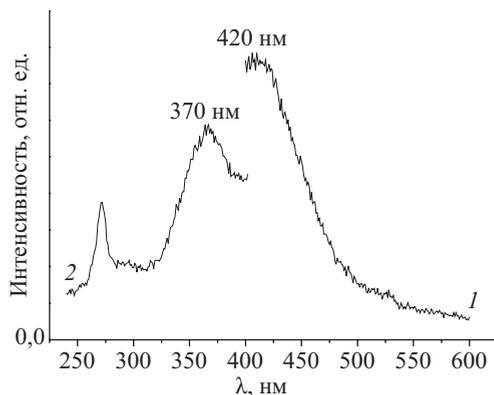


Рис. 4. Спектры люминесценции (1, 3) и возбуждения люминесценции (2, 4): триптицена с примесью дифенила, $C = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/моль (1 — $\lambda_{\text{возб.}} = 268$ нм, 2 — $\lambda_{\text{рег.}} = 350$ нм), левая шкала интенсивности; поликристаллов дифенила (3 — $\lambda_{\text{возб.}} = 280$ нм, 4 — $\lambda_{\text{рег.}} = 340$ нм), правая шкала интенсивности

Для выяснения, наблюдается ли в данном случае люминесценция именно дифенила, был произведено сравнение спектров люминесценции триптицена с примесью дифенила для двух различных концентраций примеси при возбуждении с $\lambda_{\text{возб.}} = 268$ нм. На рис. 5 видно, что при увеличении концентрации примеси вдвое, с $5 \cdot 10^{-2}$ до 10^{-1} моль/моль интенсивность люминесценции увеличивается почти в два раза, что подтверждает её принадлежность к дифенилу.

При возбуждении примесного образца в полосе поглощения примеси (280 нм) в спектрах кристаллов триптицена с примесью дифенила наблюдается люминесценция примеси (рис. 6).

ИК-спектроскопия. Наблюдавшаяся зависимость интенсивности люминесценции от способа приготовления образца, обнаруживаемая при сравнении спектров исходного порошка, затвердевшего расплава и порошка, полученного при его перемальвании, может быть вызвана различной степенью кристалличности вещества или изменением

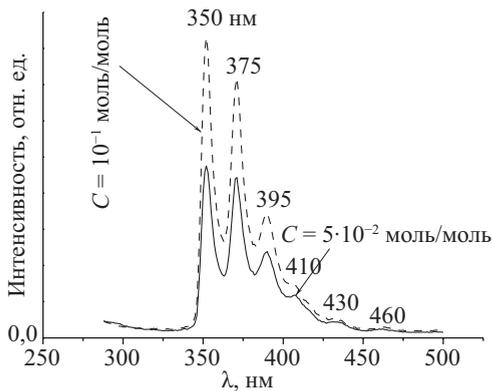


Рис. 5. Спектры люминесценции кристаллов триптицена с примесью дифенила, для двух различных концентраций примеси, $\lambda_{\text{возб.}} = 268 \text{ нм}$

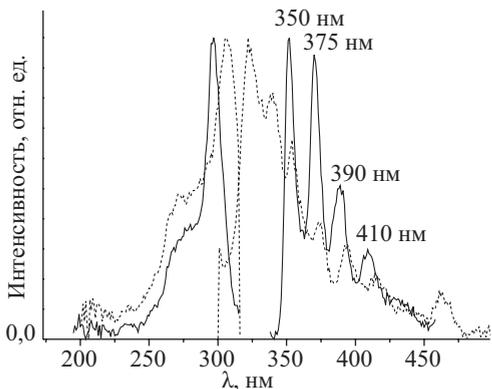


Рис. 6. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции:

пунктир — расплав дифенила ($\lambda_{\text{возб.}} = 280 \text{ нм}$; $\lambda_{\text{рег.}} = 340 \text{ нм}$); сплошная линия — триптицен с примесью дифенила ($\lambda_{\text{возб.}} = 280 \text{ нм}$; $\lambda_{\text{рег.}} = 350 \text{ нм}$); $C = 10^{-2} \text{ моль/моль}$

его структуры в результате перекристаллизации. Для проверки этой гипотезы были записаны ИК-спектры триптицена в разных состояниях: в виде исходного порошка, застывшего расплава, также растёртого в порошок и спрессованного в таблетки с KBr, а также в виде плёнки, нанесённой сублимацией в вакууме на подложку, охлаждённую жидким азотом. Была исследована температурная зависимость спектров. Результаты, полученные для напылённых плёнок триптицена, представлены на рис. 7.

Как видно на рисунке, спектр свеженанпылённой плёнки (кривая 1) претерпевает заметные изменения при повышении температуры. Нагрев почти до 273 К практически не влияет на спектр. Наблюдается лишь незначительное смещение максимумов полос поглощения. Однако при подходе к комнатной температуре (кривые 2 и 3) наблюдается резкое изменение спектра, особенно заметное на контуре полосы вблизи 2900 см^{-1} , где лежат валентные колебания групп C–H. Широкая полоса при 2955 см^{-1} исчезает, ей на смену вырастает пара узких полос при 2968 и 2962 см^{-1} . Возникает также новая полоса при 3082 см^{-1} . Происходит постепенное возрастание потерь света со стороны высоких частот, характерное для рассеяния.

Повторное охлаждение не восстанавливает исходный спектр, а лишь вызывает небольшой сдвиг максимумов полос, например, полоса 2968 см^{-1} смещается к 2972 см^{-1} , а при последующем нагревании вновь смещается в сторону низких частот. Такие же обратимые изменения положения максимумов полос с температурой наблюдались и в спектрах образцов триптицена спрессованных с KBr, которые по виду практически не отличались от спектра плёнки, полученного после нагрева до комнатной температуры.

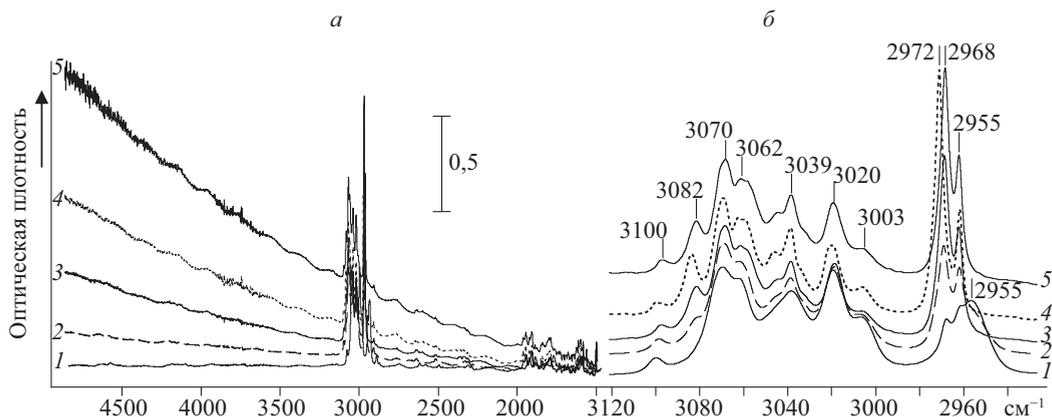


Рис. 7. ИК-спектр плёнки триптицена, напылённой на подложку из NaCl при 77 К (1), после повышения температуры до 276 (2) и 293 К (3); последующего охлаждения до 77 К (4) и нагревания до 290 К (5) в разных масштабах: а — в диапазоне от 1500 до 5000 см⁻¹; б — в диапазоне от 2940 до 3120 см⁻¹

Обсуждение. Как следует из данных, приведённых на рис. 2 и 3, в спектрах кристаллов триптицена с примесью триазола присутствуют только максимумы, характерные для триптицена. Люминесценция примеси не обнаруживается. Положение главных максимумов в спектре люминесценции донора энергии ($\lambda_1 = 295$ нм) и в спектре возбуждения потенциального акцептора энергии ($\lambda_2 = 370$ нм) для этой пары веществ отличается на 75 нм (см. таблицу).

В случае легирования триптицена дифенилом λ_2 (305 нм) отстоит от λ_1 триптицена (295 нм) всего на 10 нм (см. таблицу). В этом случае в спектре (рис. 4) наблюдается сенсibilizированная люминесценция с отчётливой колебательной структурой, по положению и относительной интенсивности пиков несколько отличающаяся от люминесценции чистого дифенила. Тем не менее исследование концентрационной зависимости спектра люминесценции (рис. 5) подтверждает её принадлежность примеси. По-видимому, наблюдаемое различие спектров люминесценции дифенила обусловлено спецификой его фиксации в матрице.

Полученные нами спектры люминесценции и возбуждения люминесценции примесных кристаллов на основе триптицена подтверждают, что передача энергии электронного возбуждения эффективно проявляется в системе с большим перекрытием спектра излучения молекулы донора со спектром поглощения молекулы акцептора. Это позволяет сделать заключение о применимости теории Фёрстера для объяснения спектров люминесценции исследованных примесных кристаллов и о резонансном характере переноса энергии.

При этом отсутствие проявлений сенсibilizированной люминесценции в спектрах кристаллов триптицена с примесью триазола свидетельствует о том, что соотношение энергетических уровней (1) не является достаточным условием эффективного переноса энергии электронного возбуждения в случае слабого перекрытия спектров излучения и поглощения донора и акцептора.

Наблюдаемые в ИК-спектре триптицена изменения при повышении температуры, очевидно, свидетельствуют о кристаллизации плёнки, структура которой в исходном спектре близка к аморфной. Пара узких полос при 2968–2962 см⁻¹ принадлежит колебаниям двух C–H групп атомов углерода, не входящих в состав ароматических колец,

и рост этих полос можно объяснить упорядочением расположения молекул при кристаллизации. Возрастающий наклон спектра свидетельствует о возрастании рассеяния вследствие укрупнения частиц триптицена при кристаллизации.

Происходящие вблизи комнатной температуры структурные изменения, установленные по ИК-спектрам, позволяют допустить, что при плавлении и затвердевании плёнки также могут происходить изменения структуры, способные отразиться на спектрах люминесценции.

Выводы. Спектрально-люминесцентное исследование переноса энергии в поликристаллических образцах триптицена с примесью триазола и дифенила обнаружило проявления сенсibilизированной люминесценции для системы триптицен–дифенил, где максимумы спектра люминесценции донора энергии и спектра возбуждения акцептора энергии достаточно близки. Полученные результаты позволяют сделать вывод о резонансном механизме переноса энергии электронного возбуждения.

Обнаруженные в ходе ИК-спектроскопии плёнок триптицена, напыленных при 77 К, изменения структуры при повышении температуры указывают на возможное влияние перекристаллизации примесных образцов в процессе приготовления на вероятность переноса энергии.

Литература

1. Wolf H. C. Energy transfer in organic molecular crystals: A survey of experiments // *Advances in atomic and molecular physics*. 1967. N 3. P. 119.
2. Hornyak I. J. Sensitized luminescence in thin layers VIII. Pentacene system // *Luminescence*. 1976. Vol. 11. P. 241.
3. Graham D. J., Wohler K. W. A sensitized luminescence study of a ground-state triplet impurity in benzophenone single crystals // *Chem. Phys. Lett.* 1985. Vol. 116. P. 497.
4. Powell R. C. J. Time resolved spectroscopy of anthracene and tetracene doped fluorene crystals // *Luminescence*. 1973. Vol. 6. P. 285.
5. Zimmermann H., Stehlik D., Hausser K. H. Excitation of triplet excitons in aromatic single crystals by guest-host energy transfer // *Chem. Phys. Lett.* 1971. Vol. 11. P. 496.
6. Kazuko F., Takashi K., Kazuaki S., Nobuo I. J. Fluorescence resonance energy transfer and arrangements of fluorophores in integrated coumarin/cyanine systems within solid-state two-dimensional nanospace // *Photochem. Photobiol. (A)*. 2011. N 225. P. 125.
7. Агранович В. М., Галачин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978. 384 с.
8. Schmillen A. Luminescence of doped aromatic crystals // *J. Phys. Chem.* 1965. Vol. 69. P. 751.
9. Кутайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 426 с.
10. Hou G. G., Zhao H. J. Synthesis, structure and luminescence of Co-crystals with hexagonal channels: arranging disposition and π - π interactions // *Cryst. Eng. Comm.* 2013. Vol. 15. P. 577.
11. Броуде В. Л., Раиба Э. И., Шека Е. Ф. Спектроскопия молекулярных экситонов. М.: Энергоиздат, 1981. 316 с.
12. Bartlett P. D., Lewis E. S. Bicyclic structures prohibiting the walden inversion. Further studies on triptycene and its derivatives, including 1-bromotriptycene // *J. Amer. Chem. Soc.* 1950. Vol. 72. P. 1005.

References

1. Wolf H. C. Energy transfer in organic molecular crystals: A survey of experiments. *Advances in atomic and molecular physics*. 1967, no 3, pp. 119.
2. Hornyak I. J. Sensitized luminescence in thin layers VIII. Pentacene system. *Luminescence*, 1976, vol. 11, pp. 241.
3. Graham D. J., Wohler K. W. A sensitized luminescence study of a ground-state triplet impurity in benzophenone single crystals. *Chem. Phys. Lett.*, 1985, vol. 116, pp. 497.
4. Powell R. C. J. Time resolved spectroscopy of anthracene and tetracene doped fluorene crystals. *Luminescence*, 1973, vol. 6, pp. 285.

5. Zimmermann H., Stehlik D., Hausser K. H. Excitation of triplet excitons in aromatic single crystals by guest-host energy transfer. *Chem. Phys. Lett.*, 1971, vol. 11, pp. 496.
6. Kazuko F., Takashi K., Kazuaki S., Nobuo I. J. Fluorescence resonance energy transfer and arrangements of fluorophores in integrated coumarin/cyanine systems within solid-state two-dimensional nanospace. *Photochem. Photobiol. (A)*, 2011, no 225, pp. 125.
7. Agranovich V. M., Galanin M. D. *Perenos energii elektronogo vozbuзhdeniia v kondensirovannykh sredakh* [Transfer of energy of electronic excitation in the condensed environments]. Moscow, Nauka Publ., 1978, 384 p. (In Russian)
8. Schmillen A. Luminescence of doped aromatic crystals. *J. Phys. Chem.*, 1965, vol. 69, pp. 751.
9. Kitaigorodskii A. I. *Molekuliarnye kristally* [Molecular crystals]. Moscow, Nauka Publ., 1971, 426 p. (In Russian)
10. Hou G. G., Zhao H. J. Synthesis, structure and luminescence of Co-crystals with hexagonal channels: arranging disposition and π - π interactions. *Cryst. Eng. Comm.*, 2013, vol. 15, pp. 577.
11. Broude V. L., Rashba E. I., Sheka E. F. *Spektroskopii molekuliarnykh eksitonov* [Spectroscopy of molecular excitons]. Moscow, Energoizdat Publ., 1981. 316 p. (In Russian)
12. Bartlett P. D., Lewis E. S. Bicyclic structures prohibiting the walden inversion. Further studies on triptycene and its derivatives, including 1-bromotriptycene. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, vol. 72, pp. 1005.

Статья поступила в редакцию 23 июля 2016 г.

Контактная информация

Носова Дарья Алексеевна — аспирантка; e-mail: st003642@spbu.ru

Кушаева Мата Алаудиевна — аспирантка; e-mail: st048600@spbu.ru

Зароченцева Елена Петровна — кандидат физико-математических наук; e-mail: st004277@spbu.ru

Высоцкая Софья Олеговна — кандидат физико-математических наук, доцент;

e-mail: s.vysotskaya@spbu.ru

Клемешева Нина Алексеевна — инженер; e-mail: n.klemesheva@spbu.ru

Цыганенко Алексей Алексеевич — доктор физико-математических наук, профессор;

e-mail: st004400@spbu.ru

Nosova Darja Alekseevna — postgraduate student; e-mail: st003642@spbu.ru

Kushaeva Mata Alavdievna — postgraduate student; e-mail: st048600@spbu.ru

Zarochentseva Elena Petrovna — PhD; e-mail: st004277@spbu.ru

Vysotskaya Sofja Olegovna — PhD, Associate Professor; e-mail: s.vysotskaya@spbu.ru

Klemesheva Nina Alekseevna — engineer; e-mail: n.klemesheva@spbu.ru

Tsyganenko Aleksey Alekseevich — Doctor of Physics and Mathematics, Professor;

e-mail: st004400@spbu.ru