

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ ДЕЗАКТИВАЦИЯ НИЖНИХ СИНГЛЕТНЫХ И ТРИПЛЕТНЫХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОРФИРИНОВ

В. Н. Кнюкшто¹, А. С. Старухин¹, Н. Н. Крук^{2*}, А. В. Горский³

УДК (535.37+539.19):547.979.733

¹ Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь; e-mail: v.knyukshto@dragon.bas-net.by

² Белорусский государственный технологический университет, 220006, Минск, ул. Свердлова, 13а, Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukikalai@yahoo.com

³ Институт физической химии Польской АН, Варшава 02-244, Польша; e-mail: agorski@ichf.edu.pl

(Поступила 27 июня 2017)

Исследована излучательная дезактивация нижних возбужденных триплетного и синглетного состояний для семейств свободных оснований и Zn^{2+} -комплексов водорастворимых 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфonatoфенил)-порфирина ($H_2TSCФП$), 5,10,15,20-тетракис-(4-N-алкилпиридил)-порфирина ($H_2T4AlkПiП$), 5,10,15,20-тетракис-(3-N-алкилпиридил)-порфирина ($H_2T3AlkПiП$) в растворах при температурах 77 и 293 К. Обнаружено, что квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции имеют небольшие, но заметные различия для производных одного и того же порфирина-лиганда, отличающихся природой противоиона ионизирующихся арильных заместителей. Показано, что данные различия обусловлены эффектами спин-орбитального взаимодействия, вариацией электронодонорной и электроноакцепторной способности периферических заместителей, приводящими к изменению энергии электронных состояний в системе порфирина—противоион.

Ключевые слова: водорастворимый порфирин, фосфоресценция, флуоресценция.

The radiative deactivation of lowest singlet and triplet excited states for the family of the free base and Zn^{2+} -complexes of water soluble 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulphonatophenyl)-porphyrin (H_2TSPP), 5,10,15,20-tetrakis-(4-N-alkylpyridyl)-porphyrin ($H_2T4AlkPyP$), 5,10,15,20-tetrakis-(3-N-alkylpyridyl)-porphyrin ($H_2T3AlkPyP$) has been studied in solution at temperatures 77 and 293 K. The quantum yields of fluorescence and phosphorescence was found to have small but detectable differences for the derivatives of the same porphyrin ligand with different counter ions of ionized aryl substituents. It was shown that these differences were due to the spin-orbit coupling effect, variations in electron donating/accepting properties of peripheral substituents, which result in the electronic levels energy changes in the porphyrin-counter ion system.

Keywords: water soluble porphyrin, phosphorescence, fluorescence.

Введение. Известно, что водорастворимые порфирины занимают особое место среди огромного числа производных тетрапиррольных соединений, поскольку обладают большим потенциалом практического использования в медицине, биологии и промышленности в качестве лекарственных препаратов, катализаторов, ингибиторов и сенсбилизаторов различных реакций [1, 2]. Водорастворимые порфирины имеют ионизирующиеся периферические заместители в отличие от их гидрофобных аналогов и представляют собой соли кислот или оснований [2—4]. Именно ионизирующиеся периферические заместители несут либо отрицательный ($H_2T4CФП$), либо положительный ($H_2T4MПiП$) заряд,

RADIATIVE DEACTIVATION OF LOWEST SINGLET AND TRIPLET EXCITED STATES OF WATER-SOLUBLE PORPHYRINES

V. N. Knyukshto¹, A. S. Starukhin¹, M. M. Kruk^{2*}, A. V. Gorskii³ (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences, Minsk, 220072, Belarus; e-mail: v.knyukshto@dragon.bas-net.by; ² Belarusian State Technological University, 13a Sverdlov Str., Minsk, 220006, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukikalai@yahoo.com; ³ Institute of Physical Chemistry of Polish Academy of Sciences, Warsaw 02-244, Poland; e-mail: agorski@ichf.edu.pl)

который обеспечивает гидрофильные свойства молекуле порфирина в целом, хотя собственно тетрапиррольный макроцикл гидрофобен. Поэтому в растворах одновременно с тетрапиррольными молекулами находятся противоионы (иногда протоны), которые в зависимости от физико-химических свойств микроокружения могут либо диссоциировать, либо формировать ионные пары с ионизирующимися заместителями тетрапиррольного макроцикла [3, 4], создавая динамическое равновесие. В результате межмолекулярного взаимодействия тетрапиррольной молекулы с собственными противоионами наблюдаются заметные изменения в электронных спектрах поглощения, колебательных спектрах, изменяются константы скоростей внутримолекулярных переходов и межмолекулярных взаимодействий [3—6]. Совокупность спектроскопических проявлений межмолекулярных взаимодействий ионизирующихся периферических групп с ионами (в том числе собственными противоионами) предложено называть галохромией водорастворимых тетрапиррольных соединений [3, 4]. Деактивация энергии электронного возбуждения в водорастворимых тетрапиррольных соединениях была предметом изучения в ряде работ (см., например, [7—13] и ссылки там). При этом основное внимание уделялось исследованиям флуоресцентных характеристик. Интерес к изучению триплетных состояний, как правило, ограничивался измерениями квантового выхода фотосенсибилизированного образования синглетного молекулярного кислорода [9, 11]. Заселение и деактивация триплетных состояний водорастворимых тетрапиррольных молекул и роль в этих процессах особенностей их строения (наличие периферических ионизирующих заместителей и их молекулярная структура) оставались вне поля зрения.

Основным источником сведений по спектроскопическим характеристикам нижнего триплетного состояния до сих пор остаются работы Кальянасундарамы с соавторами, опубликованные более 30 лет назад [7, 8]. В [12] изучено влияние особенностей строения водорастворимых тетрапиррольных молекул на тушение их триплетных состояний молекулярным кислородом. Поэтому представляется актуальным анализ всей совокупности спектроскопических характеристик триплетных состояний водорастворимых тетрапиррольных соединений с учетом указанных особенностей их строения.

В настоящей работе измерены спектры, квантовые выходы и времена жизни фосфоресценции свободных оснований разноименно заряженных водорастворимых порфиринов: анионного 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфонатофенил)-порфирина (H_2T4CFP) и двух катионных 5,10,15,20-тетракис-(4-*N*-алкилпиридил)-порфирина ($H_2T4AlkPiP$) и 5,10,15,20-тетракис-(3-*N*-алкилпиридил)-порфирина ($H_2T3AlkPiP$), а также их комплексов с ионами Zn^{2+} . Дополнительно проанализирована связь между природой противоиона молекулы порфирина и измеренными спектроскопическими характеристиками.

Материалы и методы. Объекты исследования (рис. 1) — галоидные соли или тозилаты катионных порфиринов $H_2T4AlkPiP$, $H_2T3AlkPiP$, синтезированные по методикам [13], и натриевая соль анионного порфирина H_2T4CFP [14]. В качестве соединения с эталонными спектрально-люминесцентными параметрами выбран 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (H_2TFP). Заместители, присоединенные к кватернизированному атому азота пиридинного фрагмента: М — метил ($-CH_3$), ОЭ — 2'-оксиэтил ($-CH_2-CH_2-OH$), Ал — аллил ($-CH_2-CH=CH_2$). В качестве растворителя использован перегнанный и осушенный этанол, хорошо стеклующийся при 77 К. В водных растворах при 77 К водорастворимые порфирины сильно агрегируют. Поэтому концентрация порфиринов $(1-2) \cdot 10^{-5}$ М определялась спектрофотометрически с использованием известных коэффициентов экстинкции [7, 8, 15]. Электронные спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре

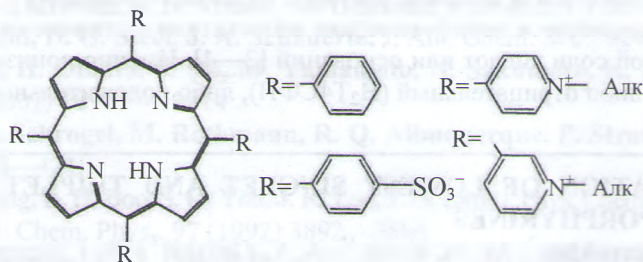


Рис. 1. Молекулярная структура исследуемых соединений; все заместители R в мезо-положениях макроцикла одинаковые: R = H_2TFP ; R = H_2T4CFP ; R = $H_2T4AlkPiP$; R = $H_2T3AlkPiP$; структура указана для свободных оснований, противоионы не показаны

CARY 500 Scan (Varian). Эксперименты при температуре 293 ± 2 К выполнены в стандартных кварцевых кюветах 1×1 см. Образцы для измерений при 77 К помещались в оптический кварцевый сосуд Дьюара. Для выделения слабой флуоресценции использован двухдисковый фосфороскоп. Время жизни нижнего триплетного T_1 -состояния определено по кинетике затухания флуоресценции. Источником возбуждения служила импульсная ксеноновая лампа СИИ-20 (длительность импульса 2 мкс). Регистрация сигнала затухания флуоресценции осуществлялась в максимумах флуоресценции исследуемых соединений с накоплением на осциллографе С9-8. Длительность флуоресценции измерена на импульсном флуорометре PRA-3000, работающем в режиме счета фотонов. Спектры флуоресценции и фосфоресценции измерены на высокочувствительном спектрометре, подробно описанном в [16].

Результаты и их обсуждение. Роль анион-катионных взаимодействий между ионизированными периферическим заместителями и противоионами в формировании спектроскопических характеристик водорастворимых тетрапиррольных соединений исследована в этанольных растворах. Выбор этанола для моделирования слабодиссоциирующей среды при постановке эксперимента вместо обычно используемых растворов в *n*-октаноле обусловлен двумя причинами. Во-первых, ранее нами было показано [3—6, 12], что уже в водно-этанольных растворах с долей этанола ~50 об.% молекулы H_2T4CFP и $H_2T4MPiP$ формируют недиссоциированные формы, т. е. противоионы связаны с периферическими заместителями порфиринов. Во-вторых, в отличие от *n*-октанола при замораживании этанол стеклется, т. е. позволяет стабильно получать прозрачные твердые растворы, что необходимо для актинометрирования поглощенного света при определении квантовых выходов свечения при температуре 77 К.

На рис. 2 показаны спектры возбуждения флуоресценции, спектры флуоресценции и фосфоресценции тетраидидов свободного основания и Zn-комплекса 5,10,15,20-тетраakis-(4-*N*-метилпиридил)-порфирина ($H_2T4MPiP$) в этаноле при температурах 77 и 293 К. В табл. 1 представлены рассчитанные на основании спектральных измерений спектроскопические характеристики свободных оснований и Zn-комплексов всех исследуемых соединений при 77 К. Прежде чем перейти к анализу полученных экспериментальных результатов, следует отметить, что среди изученных соединений есть один анионный порфирин и несколько катионных производных. Однако знак и величина заряда молекулы (отрицательный $-4e$ для H_2T4CFP либо положительный $+4e$ для $H_2T4MPiP$) слабо влияют на измеренные спектроскопические и фотофизические характеристики (см. табл. 1), поскольку он локализован на заместителях и не затрагивает сопряженную π -систему тетрапиррольного макроцикла, являющуюся хромофором. Кроме того, в недиссоциированной форме этот заряд скомпенсирован зарядами связанных противоионов и молекула в целом электрически нейтральна.

Т а б л и ц а 1. Спектрально-люминесцентные характеристики свободных оснований и Zn-комплексов водорастворимых порфиринов в этаноле при 77 К

Соединение/противоион	$\lambda_{фл}^{макс}$, нм	$\lambda_{фосф}^{макс}$, нм	$\Delta E(S_1-T_1)$, см ⁻¹	$\Phi_{фл} \times 10^2$	$\Phi_{фосф} \times 10^4$	$\tau_{фосф}$, мс
<i>Свободные основания</i>						
$H_2TФП$	645	859	3860	12.0	0.67	5.6
H_2T4CFP/Na^+	641	850	3840	13.5	1.6	—
$H_2T4MPiP/\Gamma^-$	641	826	3490	8.7	4.3	—
$H_2T4MPiP/То3^-$	641	826	3490	7.4	2.6	9.9
$H_2T4MPiP/NO_3^-$	640	825	3490	11.5	3.1	11.0
$H_2T4MPiP/Cl^-$	641	824	3465	7.9	2.3	9.4
$H_2T4OЭPiP/То3^-$	641	826	3490	10.0	3.7	11.8
$H_2T3OЭPiP/То3^-$	637	822	3535	5.3	2.5	11.1
<i>Цинковые комплексы</i>						
ZnTФП	602	782	3820	3.3	3.6	25.5
ZnT4CFP/Na ⁺	596	774	3860	5.6	6.5	26.0
ZnTMPiP/Γ ⁻	607	751	3100	3.2	13.0	23.4
ZnT4OЭPiP/То3 ⁻	608	752	3150	4.7	16.0	32.0
ZnT3OЭPiP/То3 ⁻	597	745	3330	1.5	13.0	31.0
ZnT4AlPiP/То3 ⁻	611	753	3090	3.3	13.0	32.5

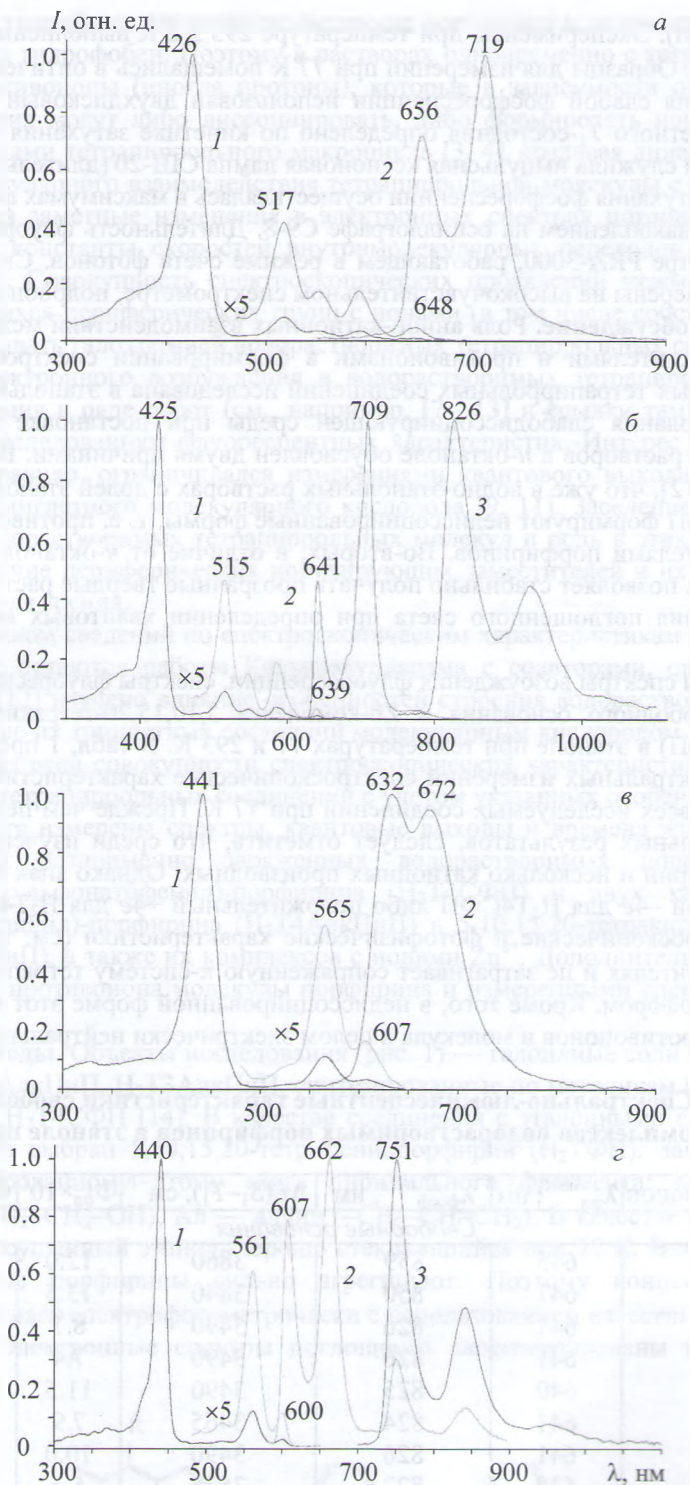


Рис. 2. Спектры возбуждения флуоресценции (1), спектры флуоресценции (2) и спектры фосфоресценции (3) для тетраиодидов свободного основания (а, б) и Zn-комплекса (в, г) 5,10,15,20-тетракис-(4-N-метилпиридил)-порфирина ($H_2TМПиП$) в этаноле при температурах 77 (б, г) и 293 К (а, в); участки спектров возбуждения флуоресценции в видимой области для наглядности представлены в растянутой в пять раз по вертикали шкале; для $H_2TМПиП$ спектры возбуждения флуоресценции измерены при $\lambda_{рег} = 718/709$ нм, спектры испускания при $\lambda_{возб} = 426/425$ нм (числитель и знаменатель относятся к температурам 293 и 77 К); для $ZnTМПиП$ спектры возбуждения флуоресценции измерены при $\lambda_{рег} = 675/751$ нм, спектры испускания при $\lambda_{возб} = 440/561$ нм

При образовании недиссоциированной формы порфирина противоионы оказываются в непосредственной близости от сопряженной π -системы тетрапиррольного макроцикла. В случае, когда константа спин-орбитального взаимодействия противоионов велика (например, если это галогенид-ионы в случае катионных порфиринов), следует ожидать проявления в фотофизических характеристиках молекулы порфирина эффекта внутреннего тяжелого атома аналогично случаю гидрофобных галогенпроизводных тетраарилзамещенных тетрапиррольных соединений (см., например, обзор [17]). Для производных $H_2T4MPiP$ с различными противоионами измерены квантовые выходы флуоресценции Φ_{fl} в этанольных растворах при 293 К. Действительно, Φ_{fl} уменьшается ($0.056 > 0.052 > 0.046 > 0.038$) в ряду противоионов $NO_3^- > Toz^- > Cl^- > I^-$. Константа спин-орбитального взаимодействия ξ противоионов увеличивается в этом ряду практически в 10 раз — от 540 до 5069 cm^{-1} . При температуре 77 К такое же однозначное соответствие для квантового выхода флуоресценции Φ_{fl} не наблюдается (табл. 1).

Квантовый выход фосфоресценции, как и ожидалось, наибольший для производного с противоионами I^- , $\Phi_{фосф} = 4.3 \cdot 10^{-4}$, однако полной корреляции величин в исследуемом ряду соединений с константой спин-орбитальной связи не наблюдается. Время жизни фосфоресценции $\Phi_{фосф}$ при температуре 77 К обратно пропорционально константе скорости интеркомбинационной $T_1 \rightarrow S_0$ -конверсии. Если эта величина главным образом определяется эффектом тяжелого атома, то длительность фосфоресценции должна убывать с ростом константы спин-орбитального взаимодействия ξ противоионов. Однако данные для свободных оснований порфиринов в табл. 1 не обнаруживают выраженной зависимости. Для Zn -комплексов можно сравнить время жизни фосфоресценции всего лишь для двух производных, поэтому можно говорить лишь о наличии тенденции.

Очевидно, что отсутствие выраженных корреляций вышеупомянутых величин с константой спин-орбитального взаимодействия может быть обусловлено двумя факторами. Во-первых, в твердом растворе при замораживании молекулярная структура системы порфирин—противоион может измениться. Во-вторых, поскольку наблюдаемые эффекты тяжелого атома относительно невелики, на них будут накладываться явления, обусловленные перераспределением электронной плотности между тетрапиррольным макроциклом и заместителями. Эти явления также могут быть температурно зависимыми, поскольку двугранный угол между средней плоскостью макроцикла и плоскостями арильных фрагментов может существенно измениться при переходе от жидкого раствора при температуре 293 К к твердому раствору при 77 К. Действительно, взаимодействие с противоионами периферических групп, находящихся как в *пара*-, так и в *мета*-положении фенильных заместителей, непосредственно не затрагивает π -систему тетрапиррольного макроцикла. Известно, что фенильные и пиридилные фрагменты являются донорами электронной плотности, так что их симметричное присоединение в *мезо*-положения порфиринового макроцикла повышает энергию a_{2u} -орбитали, которая имеет ненулевую электронную плотность на атомах C_m макроцикла [18, 19]. Следует отметить, что как сами арильные фрагменты, так и ионизирующиеся группы, присоединенные к ним, а равно и противоионы способны к перераспределению электронной плотности по σ -связям (индуктивные эффекты) и по системе π -связей (резонансные эффекты). Резонансные эффекты весьма чувствительны к изменению двугранного угла между средней плоскостью макроцикла и плоскостями арильных фрагментов. Замена одной функциональной группы в *пара*-положении арильного фрагмента молекулы порфирина на другую, безусловно, приведет к изменению энергии a_{2u} -орбитали тетрапиррольного макроцикла, которое, согласно [18], коррелирует с константой Гаммета σ для данной функциональной группы. В [3, 4, 6] показано, что изменение состояния ионизации периферических арильных заместителей также сопровождается изменением их донирующей способности и лежит в основе галохромных явлений водорастворимых тетрапиррольных молекул. Поэтому недиссоциированные формы порфиринов с различными противоионами должны характеризоваться разными константами Гаммета σ . Так, для ионов Cl^- и I^- , взаимодействующих с ионизированными заместителями в *пара*-положениях арильных фрагментов, константа Гаммета $\sigma_p = 0.23$ и 0.18 . Очевидно, что в противоположность эффекту внутреннего тяжелого атома электронные эффекты более выражены для ионов Cl^- . Если рассмотреть отдельно резонансные и индуктивные эффекты, то разница между этими ионами оказывается еще больше: индуктивная и резонансная константы Гаммета $\sigma_I = 0.47$ и $\sigma_R = -0.23$ для ионов Cl^- , $\sigma_I = 0.39$ и $\sigma_R = -0.16$ для I^- . Поэтому полагаем, что электронные эффекты, обусловленные противоионами в составе недиссоциированных форм порфиринов, оказываются существенными для формирования фотофизических характеристик изученных порфиринов при температуре 77 К.

В пользу данного предположения свидетельствуют квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции, измеренные для порфиринов, у которых в *мезо*-положениях макроцикла присоединены *пара*- и *мета*-замещенные пиридилные фрагменты (см. табл. 1). Во всех случаях (как для свободных оснований, так и для Zn-комплексов) в качестве противоиона выступает тозилат-ион. Однако квантовый выход флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ варьирует более чем в два раза, а квантовый выход фосфоресценции $\Phi_{\text{фосф}}$ — почти в два раза. Очевидно, что это результат электронных эффектов, величина которых различается для *пара*- и *мета*-изомеров периферических заместителей.

Обсуждаемые электронные эффекты проявляются также в положении максимумов полос поглощения и люминесценции. Наблюдаемые спектральные сдвиги достоверно регистрируются, но не превышают нескольких десятков см^{-1} . Из табл. 1 видно, что у пиридилзамещенных порфиринов энергетический зазор между нижними синглетным и триплетным состояниями $\Delta E(S_1-T_1)$ на $\sim 300\text{—}350\text{ см}^{-1}$ меньше, чем у фенилзамещенного производного. Впервые экспериментально измеренная разница в положении нижнего триплетного T_1 -состояния для данных порфиринов объясняет различия в литературных величинах квантового выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние у молекул $\text{H}_2\text{T4MПиП}$ и $\text{H}_2\text{T4CFП}$ [9, 12]. У первой из них квантовый выход выше, чем у последней, что согласуется с обратно пропорциональной зависимостью квантового выхода безызлучательного перехода от разницы энергий комбинирующих состояний $\Delta E(S_1-T_1)$ [8]. Следует отметить, что для молекулы ZnTMПиП при комнатной температуре не выполняется правило зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции (см. рис. 2, в). Отношение интенсивностей полос электронного и вибронного переходов в спектре флуоресценции больше единицы, в то время как в спектре поглощения наблюдается обратное соотношение. Отношение $Qx(0,0)/Qx(1,0) < 1$ в спектре поглощения подразумевает, что потенциальные поверхности основного S_0 и возбужденного S_1 состояний смещены относительно друг друга. В спектре флуоресценции отношение $Qx(0,0)/Qx(0,1) > 1$ обусловлено, по нашему мнению, конформационными перестройками молекулы порфирина, происходящими за время жизни возбужденного состояния, которые приводят к уменьшению смещения потенциальной поверхности S_1 -состояния относительно потенциальной поверхности основного S_0 -состояния. Молекулярные конформации этих состояний близки. В пользу данной интерпретации свидетельствует выполнение правила зеркальной симметрии для молекулы ZnTMПиП в твердом растворе при температуре 77 К. Замороженная сольватная оболочка молекулы препятствует изменению конформации молекулы, и отношения интенсивностей полос электронного и вибронного переходов в спектрах поглощения и флуоресценции оказываются близкими.

Заключение. Показано, что свободные основания и Zn-комплексы водорастворимых порфиринов при температуре 77 К могут дезактивироваться излучательно посредством как флуоресцентного (S_1-S_0), так и фосфоресцентного (T_1-S_0) каналов, а при температуре 293 К излучательная дезактивация наблюдается только в канале S_1-S_0 . Установлено, что изменения спектральных и фотофизических характеристик исследуемых соединений определяются совокупным проявлением эффектов спин-орбитального взаимодействия (эффекта тяжелого атома) и электронных эффектов противоионов, связанных с периферическими заместителями. Эти эффекты невелики, и в целом излучательная дезактивация водорастворимых порфиринов слабо чувствительна к типу противоионов периферических заместителей и главным образом определяется молекулярной структурой порфирина-лиганда.

Не выявлено существенных изменений фотофизических и спектральных характеристик исследуемых соединений, однако полученные результаты имеют несомненную практическую ценность. Фотофизические характеристики порфиринов с различными противоионами различаются слабо, что позволяет сделать выбор противоиона при синтезе новых порфириновых фотосенсибилизаторов и их носителей только из соображений максимальной тумотропности сенсбилизатора, которая, как показано в [2], зависит от типа противоиона. При этом фотодинамическая эффективность сенсбилизатора останется практически неизменной.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф16РА-007), гранта H2020-MSCA-RISE-2014-RISE-645628-METCORH, государственных программ научных исследований “Конвергенция 2020” (задание 3.01), “Фотоника, опто- и микроэлектроника” (задание 1.3.01).

- [1] **О. А. Голубчиков, О. И. Койфман, Г. В. Пономарев.** В кн. "Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение", под ред. Н. С. Ениколопяна, Москва, Наука (1987) 214—261
- [2] **А. В. Решетников, В. И. Швец, Г. В. Пономарев.** В кн. "Успехи химии порфиринов", под ред. О. А. Голубчикова, 2, СПб, НИИ химии СПбГУ (1999) 70—114
- [3] **Н. Н. Крук, О. П. Пархоц, Н. В. Ивашин.** В кн. "Успехи химии порфиринов", под ред. О. А. Голубчикова, 3, С.-Петербург, НИИ химии СПбГУ (2001) 217—232
- [4] **Н. Н. Крук, О. П. Пархоц, Н. В. Ивашин.** Журн. прикл. спектр., **68**, № 6 (2001) 709—713
[**М. М. Kruk, V. P. Parhats, N. V. Ivashin.** J. Appl. Spectr., **68**, N 6 (2001) 924—929]
- [5] **Н. Н. Крук.** Журн. прикл. спектр., **75**, № 2 (2008) 170—176 [**М. М. Kruk.** J. Appl. Spectr., **75**, N 2 (2008) 174—180]
- [6] **Н. Н. Крук.** Материалы VI междунар. конф. "Лазерная физика и оптические технологии", ч. 2, Гродно, ГрГУ им. Я. Купалы (2006) 220—222
- [7] **K. Kalyanasundaram, M. Neumann-Spallart.** J. Phys. Chem., **86** (1982) 5163—5169
- [8] **K. Kalyanasundaram.** J. Chem. Phys., **23** (1984) 2453—2459
- [9] **А. А. Красновский (мл.), С. Ю. Егоров, О. В. Назарова, Е. И. Ярцев, Г. В. Пономарев.** Биофизика, **32** (1987) 982—993
- [10] **F. J. Vergeldt, R. V. M. Koehorst, A. Van Hoek, T. Schaafsma.** J. Phys. Chem., **99** (1995) 4397—4405
- [11] **Th. Gensch, C. Viappiani, S. Braslavsky.** J. Am. Chem. Soc., **121** (1999) 10573—10582
- [12] **Н. Н. Крук, И. Н. Ничипорович.** Журн. прикл. спектр., **71**, № 3 (2004) 316—322 [**М. М. Kruk, I. N. Nichiporovich.** J. Appl. Spectr., **71**, N 3 (2004) 343—349]
- [13] **A. G. Tovmasyan, L. A. Sahakyan, N. S. Babayan, G. H. Gasparyan, K. S. Margaryan, G. G. Hovhannisyan, R. M. Aroutiounyan, R. K. Ghazaryan.** J. Porphyr. Phtalocyan., **12** (2008) 1100—1110
- [14] **G. S. Nahor, J. Rabani, F. Grieser.** J. Phys. Chem., **85** (1981) 697—702
- [15] **Н. Н. Крук, А. А. Короткий.** Журн. прикл. спектр., **67**, № 6 (2000) 703—707 [**М. М. Kruk, A. A. Karotki.** J. Appl. Spectr., **67**, N 6 (2000) 966—971]
- [16] **Э. И. Зенькевич, Е. И. Сагун, В. Н. Кнюкшто, А. М. Шульга, А. Ф. Миронов, О. А. Ефремова, Р. Боннет, М. Кассем.** Журн. прикл. спектр., **63**, № 4 (1996) 599—612 [**E. I. Zen'kevich, E. I. Sagun, V. N. Knyukshto, A. M. Shul'ga, A. F. Mironov, O. A. Efremova, R. Bonnett, M. Kassem.** J. Appl. Spectr., **63**, N 4 (1996) 502—513]
- [17] **К. Н. Соловьев, Е. А. Борисевич.** Успехи физ. наук, **175** (2005) 247—270
- [18] **M. Meot-Ner, A. D. Adler.** J. Am. Chem. Soc., **97** (1975) 5107—5111
- [19] **Н. Н. Крук.** Журн. прикл. спектр., **73**, № 5 (2006) 613—619 [**М. М. Kruk.** J. Appl. Spectr., **73**, N 5 (2006) 686—693]