<u>T. 85, № 5</u> V. 85, N 5 ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ JOURNAL OF APPLIED SPECTROSCOPY

SEPTEMBER — OCTOBER 2018

7-АЗАИНДОЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ: ПОГЛОЩЕНИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И МЕХАНИЗМ ДЛИТЕЛЬНОГО СВЕЧЕНИЯ

А. А. Суходола

УДК 535.34+535.372

Институт физики НАН Беларуси, 220072, Минск, просп. Независимости, 68-2, Беларусь; e-mail: sukhodola@imaph.bas-net.by

(Поступила 30 марта 2018)

Измерены спектры поглощения и люминесценции 7-азаиндола в парах. Спектр поглощения в области 240—300 нм имеет широкую полосу, на фоне которой проявляется последовательность колебательных максимумов. В спектре люминесценции наблюдаются две полосы, одна из которых с максимумом $\lambda_{\text{макс}} = 305$ нм относится к быстрой флуоресценции, вторая полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм относится к длительной люминесценции. Спектр флуоресценции при возбуждении в области 0—0-перехода ($\lambda_{6036} = 289$ нм) имеет квазилинейчатую структуру. При других длинах волн возбуждения спектр флуоресценции является диффузным. Длительная люминесценция, затухающая в микросекундном временном диапазоне, интерпретирована как люминесценция свободных радикалов, образующихся в результате триплетной аннигиляции. Возбужденные состояния свободных радикалов на дублетные состояния свободных радикалов.

Ключевые слова: 7-азаиндол, спектр поглощения, флуоресценция, аннигиляционная замедленная флуоресценция, кинетика длительной люминесценции, триплетное состояние, свободные радикалы.

The absorption and luminescence spectra of 7-azaindole in vapors are measured. The absorption spectrum in the 240-300 nm region has a wide band, against which a sequence of vibrational maxima is observed. Two bands are observed in the luminescence spectrum, one of which relates to fast fluorescence with a maximum of λ_{max} =305 nm, the second band with λ_{max} = 520 nm refers to long-lasting luminescence. The fluorescence spectrum under excitation in the 0-0-transition region (λ_{ex} = 289 nm) has a quasilinear structure. At other excitation wavelengths, the fluorescence spectrum is diffuse. The long-lasting luminescence in the microsecond time range is interpreted as the luminescence of free radicals formed due to the triplettriplet annihilation. Excited states of free radicals are populated by nonradiative energy transfer from the triplet states of 7-azaindole to the doublet states of free radicals.

Keywords: 7-azaindole, absorption spectra, fluorescence, annihilation delayed fluorescence, kinetic of delayed luminescence, triplet states, free radicals.

Введение. Индольные соединения и их производные обладают высокой биологической активностью, которая способствует разработке на их основе лекарственных препаратов. Например, производные 7-азаиндола могут служить ингибиторами для получения фосфодиэстеразы 4, использование которых позволяет создавать лекарственные средства для повышения иммунитета в клетках [1]. Молекулы 7-азаиндола имеют также важные спектроскопические особенности. Во-первых, они обладают интенсивной флуоресценцией, которая чувствительна к условиям окружения и может использоваться наряду с флуоресценцией родственного соединения индола как зонд для изучения структуры и внутримолекулярной динамики белков [2, 3]. Во-вторых, в нейтральных растворителях молекулы 7-азаиндола образуют димеры за счет двойной водородной связи, которые служат модельными системами для изучения двойного переноса протона в основаниях ДНК [4, 5].

7-AZAINDOLE IN THE VAPOR PHASE: ABSORPTION, LUMINESCENCE, AND THE MECHA-NISM OF LONG-LASTING LUMINESCENCE

A. A. Sukhodola (B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, 68-2 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: sukhodola@imaph.bas-net.by)

Фотофизические свойства 7-азаиндола сильно зависят от свойств микроокружения хромофора. Такая зависимость обусловлена наличием двух близко расположенных нижних возбужденных синглетных $\pi\pi^*$ -состояний L_a и L_b [6]. Уровень энергии L_b лежит несколько ниже L_a . Дипольный момент L_a -состояния значительно выше, чем L_b , в результате чего в полярных растворителях происходит инверсия уровней и нижним излучающим состоянием становится L_a . При этом спектры флуоресценции 7-азаиндола в полярных растворителях имеют аномально большой стоксов сдвиг. В нейтральных растворителях (гексане, циклогексане и др.) спектр флуоресценции 7-азаиндола имеет максимум при $\lambda_{\text{макс}} = 320$ нм, тогда как в апротонном полярном растворителе ацетонитриле $\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм [7, 8]. Кроме того, в углеводородных растворителях при высокой концентрации молекул хромофора и в спиртах 7-азаиндол имеет две полосы флуоресценции F_1 и F_2 . [9]. Полоса F_1 соответствует флуоресценции мономеров. Полоса F_2 с $\lambda_{\text{макс}} \sim 500$ нм связана с образованием димеров в углеводородных растворителям в спиртах за счет двойной водородной связи. В возбужденном состоянии происходит двойной перенос протона, ведущий к образованию таутомеров, ответственных за излучение F_2 .

Сильная зависимость от свойств микроокружения затрудняет исследование фотофизических характеристик и индивидуальных особенностей молекул 7-азаиндола. В связи с этим актуально изучение фотофизических свойств изолированных молекул в газовой фазе, в которой димеры не образуются и отсутствует влияние растворителя. Настоящая работа посвящена исследованию спектрально-кинетических характеристик поглощения и люминесценции 7-азаиндола в высокотемпературных парах.

Эксперимент. Спектры поглощения измерены с помощью импульсной лампы Hamamatsu-L4633 и спектрографа SDH-4 фирмы Solar-LS, в котором используется ПЗС-матрица Hamamatsu-S7031. Измерена интенсивность излучения лампы, прошедшего через кювету с парами исследуемого вещества (I_1) и без паров (I_2). Оптическая плотность D рассчитана по формуле

$$D = -\lg(I_1/I_2).$$

Спектры флуоресценции зарегистрированы с помощью спектрографа SDH-4. Возбуждение молекул осуществлялось наносекундными импульсами второй гармоники лазера на красителях (родамин 6Ж), а также импульсами третьей гармоники лазера на титане с сапфиром. Накачка титансапфирового лазера и лазера на красителях осуществлялась наносекундными импульсами второй гармоники YAG:Nd³⁺-лазера.

Измерения длительной люминесценции проведены на автоматизированном лазерном спектрометре, позволяющем регистрировать кинетику люминесценции для разных длин волн, а также спектры люминесценции на разных стадиях затухания свечения в микро- и миллисекундном временном диапазонах. В качестве возбуждающего излучения использованы импульсы второй гармоники лазера на красителях (родамин 6Ж). Энергия возбуждающего импульса изменялась от 10 до 100 мкДж. Изначально регистрировалась кинетика люминесценции фотоэлектрическим методом с помощью АЦП в узком спектральном диапазоне, выделяемом монохроматором МДР-23. Для регистрации мгновенных спектров длительной люминесценции измерялась интенсивность на определенном участке кинетической кривой. Запись спектра проводилась путем сканирования по длинам волн регистрации.

7-Азаиндол и индол фирмы Aldrich очищены методом рекристаллизации. Исследуемое вещество находилось в кварцевой кювете, из которой откачивался воздух до давления 10^{-5} Торр. Давление паров задавалось температурой нижней печи ($T_{\rm H}$), в которой находился отросток с веществом. Верхняя оптическая часть кюветы находилась в верхней печи, с помощью которой задавалась температура паров ($T_{\rm B}$).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, *а* представлены спектры поглощения и флуоресценции паров 7-азаиндола и паров индола, измеренные в тех же экспериментальных условиях. Спектр поглощения паров индола в диапазоне 240—300 нм (рис. 1, δ) совпадает со спектрами, полученными в работах [10, 11], что указывает на корректность методики измерения. Спектр поглощения 7-азаиндола в диапазоне 240—300 нм представляет собой широкую полосу, на фоне которой наблюдается последовательность колебательных максимумов. Длинноволновый максимум с $\lambda_{\text{макс}} = 289$ нм соответствует 0—0-переходу $S_0 \rightarrow S_1$ полосы электронного поглощения. Это значение $\lambda_{\text{макс}}$ близко к длинноволновому максимуму спектра поглощения 7-азаиндола в аргоновой матрице [12], сверхзвуковой струе [13] и газовой фазе [14]. Согласно теоретическим расчетам, спектр поглощения в диапазоне 240—300 нм формируется двумя электронными переходами из основного S_0 -осстояния в возбужденные синглетные состояния S_1 и S_2 , которые обозначаются L_b и L_a . Переход $S_0 \rightarrow L_a$ более интенсивный

и имеет силу осциллятора, в два раза большую, чем переход $S_0 \rightarrow L_b$. Из рис. 1 видно, что в спектре поглощения индола полосы $S_0 \rightarrow L_b$ и $S_0 \rightarrow L_a$ разделены и полоса $S_0 \rightarrow L_a$ более интенсивная, тогда как в спектре поглощения 7-азаиндола эти полосы накладываются друг на друга. Это означает, что разница в уровнях энергии L_b - и L_a -состояний в молекулах индола больше, чем у 7-азаиндола. Более выраженная колебательная структура спектра поглощения 7-азаиндола по сравнению с индолом связана, по-видимому, с наложением колебательных максимумов двух электронных полос поглощения $S_0 \rightarrow L_a$ и $S_0 \rightarrow L_b$. Из спектра поглощения 7-азаиндола нельзя определить положение 0—0-перехода второй полосы электронного поглощения $S_0 \rightarrow L_a$. Из спектра магнитного кругового дихроизма 7-азаиндола в этаноле определено положение второго электронного перехода при 276.4 нм [15]. Такое же значение получено в теоретических расчетах [16].

Спектры флуоресценции паров 7-азаиндола зависят от длины волны возбуждающего излучения. При возбуждении в области 0—0-перехода ($\lambda_{возб} = 289$ нм) в спектре флуоресценции наблюдается квазилинейчатая структура на фоне диффузной полосы. По мере отклонения энергии возбуждающего кванта от энергии 0—0-перехода увеличивается ширина квазилиний и уменьшается вклад квазилинейчатой составляющей. Область длин волн возбуждения, при которых спектры флуоресценции сохраняют квазилинейчатую структуру, называемая зоной возбудимости, для паров 7-азаиндола находится в диапазоне ~288—290 нм. При других длинах волн возбуждения наблюдается только диффузная полоса, которая сдвинута в длинноволновую сторону относительно квазилинейчатой полосы. На рис. 1, *а* (кривая 2) показан диффузный спектр флуоресценции при $\lambda_{возб} = 284$ нм.



Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2, 3) 7-азаиндола (a) и индола (б) в газовой фазе: $a - \lambda_{возб} = 289$ (2) и 284 нм (3), $T_{\rm H} = 353$ K, $T_{\rm B} = 383$ K; $\delta - \lambda_{возб} = 284$ (2) и 280 нм (3), $T_{\rm H} = 333$ K, $T_{\rm B} = 373$ K

Квазилинейчатые спектры флуоресценции органических соединений в высокотемпературных парах при возбуждении молекул вблизи 0—0-перехода наблюдались ранее для анилина, нафталина, антрацена и др. [16]. Объяснение этих спектров дано на примере молекулы антрацена в работах Мирумянца с соавт. [17, 18]. По мнению этих авторов, всю совокупность нормальных колебаний многоатомной молекулы можно разделить на систему высокочастотных, оптически активных колебаний (K_1) и систему низкочастотных, оптически неактивных колебаний (K_2) . При температуре паров $T \sim 400 \text{ K}$ колебательные состояния системы низкочастотных осцилляторов K_2 заселены термически, тогда как осцилляторы системы K_1 находятся преимущественно на нулевом колебательном уровне. Квазилинейчатые спектры обусловлены селективным возбуждением молекул на нулевой колебательный уровень возбужденного электронного состояния и излучательными переходами из этого состояния на уровни высокочастотных оптически активных колебаний основного электронного состояния. Определяющим в развитии диффузной составляющей является возмущающее действие низкочастотных колебаний на электронную систему молекулы, в результате чего колебания становятся оптически активными и переналожение их в спектре излучения образует диффузную составляющую. С увеличением превышения энергии возбуждающего кванта над энергией 0—0-перехода заселяются более высокие уровни низкочастотных колебаний, что приводит к росту вклада диффузной составляющей до полного исчезновения квазилинейчатой структуры.

Поскольку молекулы 7-азаиндола имеют близкое расположение нижних возбужденных синглетных $\pi\pi^*$ -состояний L_a и L_b и при электронном возбуждении они испытывают структурную релаксацию, которая приводит к смещению уровней L_b и L_a [16], возникает вопрос о природе нижнего излучающего состояния. Из закономерностей формирования квазилинейчатого спектра можно сделать вывод, что при возбуждении вблизи 0—0-перехода излучающим состоянием молекул 7-азаиндола в высокотемпературных парах является L_b. Этот вывод подтверждается близким положением максимумов квазилинейчатого спектра и основных максимумов спектра флуоресценции 7-азаиндола в сверхзвуковой струе [19], которые свойственны излучательному переходу из L_b -состояния. При других длинах волн возбуждающего излучения ($\lambda_{возб}$) спектр флуоресценции является диффузным с максимумом при λ_{макс} = 305 нм и сдвинут в длинноволновую сторону относительно квазилинейчатого спектра. Возможно, в этом случае L_a -состояние вносит существенный вклад во флуоресценцию паров 7-азаиндола. Сравнение со спектром флуоресценции паров индола подтверждает этот факт. У молекул индола в газовой фазе нижним излучающим является Lb-состояние. Спектр флуоресценции паров индола также имеет квазилинейчатую структуру при возбуждении молекул вблизи 0-0-перехода $(\lambda_{B030} = 284 \text{ нм})$. При $\lambda_{B030} = 280 \text{ нм}$ спектр флуоресценции является диффузным, однако в отличие от 7-азаиндола диффузная полоса спектра флуоресценции индола имеет колебательную структуру.

В спектре длительной люминесценции паров 7-азаиндола отсутствует аннигиляционная замедленная флуоресценция (АЗФ), спектрально совпадающая с быстрой флуоресценцией. Однако наблюдается свечение в длинноволновой области с $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм (рис. 2, *a*), которое затухает в микросекундном временном диапазоне. Кинетика люминесценции показана на рис. 2, *б*. На начальном участке кинетики в диапазоне 0—15 мкс наблюдается разгорание люминесценции. Интенсивность люминесценции в точке максимума кинетической кривой пропорциональна квадрату интенсивности возбуждающего излучения. Данное свечение не является фосфоресценцией, так как оно не совпадает по спектру с фосфоресценцией 7-азаиндола, измеренной в аргоновой матрице и замороженных растворах [12]. Хотя спектр близок по положению к спектру флуоресценции димеров 7-азаиндола в жидких растворах, это свечение не связано с люминесценцией димеров, так как в газовой фазе димеры не образуются и в спектре флуоресценции димерная составляющая не наблюдается.

Для интерпретации этого свечения воспользуемся аналогией с молекулами родственного соединения — индола. В парах индола также отсутствует АЗФ и наблюдается длительная люминесценция вблизи 535 нм [20, 21]. Особенность молекул индола в газовой фазе — сильная зависимость квантового выхода флуоресценции от длины волны возбуждающего излучения или от запаса колебательной энергии в возбужденном синглетном состоянии. Превышение запаса колебательной энергии над равновесным на 5000 см⁻¹ для молекул индола приводит к росту вероятности безызлучательных переходов на два порядка [22]. Это связано с дополнительным вкладом в процессы безызлучательной дезактивации возбужденных синглетных состояний индола диссоциации N–H-связи, скорость которой растет с увеличением запаса колебательной энергии. Данные фотофизические свойства молекул индола объясняются близким расположением двух нижних возбужденных синглетных $\pi\pi^*$ -состояний L_a и L_b .



Рис. 2. Спектр (*a*) и кинетика (б) длительной люминесценции на временной задержке $-\Delta t = 20$ мкс 7-азаиндола в газовой фазе; $T_{\rm H} = 363$ K, $T_{\rm B} = 393$ K, $\lambda_{\rm B036} = 289$ нм; на вставке — кинетика разгорания длительной люминесценции

В [22] предполагалось, что состояние L_a является диссоциативным относительно N–H-связи и его заселение с ростом запаса колебательной энергии приводит к эффективной диссоциации молекул индола. Позднее показано [23, 24], что диссоциация молекул индола происходит через связь L_a -со-стояния с $\pi\sigma^*$ -состоянием, которое является диссоциативным относительно N–H координат.

Образующиеся при аннигиляции триплетных состояний молекулы в S_1 -состоянии имеют избыточный над равновесным запас колебательной энергии ~15000 см⁻¹, очень низкий квантовый выход флуоресценции и распадаются безызлучательно преимущественно путем диссоциации N–H-связи с образованием свободных радикалов. Этим объясняется отсутствие АЗФ в парах индола. Люминесценция в длинноволновой области с $\lambda_{\text{макс}} = 535$ нм интерпретирована как люминесценция свободных радикалов, образующихся при диссоциации N–H-связи. Заселение возбужденных состояний свободных радикалов происходит путем переноса энергии от триплетных состояний индола на дублетные состояния свободных радикалов. Время жизни этого свечения определяется временем жизни триплетных состояний и находится в микросекундном диапазоне.

У молекул 7-азаиндола разница между уровнями энергии L_a и L_b -состояний ниже, чем у индола [6]. Отсутствие АЗФ в газовой фазе также можно объяснить низким квантовым выходом флуоресценции синглетно-возбужденных молекул, образующихся в результате триплет-триплетной аннигиляции (TTA). Этот вывод подтверждается экспериментальными данными по зависимости относительного квантового выхода флуоресценции от длины волны возбуждающего излучения (рис. 3). Квантовый выход флуоресценции снижается с уменьшением $\lambda_{воз6}$ и при $\lambda_{воз6} = 250$ нм он на ~2 порядка ниже, чем при $\lambda_{воз6} = 290$ нм. Аннигиляция триплетных состояний равносильна возбуждению молекул излучением с $\lambda_{воз6} \sim 208$ нм, поскольку энергия возбужденного синглетного состояния, образующегося при TTA, равна удвоенной энергии триплетных состояний E_T ($E_T \sim 24100$ см⁻¹ [12]). По аналогии с индолом можно предположить, что такие состояния распадаются преимущественно путем диссоциации N–H-связи с образованием свободных радикалов и длительную люминесценцию с $\lambda_{макс} = 520$ нм можно интерпретировать как люминесценцию свободных радикалов, возбужденные состояния которых заселяются путем переноса энергии от триплетных состояний 7-азаиндола на дублетные состояния которых заселяются путем переноса.



Рис. 3. Зависимость относительного квантового выхода флуоресценции 7-азаиндола в газовой фазе от длины волны возбуждающего излучения, $T_{\rm H}$ = 333 K, $T_{\rm B}$ = 373 K

Схема фотофизических процессов, приводящих к данному длительному свечению, может быть представлена следующем в виде. Триплетные состояния мономеров образуются после поглощения молекулой кванта света и интеркомбинационной конверсии из возбужденного синглетного состояния в триплетное:

$$S_0 + hv_{BO30} \rightarrow S_1 \rightarrow T_2$$

Аннигиляция триплетных состояний мономеров приводит к диссоциации N–H-связи и образованию свободных радикалов в основном дублетном состоянии D₀:

$$T_1 + T_1 \rightarrow S_1^* \rightarrow D_0 + H$$

Возбужденные состояния димеров D_1 заселяются путем переноса энергии от триплетных состояний 7-азаиндола на дублетные состояния свободных радикалов. Такой перенос должен идти с высокой эффективностью, поскольку разрешен спиновыми правилами отбора и уровень энергии триплетных состояний 7-азаиндола лежит выше, чем первый возбужденный дублетный уровень свободных радикалов:

$$T_1 + D_0 \rightarrow S_0 + D_1$$
$$D_1 \rightarrow D_0 + h \nu_{ДЛ}$$

Наблюдаемые закономерности в длительной люминесценции паров 7-азаиндола согласуются с данной моделью. Из этой модели следует, что интенсивность длительной люминесценции I(t) про-порциональна концентрации молекул в триплетном состоянии и концентрации свободных радикалов:

$$I(t) = kT(t)R(t), \tag{1}$$

где T(t) и R(t) — зависимости концентрации триплетных состояний и свободных радикалов от времени; k — коэффициент пропорциональности.

Разгорание длительной люминесценции на начальном участке кинетики является результатом роста концентрации свободных радикалов, образующихся при ТТА за счет диссоциации N–H-связи (рис. 2, *б*, вставка). Образование свободных радикалов за счет ТТА описывается уравнением:

$$dR(t)/dt = pk_{TT}T^{2}(t),$$
(2)

где p — вероятность образования свободных радикалов в результате TTA; k_{TT} — константа скорости TTA. При лазерном возбуждении скорость затухания триплетных состояний, как правило, определяется скоростью TTA. В этом случае затухание триплетных состояний описывается формулой [25]:

$$T(t) = T_0 / (1 + k_{TT} T_0 t).$$
(3)

Подставляя формулу (3) в (2) и решая уравнение (2), получаем зависимость концентрации свободных радикалов от времени:

$$R(t) = pk_{TT}T_0^2 t / (1 + k_{TT}T_0 t).$$
(4)

С учетом формул (3) и (4) выражение для интенсивности люминесценции принимает вид

$$I(t) = kpk_{TT}T_0^{3}t/(1 + k_{TT}T_0t)^{2}.$$
(5)

Из (5) следует, что максимальная интенсивность люминесценции $I_{\text{макс}} = kpT_0^2/4$ пропорциональна квадрату начальной концентрации молекул в триплетном состоянии, т. е. пропорциональна квадрату интенсивности возбуждающего излучения, что соответствует экспериментальным данным.

Кривая затухания длительной люминесценции, согласно (1), определяется кинетикой затухания триплетных состояний и свободных радикалов. Неэкспоненциальность этой кривой можно объяснить неэкспоненциальностью кинетики затухания триплетных состояний, поскольку в условиях лазерного возбуждения в газовой фазе вследствие высокой константы скорости диффузии скорость затухания триплетных состояний определяется, как правило, процессами TTA.

Заключение. Спектр поглощения 7-азаиндола в области 240-300 нм формируется двумя перекрывающимися электронными переходами $S_0 \rightarrow L_b$ и $S_0 \rightarrow L_a$, имеет широкую полосу, на фоне которой проявляется последовательность колебательных максимумов. Длинноволновой максимум с $\lambda_{\text{макс}}$ = = 289 нм относится к 0—0-переходу $S_0 \rightarrow L_b$. В спектре люминесценции наблюдаются две полосы: полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 305$ нм относится к быстрой флуоресценции, с $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм — к длительной люминесценции. Спектр флуоресценции при возбуждении в области 0—0-перехода ($\lambda_{возб} = 289$ нм) имеет квазилинейчатую структуру на фоне диффузной полосы. При других длинах волн возбуждения в спектре флуоресценции наблюдается только диффузная полоса, сдвинутая в длинноволновую сторону относительно квазилинейчатой полосы. В спектре длительной люминесценции паров 7-азаиндола отсутствует аннигиляционная замедленная флуоресценция, спектрально совпадающая с быстрой флуоресценцией. Причиной этого является низкий квантовый выход флуоресценции синглетно-возбужденных молекул, образующихся в результате триплет-триплетной аннигиляции. Длительная люминесценция с $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм, затухающая в микросекундном временном диапазоне, интерпретирована как люминесценция свободных радикалов, образующихся в результате триплет-триплетной аннигиляции, возбужденные состояния которых заселяются путем переноса энергии от триплетных состояний 7-азаиндола на дублетные состояния свободных радикалов.

- [1] Г. Н. Тен, О. Е. Глухова, М. М.Слепченков, В. И. Баранов. Опт. и спектр., 120 (2016) 377-384
- [2] M. Negrerie, F. Gai, J.-C. Lambry, J.-L. Martin, W. J. Petrich. J. Phys. Chem., 97 (1993) 5046-5049
- [3] Y. Chen, F. Gai, W. J. Petrich. J. Phys. Chem., 98 (1994) 2203–2209
- [4] H. Sekiya, K. Sakota. J. Photochem. Photobiol. C, 9 (2008) 81–91
- [5] J. Catalan, P. Perez, J. C. del Valle, J. L. G. de Paz, M. Kasha. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 101 (2004) 419-422
- [6] C. A. Taylor, M. A. El-Bayomi, M. Kasha. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 63 (1969) 253-260
- [7] C. Carmona, E. Garcia-Fernandez, J. Hidalgo, A. Sanchez-Coronilla, M. Balon. J. Fluoresc., 24 (2014) 45-55
- [8] O.-H. Kwon. A. H. Zewail. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 104 (2007) 8703-8708
- [9] K. C. Ingham, A. E. El-Bayoumi. J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 1674–1682
- [10] **Н. А. Борисевич, Т. Ф. Райченок.** Журн. прикл. спектр., **74**, № 2 (2007) 218—222 [**N. A. Borisevich, Т. F. Raichenok.** J. Appl. Spectr., **74** (2007) 245—250]
- [11] R. Livingstone, O. Schalk, A. E. Boguslavskiy, G. Wu, L. T. Bergendahl, A. Stolow, M. J. Paterson, D. Townsend, J. Chem. Phys., 135 (2011) 194307(1-12)
- [12] P. Ilich. J. Mol. Struct., 354 (1995) 37-47
- [13] K. Fake, K. Kaja. J. Phys. Chem., 93 (1989) 614-621
- [14] K. H. Hassan, J. M. Hollas. J. Mol. Spectr., 138 (1989) 398-412
- [15] H. Bulska, F. Grabowska, B Pakula, J. Sepiol, J. Waluk, U. P. Wild. J. Lumin., 29 (1984) 65-81
- [16] L. Serrano-Andres, A. C. Borin. Chem. Phys., 262 (2000) 267-283
- [17] С. О. Мирумянц, Е. А. Вандюков, Ю. С. Демчук, В. К. Козлов. Журн. прикл. спектр., 33 (1980) 94—99 [S. O. Mirumyants, E. A. Vandyukov, Yu. S. Demchuk, V. K. Kozlov. J. Appl. Spectr., 33
- (1980) 731—734]
- [18] С. О. Мирумянц, Ю. С. Демчук. Опт. и спектр., 40 (1976) 42-49
- [19] Y. Huang, S. Arnold. M. Sulkes. J. Phys. Chem., 100 (1996) 4734-4738
- [20] Н. А. Борисевич, А. А. Суходола, Г. Б. Толсторожев. Журн. прикл. спектр., 74, № 3 (2007)
- 341—345 [N. A. Borisevich, A. A. Sukhodola. G. B. Tolstorozhev. J. Appl. Spectr., 74 (2007) 379—384]
- [21] N. A. Borisevich, A. A. Sukhodola. G. B. Tolstorozhev. Chem. Phys., 354 (2008) 44-49
- [22] N. Glesser, H. Lami. J. Chem. Phys., 74 (1981) 6526-6527
- [23] A. L. Sobolewski, W. Domcke. Chem. Phys. Lett., 315 (1999) 293-298
- [24] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet. Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002) 1093—1100
- [25] Г. Ф. Стельмах, М. П. Цвирко. Журн. прикл. спектр., **36**, № 4 (1982) 609—616 [G. F. Stel'makh, М. Р. Tsvirko. J. Appl. Spectr., **36** (1982) 430—434]