

КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ТУШЕНИЕ НИЗШИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ПИГМЕНТОВ И КРАСИТЕЛЕЙ

Э. И. Зенькевич, Е. И. Сагун, А. П. Лосев
и Г. П. Гуринович

Проведено исследование концентрационного тушения люминесценции (B/B_0) и образования триплетных состояний (γ/γ_0) хлорофилла *a*, феофитина *a*, Al—Cl-фта-лоцианина и Na-флуоресцеина в замороженных растворах ($t = -80, -90$ и -196°C). Показано, что в области концентраций $C = 10^{-2} \div 10^{-1}$ М/л кривые B/B_0 идут круче, чем кривые γ/γ_0 для всех исследованных соединений. Полученные результаты объяснены увеличением вероятности интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние, вызванным взаимодействием молекул люминофоров при их сближении. Обсуждаются возможные причины возрастания безызлучательной дезактивации синглетных возбужденных состояний при увеличении концентрации молекул в растворе.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по разнообразным проявлениям межмолекулярных взаимодействий в концентрированных растворах красителей и пигментов. Однако проблема концентрационного тушения люминесценции сложных органических молекул еще далека от своего полного разрешения. Существующие теории этого явления (наличие сферы мгновенного тушения по Вавилову [1], ассоциационная теория [2-4], предположение о квантовых потерях в актах переноса энергии между молекулами [5-7]) нельзя признать законченными и достаточно общими. Так, в теории Вавилова остается невыясненной физическая сущность сферы мгновенного тушения. Ассоциационная теория не объясняет концентрационного тушения в случае постоянства электронных спектров. Существование квантовых потерь в актах миграции, наличие которых связывается с антистоксовым падением выхода флуоресценции, не подтверждается экспериментами, в которых показано, что квантовый выход люминесценции для широкого круга объектов неизменен и при антистоксовом возбуждении [8, 9].

В условиях высоких концентраций сложных молекул в растворе ($C \geq 10^{-2}$ м/л), когда межмолекулярные расстояния становятся сравнимыми с размерами молекулы люминофора, можно ожидать значительного увеличения энергии взаимодействия между этими центрами и как следствие изменения вероятностей внутримолекулярных переходов. В этой связи становятся необходимыми параллельные исследования концентрационного тушения флуоресценции (B/B_0) и образования триплетных состояний (γ/γ_0). В работах [10, 11] был обнаружен параллелизм в ходе кривых тушения B/B_0 и γ/γ_0 для хлорофилла *b* в лецитине ($C = 10^{-5} \div 10^{-2}$ м/л) при постоянстве времени жизни триплетов. Следовательно, в указанной области концентраций индуктивно-резонансные взаимодействия не изменяют соотношения между вероятностью излучательного перехода и вероятностью интеркомбинационной конверсии в молекулах хлорофилла *b*, хотя концентрационное тушение люминесценции уже весьма существенно. В работе [12] отмечается, что для ряда ароматических соединений (за исключением 2-Cl-9,10-диметилантрацена) концентрационное тушение флуо-

ресценции до $C=10^{-1}$ М/л не сопровождается образованием значительного количества триплетных молекул. Между тем в работах [13, 14] обнаружено расхождение в ходе кривых B/B_0 и γ/γ_0 и для пирена в этаноле и гексане при $t=20^\circ\text{C}$, исследованного до концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ М/л. Наблюдаемое расхождение авторы объясняют влиянием эксимеров, образующихся при увеличении концентрации пирена, диссоциация которых приводит к дополнительному образованию триплетных мономерных молекул. Таким образом, в каждом конкретном случае вопрос о концентрационном тушении требует тщательного экспериментального исследования.

В нашей предыдущей работе [15] мы сообщали, что для раствора хлорофилла в касторовом масле в диапазоне концентраций $10^{-2} \div 10^{-1}$ М/л наблюдается расхождение в ходе концентрационных зависимостей относительных квантовых выходов флуоресценции (B/B_0) и образования триплетных состояний (γ/γ_0). С целью проверки достаточной общности обнаруженного явления мы провели аналогичные исследования концентрационного тушения флуоресценции и образования триплетных состояний для феофитина а, Al—Cl-фталочианина и Na-флуоресцеина.

Методика

Растворителем для хлорофилла а и феофитина а служило касторовое масло, Al—Cl-фталочианин исследовался в диметилформамиде, Na-флуоресцеин — в глицерине. Измерения были выполнены при $t=-80, -90$ и -196°C , когда растворитель представлял жесткую матрицу. В этом случае все диффузионные процессы, приводящие к тушению триплетного состояния [17], были практически устранены. Квантовый выход образования триплетных состояний измерялся на стандартной установке флеш-фотолиза, флуоресцентные измерения были выполнены на спектрофлуориметре «Fica-55». Методика приготовления образцов, условия эксперимента и обработка экспериментальных результатов подробно изложены в работах [15, 16, 18]. Импульсное возбуждение растворов пигментов осуществлялось через светофильтры КС-10 или КС-13, а красителя — через комбинацию светофильтров СЗС-22 и ЖС-11. Регистрация триплет-триплетного поглощения проводилась для хлорофилла а и Al—Cl-фталочианина при длине волны $\lambda=472$ нм, для феофитина а — при $\lambda=452$ нм и для Na-флуоресцеина — при $\lambda=572$ нм. В табл. 1 представлены основные

Таблица 1

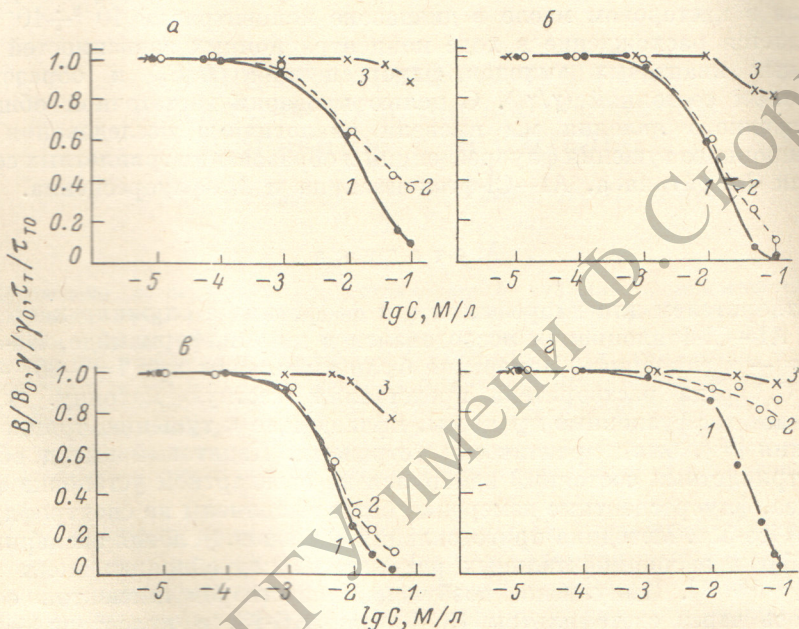
Вещество	B_0	τ_S, c	γ_0	τ_T, c
Феофитин а	0.21	$7.3 \cdot 10^{-9}$	0.79	$8 \cdot 10^{-4}$
Хлорофилл а	0.35	$6.8 \cdot 10^{-9}$	0.65	$2 \cdot 10^{-3}$
Al—Cl-фталочианин	0.51	$8.4 \cdot 10^{-9}$	0.50	$1 \cdot 10^{-3}$
Na-флуоресцеин	0.97	$4 \cdot 10^{-9}$	0.008	$8 \cdot 10^{-2}$

характеристики синглетных и триплетных состояний исследованных систем для $C=10^{-5}$ М/л при низких температурах.

Значения B_0 , γ_0 и τ_T , а также τ_S для феофитина и хлорофилла измерены в данной работе. В качестве эталонного вещества использовали раствор хлорофилла а в эфире, величины B_0 и γ_0 для которого определены достаточно надежно [19, 20]. Значения τ для Al—Cl-фталочианина и Na-флуоресцеина взяты из литературы [21, 22]. Ошибка в измерении относительных квантовых выходов интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние составляет 15—20% для разбавленных растворов, при высоких концентрациях она повышается до 30%. Погрешность измерений относительных квантовых выходов люминесценции оценивается в пределах 10—15%.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные результаты исследования относительных квантовых выходов флуоресценции (B/B_0) и интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние (γ/γ_0) для выбранных соединений представлены на рисунке. Здесь же приведены зависимости среднего времени жизни триплетного состояния от концентрации, полученные при $t = -196^\circ \text{C}$. Концентрационные зависимости характеристик триплетного состояния для пигментов и красителя, найденные из данных по $T-T$ -возникновению и по $T-T$ -просветлению (в максимумах основных полос поглощения),



Концентрационные зависимости относительных квантовых выходов флуоресценции (1), образования триплетных состояний (2) и времени жизни триплетного состояния (3) феофитина *a* в касторовом масле (а), хлорофилла *a* в касторовом масле (б), Al—Cl-фталочианина в диметилформамиде (в) и Na-флуоресцеина в глицерине (г).

$B, \gamma - t = -90^\circ$ (а, б), -196° (в) и -80°C (г); $\tau_T - t = -196^\circ \text{C}$ (а, б, в, г).

оказываются практически совпадающими. Таким образом, в работе были исследованы спектрально-люминесцентные характеристики мономерных молекул. Влияние ассоциатов обнаруживается лишь при концентрациях выше $(4 \div 5) \cdot 10^{-2} \text{M/l}$, в этом случае проводился учет влияния неактивного поглощения возбуждающего света ассоциатами и вклада их свечения в люминесценцию мономеров (для феофитина *a*, хлорофилла *a* и Al—Cl-фталочианина). Кроме того, специальные опыты показали, что в данных условиях регистрации триплет-триплетное поглощение ассоциатов отсутствует, а квантовый выход интеркомбинационной конверсии у них значительно меньше, чем у мономеров [23].

Как видно из рисунка, в области концентраций $10^{-5} \div 10^{-2} \text{M/l}$ кривые B/B_0 и γ/γ_0 для каждого из выбранных соединений практически совпадают. При более высоких концентрациях кривые B/B_0 идут круче, чем кривые γ/γ_0 , причем наблюдаемое различие превышает погрешность измерений. Для анализа полученных результатов предположим, что при увеличении концентрации молекул межпигментное взаимодействие может приводить к изменению вероятностей внутримолекулярных переходов в мономерных. При низких концентрациях, когда это взаимодействие практически отсутствует, для исследованных объектов выполняется следующее соотношение $\gamma_0 + B_0 = 1$, т. е. вероятность внутренней конверсии (d) значительно меньше вероятностей интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние (r)

и излучательного перехода с нижнего возбужденного синглетного уровня (f). Используя известные выражения для величин B, γ и τ , можно получить следующие соотношения:

$$\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)\left(\frac{B}{B_0}\right) = \left(\frac{r}{r_0}\right)\left(\frac{f}{f_0}\right), \quad (1)$$

$$r = \frac{f\gamma}{B}, \quad (2)$$

$$d = \frac{f}{B}(1 - B - \gamma). \quad (3)$$

Поскольку в наших экспериментах спектры поглощения мономеров практически неизменны вплоть до концентраций $1 \cdot 10^{-1}$ М/л, то можно предположить, что вероятность излучения флуоресценции для них остается неизменной, т. е. $f=f_0$. Более того, изучение энергетики ассоциатов пигментов показывает, что даже в условиях ассоциации, т. е. сильного пигмент-пигментного взаимодействия, вероятность f в расчете на одну молекулу при агрегации не меняется [23, 24]. С учетом этих фактов выражение (1) принимает вид

$$\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)\left(\frac{B}{B_0}\right) = \frac{r}{r_0}. \quad (4)$$

Совпадение кривых тушения B/B_0 и γ/γ_0 в области концентраций $10^{-5} \div 10^{-2}$ М/л указывает на то, что вероятности внутримолекулярных переходов f и r в этих условиях не изменяются (табл. 2). Нарушение парал-

Таблица 2

Квантовые выходы флуоресценции, интеркомбинационной конверсии и вероятности внутримолекулярных переходов в зависимости от концентрации молекул в растворе

1. Феофитин a $f = 2.9 \cdot 10^7$ с ⁻¹					2. хлорофилл a $f = 5.1 \cdot 10^7$ с ⁻¹				
C, М/л	B	γ	$r \cdot 10^{-7}$, с ⁻¹	$d \cdot 10^{-7}$, с ⁻¹	C, М/л	B	γ	$r \cdot 10^{-7}$, с ⁻¹	$d \cdot 10^{-7}$, с ⁻¹
$1 \cdot 10^{-4}$	0.21	0.79	11.0	<0.1	$1 \cdot 10^{-4}$	0.35	0.65	9.6	<0.1
$1 \cdot 10^{-3}$	0.20	0.76	11.3	0.7	$1 \cdot 10^{-3}$	0.32	0.65	10.2	0.4
$1 \cdot 10^{-2}$	0.12	0.50	11.7	8.8	$1 \cdot 10^{-2}$	0.21	0.38	9.3	10.3
$5 \cdot 10^{-2}$	0.031	0.34	32.2	58.5	$5 \cdot 10^{-2}$	0.018	0.16	44.2	234.0
$1 \cdot 10^{-1}$	0.019	0.29	44.0	105.8	$1 \cdot 10^{-1}$	0.002	0.031	79.0	2466.0

3. Al—Cl-фталопианин $f = 6 \cdot 10^7$ с ⁻¹					4. Na-флуоресцеин $f = 2.4 \cdot 10^8$ с ⁻¹				
C, М/л	B	γ	$r \cdot 10^{-7}$, с ⁻¹	$d \cdot 10^{-7}$, с ⁻¹	C, М/л	B	γ	$r \cdot 10^{-7}$, с ⁻¹	$d \cdot 10^{-7}$, с ⁻¹
$1 \cdot 10^{-4}$	0.51	0.50	5.9	<0.1	$1 \cdot 10^{-4}$	0.97	0.0078	0.19	0.55
$1 \cdot 10^{-3}$	0.46	0.46	5.9	1.2	$1 \cdot 10^{-3}$	0.97	0.0078	0.19	0.55
$5 \cdot 10^{-3}$	0.26	0.26	5.9	10.8	$1 \cdot 10^{-2}$	0.88	0.0078	0.19	3.1
$1 \cdot 10^{-2}$	0.12	0.15	6.8	22.0	$5 \cdot 10^{-2}$	0.22	0.006	0.64	85.1
$2 \cdot 10^{-2}$	0.048	0.106	13.1	104.0	$7.5 \cdot 10^{-2}$	0.051	0.0055	2.5	448.0
$4 \cdot 10^{-2}$	0.007	0.05	42.5	801.6	$1 \cdot 10^{-1}$	0.024	0.007	6.9	977

лелизма в ходе экспериментальных зависимостей B/B_0 и γ/γ_0 при $C > 10^{-2}$ М/л свидетельствует об увеличении вероятности r. Анализ выражения (4) показывает, что наиболее удобным объектом для наблюдения расхождения в ходе кривых B/B_0 и γ/γ_0 являются соединения, имеющие малое значение квантового выхода интерконверсии γ_0 , т. е. вероятности r_0 . В этом случае развивающиеся взаимодействия между молекулами пигментов или красителей, возмущающие π -электронную систему уровней, могут в значительной степени усилить запрещенный по спину интеркомбинационный переход $S_1 \rightarrow T_1$. Действительно, как видно из табл. 2, ми-

нимальное расхождение в величинах r_0 и r наблюдается для феофитина а (при $C=1 \cdot 10^{-1}$ М/л $r/r_0=4$), у которого максимален квантовый выход интерконверсии γ_0 из всех исследованных соединений. В то же время для Na-флуоресцеина, у которого значение γ_0 минимально, отношение $r/r_0=35$ при $C=1 \cdot 10^{-1}$ М/л, а при $C=5 \cdot 10^{-1}$ М/л $r/r_0=260$. Хлорофилл а и Al—Cl-фталоцианин обладают промежуточными значениями параметров γ_0 и B_0 . В этом случае для хлорофилла а увеличение вероятности интерконверсии составляет ~ 8.2 раза при $C=1 \cdot 10^{-1}$ М/л, а у Al—Cl-фталоцианина возрастание r в 7 раз отмечается уже при концентрации $C=4 \cdot 10^{-2}$ М/л, до которой нам удалось растворить этот пигмент. Следует отметить, что возрастание вероятности r обнаружено и в ассоциатах пигментов, в которых энергия межмолекулярного взаимодействия больше, чем в растворах [23]. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что одним из возможных путей, приводящих к концентрационному тушению флуоресценции, является увеличение вероятности интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние, которое развивается по мере усиления межмолекулярного взаимодействия при сближении молекул пигментов или красителя. Указанный эффект может носить универсальный характер, поскольку обнаруживается для соединений различных классов.

В то же время уменьшение абсолютных значений B и γ с ростом концентрации от 10^{-3} до 10^{-1} М/л указывает на существование еще одного канала дезактивации энергии электронного возбуждения в системе мономерных молекул, роль которого возрастает по мере увеличения концентрации вещества в растворе (см. данные по значениям d табл. 2). Заметим, что для всех соединений при любой концентрации вплоть до $C=10^{-1}$ М/л наблюдается независимость среднего времени жизни триплетного состояния τ_T от интенсивности возбуждающего света, которая изменялась на 2 порядка. Поэтому бимолекулярные процессы с участием триплетных состояний и последующей их дезактивацией (триплет-триплетный перенос на посторонний акцептор, триплет-триплетная аннигиляция, концентрационное тушение триплетных состояний) в рассматриваемом случае не реализуются. Таким образом, вероятной причиной уменьшения B и γ с ростом концентрации являются процессы дезактивации, развивающиеся с участием синглетных возбужденных состояний. Эти процессы в равной степени конкурируют как с излучением, так и с интерконверсией в мономерах.

Специальное исследование показало, что при использованных в работе интенсивностях возбуждения тушение синглетно-возбужденных состояний мономеров триплетно-возбужденными молекулами такого же сорта отсутствует, поскольку вероятность синглет-триплет-триплетного переноса энергии в этих условиях значительно меньше вероятности f [16].

Как видно из рисунка, даже в жесткой матрице при -196° С начиная с $C \geq 10^{-2}$ М/л наблюдается небольшое сокращение τ_T для всех соединений. Ход кривых τ_T/τ_{T_0} для всех систем аналогичен, несмотря на различные агрегационные свойства пигментов и красителя. Следовательно, сокращение τ_T не связано с присутствием в растворе агрегатов молекул. Отметим также, что в этой области концентраций полоса люминесценции мономеров пигментов и красителя постепенно смещается в длинноволновую область на $6 \div 8$ нм, причем влияние реабсорбции люминесценции в данном случае было сведено к минимуму [25]. Можно предположить, что причиной bathochromного сдвига максимумов люминесценции с ростом концентрации является неоднородное уширение электронно-колебательных уровней молекул в основном вследствие межмолекулярных взаимодействий ориентационного характера [26]. В этом случае по мере сближения молекул индуктивно-резонансный перенос энергии электронного возбуждения в системе неоднородно уширенных центров приводит к направленному стоку возбуждения на наиболее длинноволновые центры, которые могут определять люминесценцию раствора в целом. Если допустить, что в длинноволновых центрах, в которых молекулы люминофора находятся в мономерном состоянии, вероятности интерконверсии r и дезакти-

вазии триплетного состояния q имеют более высокие значения по сравнению с коротковолновыми центрами, то сокращение τ_T и возрастание вероятности g в исследуемых растворах при $C > 10^{-2}$ М/л могут быть обусловлены именно этими факторами. Из экспериментальных результатов работ [26, 27] вытекает, что значения среднего времени жизни флуоресценции τ в условиях неоднородного уширения, полученные для ряда соединений, существенно различны по структуре, и в разных средах, варьируют для коротковолновых и длинноволновых центров \sim в 2–2.5 раза. При этом в большинстве случаев значения τ на коротковолновом крае полосы люминесценции ниже, чем на длинноволновом при $\lambda_{\text{возб.}} = \text{const}$, т. е. при неизменной вероятности f длинноволновые центры характеризуются вероятностями интерконверсии g , не большими, чем коротковолновые центры. Кроме того, эксперименты, проведенные в нашей лаборатории, показали, что квантовый выход флуоресценции хлорофилла а в ацетоне не зависит от длины волны возбуждения даже в антистоксовой области спектра. Следовательно, вероятности внутримолекулярных переходов в длинноволновых мономерных центрах исследуемых соединений существенно не отличаются от соответствующих вероятностей коротковолновых центров. В то же время измеряемое сокращение величин B и возрастание вероятности g , как видно из табл. 2, составляет порядок и более. Поэтому влиянием только неоднородного уширения уровней молекул, сопряженного с индуктивно-резонансным переносом энергии возбуждения на длинноволновые центры, нельзя объяснить концентрационное тушение люминесценции и возрастание вероятности интеркомбинационного перехода в триплетное состояние. Более того тушение люминесценции имеет место и до концентраций 10^{-2} М/л, когда влияние неоднородного уширения еще не обнаруживается. В этом отношении изменение τ_T и g с ростом концентрации можно связать с изменением состояния сольватации мономерных молекул и развивающимся межпигментным взаимодействием.

Сопоставление экспериментальных результатов по тушению люминесценции и теоретических расчетов (в рамках диффузионной модели с индуктивно-резонансным механизмом миграции) показало [28], что для концентраций хлорофилла а и феофитина а выше $5 \cdot 10^{-2}$ М/л концентрационное тушение люминесценции может быть удовлетворительно описано как следствие миграции энергии электронного возбуждения от мономеров на слаболюминесцирующие димеры, являющиеся совершенными ловушками. Однако при меньших концентрациях наблюдается значительное расхождение теории и эксперимента. Кроме того, при $C < 4 \cdot 10^{-2}$ М/л в спектрах поглощения всех исследованных соединений не обнаруживается заметного количества ассоциатов, хотя концентрационное тушение люминесценции растворов имеет место и обнаруживается в растворителях различной природы и свойств, а также при различных температурах. Наконец, образование ассоциатов должно существенным образом зависеть от свойств растворителя, тогда как концентрационное тушение люминесценции, например хлорофилла а, практически одинаково в целой серии растворителей. Таким образом, тушение люминесценции пигментов и красителя в области средних концентраций ($1 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ М/л) нельзя объяснить как следствие образования истинных ассоциатов и миграции возбуждения от мономеров на эти центры тушения.

Авторы работы [29], повторившие проведенные нами ранее эксперименты [30], предполагают, что тушение люминесценции хлорофилла b с ростом концентрации в жесткой лепитиновой матрице обусловлено в основном неактивным поглощением квазидимеров (нефлуоресцирующих пар молекул, расстояние между которыми составляет 35 Å), а уменьшение времени жизни люминесценции связывается со слабым переносом энергии с мономеров на предполагаемые квазиагрегаты. По их мнению, образующиеся квазидимеры являются нелюминесцирующими (из-за частичного переноса заряда в агрегате), а их спектры поглощения не отличаются от спектров мономеров. Однако следует признать весьма условным выбор расстояния в 35 Å между молекулами в агрегате. Кроме того, количествен-

ные оценки доли таких агрегатов при $C \geq 1.2 \cdot 10^{-2}$ М/л не согласуются с экспериментальным ходом кривых деполяризации и относительного квантового выхода люминесценции хлорофилла *b* в этой области концентраций. Статистическое распределение квазидимеров, в которых молекулы мономеров находятся на расстоянии, меньшем критического расстояния переноса R_0 , также привлекается в работе [31] для объяснения концентрационного тушения люминесценции, происходящего в результате миграции возбуждения от мономерных молекул на нефлуоресцирующие квазидимеры, обладающие спектрами мономеров. Однако такая интерпретация по существу аналогична представлениям Вавилова, а механизм дезактивации возбуждения в квазидимерах остается неизвестным. Можно допустить, что центрами тушения могут являться эксимеры, поскольку в ряде случаев наблюдается возрастание длинноволновых полос свечения по сравнению с мономерными без изменения спектров поглощения растворов ($C > 2 \cdot 10^{-2}$ М/л).

Таким образом, концентрационное тушение люминесценции растворов сложных молекул обусловлено целым рядом процессов, приводящих к дезактивации энергии возбуждения синглетных мономерных молекул. Роль каждого из этих процессов оказывается различной и существенным образом зависит от концентрации люминофора, а также от его свойств и природы растворителя.

Литература

- [1] С. И. Вавилов. Собрание сочинений, т. 2. Изд. АН СССР, 1952.
- [2] Th. Förster. Fluoreszenz organischer Verbindungen. Vandenhoeck und Ruprecht in Göttingen, 1951.
- [3] В. Л. Левшин. ЖФХ, 6, 1, 1935.
- [4] В. Л. Левшин. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1260, 1965.
- [5] М. Д. Галанин. ЖЭТФ, 28, 485, 1955.
- [6] С. Воjarski, J. Kusba, G. Obermüller. Z. Naturforsch., 26, 255, 1971.
- [7] С. Воjarski, А. Вуйко, R. Вуйко, R. Twardowski. Acta Phys. chem. Szeged, 23, 93, 1977.
- [8] Е. К. Круглик. Автореф. канд. дисс., Минск, 1969.
- [9] L. E. Erikson. J. Luminesc., 5, 1, 1972.
- [10] G. Porter, G. Strauss. Proc. Roy. Soc., 295, 1, 1966.
- [11] A. R. Kelly, G. Porter. Proc. Roy. Soc., A315, 149, 1970.
- [12] С. С. Тибилев, Т. М. Вембер, В. Л. Ермолаев, А. С. Черкасов. Опт. и спектр., 39, 646, 1975.
- [13] T. Medinger, F. Wilkinson. Trans. Farad. Soc., 62, 1785, 1966.
- [14] W. Heinzelman, H. Labhart. Chem. Phys. Lett., 4, 20, 1969.
- [15] А. П. Лосев, Э. И. Зенькевич, Е. И. Сагун. Ж. прикл. спектр., 27, 244, 1977.
- [16] Э. И. Зенькевич, Е. И. Сагун, А. П. Лосев, Г. П. Гуринович. Ж. прикл. спектр., 32, 1047, 1980.
- [17] А. К. Чибисов. Химия высоких энергий, 10, 3, 1976.
- [18] Е. И. Сагун. Автореф. канд. дисс., Минск, 1977.
- [19] G. Weber, F. W. Teal. Trans. Farad. Soc., 53, 646, 1957.
- [20] P. J. Bowers, G. Porter. Proc. Roy. Soc., A296, 435, 1967.
- [21] Б. М. Джагаров, Г. П. Гуринович. Опт. и спектр., 30, 425, 1971.
- [22] Н. К. Волков, Л. А. Лимарева, В. И. Широков. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 558, 1963.
- [23] Г. П. Гуринович, А. П. Лосев, Е. И. Сагун. Ж. прикл. спектр., 26, 1028, 1977.
- [24] Э. И. Зенькевич, А. П. Лосев, Г. П. Гуринович. Мол. биол., 9, 516, 1975.
- [25] Г. П. Гуринович, А. П. Лосев, Э. И. Зенькевич. В сб.: Хлорофилл, 74. «Наука и техника», Минск, 1974.
- [26] И. М. Гулис, А. И. Комяк, В. И. Томин. Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 307, 1978.
- [27] Л. Г. Пикулик. Автореф. докт. дисс., Минск, 1973.
- [28] Э. И. Зенькевич, А. П. Лосев, Г. П. Гуринович. Миграция энергии между пигментами фотосинтетического аппарата растений. Препринт Института физики АН БССР, Минск, 1971.
- [29] A. R. Kelly, L. K. Patterson. Proc. Roy. Soc., A324, 117, 1971.
- [30] А. П. Лосев, Э. И. Зенькевич. Ж. прикл. спектр., 9, 144, 1968.
- [31] G. S. Beddard, G. Porter. Nature, 260, 366, 1976.

Поступило в Редакцию 18 сентября 1979 г.