

СПЕКТРАЛЬНО-ПОЛЯРИЗАЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МЕЗОФЕОФИТИНА a , ХЛОРИНА e_6 И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

С. С. Дворников, В. Н. Кнюкшто и К. Н. Соловьев

Измерены спектры фосфоресценции, флуоресценции, длительность фосфоресценции и квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции (при 77 К) мезохлорофилла a , Mg-хлорина e_6 и ряда их производных. Квантовый выход фосфоресценции составляет величину $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ для мезофеофитина a , мезохлорофилла a и хлорина e_6 , $8 \cdot 10^{-5}$ для Zn-мезофеофитина a и Zn-хлорина e_6 . Рассчитаны вероятности излучательных и безызлучательных переходов, определяющие скорость дезактивации энергии нижнего триплетного состояния. На основании измерения поляризационных спектров флуоресценции и фосфоресценции интерпретированы электронные спектры поглощения всех исследованных соединений, определена природа нижнего триплетного состояния и установлены механизмы излучательных интеркомбинационных переходов. На основании полученных данных произведена оценка положения T_2 уровня ($12\ 200\text{ см}^{-1}$) для формы хлорофилла a с координационным числом атома Mg, равным 5.

В наших последних работах [1-4], посвященных исследованию поляризованной люминесценции хлорофиллов и их цинковых аналогов, была обнаружена специфическая чувствительность уровней S_2 и T_2 этих соединений к экстраординации, приводящая к значительному понижению энергии уровней S_2 и T_2 при повышении координационного числа атома Mg от 5 до 6. В результате этого в молекулах хлорофиллов a и b нижним по энергии триплетным уровнем становится уровень T_2 , родственной синглетному уровню S_2 . В случае цинковых комплексов феофитинов a и b было обнаружено испускание с двух близкорасположенных триплетных уровней (дуальная фосфоресценция) [2].

Эта особенность молекул хлорофиллов позволила объяснить ряд экспериментально наблюдаемых фактов: повышенное значение $S - T$ интервала у хлорофиллов по сравнению с рядом других металлопорфиринов, значительное возрастание выхода флуоресценции при понижении температуры или при переходе к более сильным электронно-донорным растворителям, малое увеличение вероятности излучательной дезактивации состояния T_1 при переходе от Mg- к Zn-феофитину. Эта особенность хлорофиллов должна, по-видимому, иметь биологическое значение.

Для выяснения причин наблюдаемых явлений следует детально изучить влияние различных структурных факторов в хлорофиллоподобных молекулах на их электронную структуру. Несомненно и то, что обнаруженные особенности нуждаются в дальнейшем изучении.

С этой целью в настоящей работе проведено экспериментальное исследование мезохлорофилла a , Mg-хлорина e_6 , структурные формулы которых представлены на рис. 1, и ряда их производных (мезофеофитина a , Zn-мезофеофитина a , хлорина e_6 , Zn-хлорина e_6). Мезохлорофилл a в структурном отношении отличается от хлорофилла a тем, что в положении 2 винильная группа восстановлена до этильной. В случае хлорина e_6 имеют место более значительные изменения структуры молекулы: разомкнуто

циклопентановое кольцо, отщеплен фитольный «хвост». (Нами исследовался хлорин e_6 в форме триметилового эфира, рис. 1).

Мезофеофитин a получался обработкой мезохлорофилла a 3%-й соляной кислотой. Цинковые комплексы хлорина e_6 и мезофеофитина a получены по модифицированной методике [5], магниевый комплекс хлорина e_6 по методике работы [6]. Все соединения хроматографировались на сахарозе. Для проверки того, что в процессе получения металлокомплексов не происходит изменения структуры исследованных соединений, производилось обратное получение хлорина e_6 и мезофеофитина a , свободных от металлов, и сравнение их по спектрально-люминесцентным свойствам с исходными. Спектры поглощения, возбуждения люминесценции, флуоресценции и фосфоресценции в обоих случаях были тождественны.

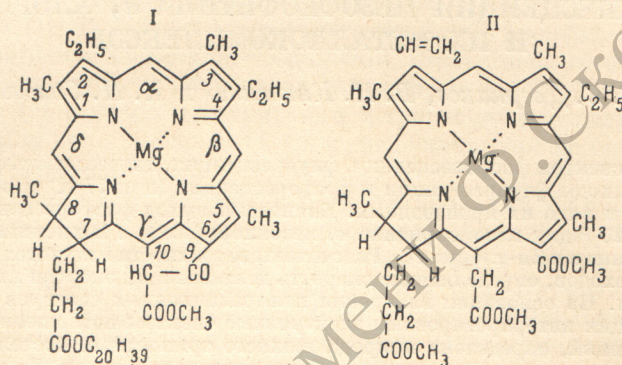


Рис. 1. Структуры исследованных соединений.

I — мезохлорофилл a ; II — Mg-хлорин e_6 .

Спектрально-люминесцентные характеристики и длительность фосфоресценции измерены на установках, описанных в работе [4]. Методика поляризационных измерений описана в работе [7].

На рис. 2, 3 представлены спектры поглощения всех исследованных соединений, измеренные при 77 К, и низкотемпературные поляризационные спектры флуоресценции и фосфоресценции. Низкотемпературные спектры поглощения хлорина e_6 (рис. 2, a) и мезофеофитина a (рис. 3, a), как и в случае феофитина a , отличаются от спектров при комнатной температуре лишь сужением и незначительным (1—3 нм) bathochromным сдвигом полос поглощения. Первый электронный переход у хлорина e_6 расположен при 664 нм, у мезофеофитина a — при 652 нм (при 77 К). Анализ поляризационных данных и зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции показывают, что 0—0-полоса второго электронного перехода у обоих соединений расположена при 530 нм. Форма спектров и энергии электронных переходов у хлорина e_6 , мезофеофитина a и феофитина a (0—0-полоса первого электронного перехода — 664 нм, 0—0-полоса второго электронного перехода — 534 нм) близки, т. е. произведенные нарушения хлорофилльной структуры слабо изменяют π -электронное облако. В области полосы Sore поляризационные данные показывают наличие двух электронных переходов аналогично феофитину a [1]. Значение степени поляризации ($P_{\text{пл.}}$) — 23% у мезофеофитина a , измеренное при возбуждении в полосе 530 нм ($S_0 \rightarrow S_2$), незначительно отличается от теоретически предельного значения $-1/3$ для взаимноперпендикулярных осцилляторов излучения и поглощения. У хлорина e_6 во втором электронном переходе $P_{\text{пл.}}$ — 3%.

Следует отметить, что интенсивность 0—0-полосы второго электронного перехода у хлорина e_6 несколько ниже, чем у феофитина a и мезофеофитина a , и значительное отличие от предельного значения $-1/3$

может быть обусловлено перекрытием 0—0-полосы второго электронного перехода с колебательными спутниками первого электронного перехода, которым соответствуют положительные значения $P_{фл.}$. Однако возможно и другое объяснение, а именно заметное отличие от 90-градусного угла между осцилляторами первого и второго электронного перехода.

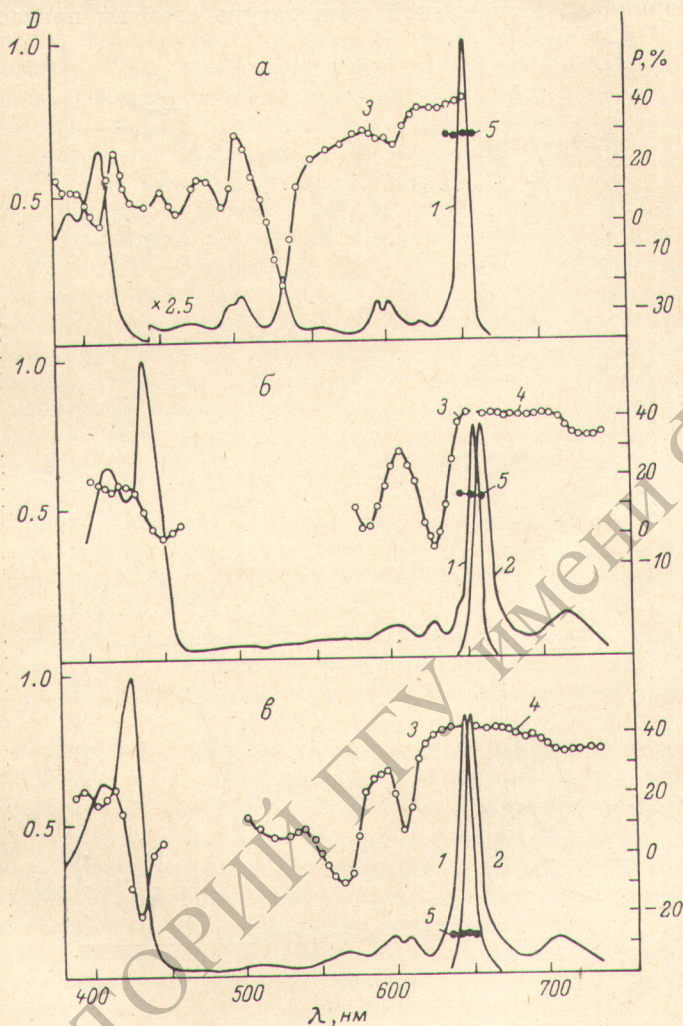


Рис. 2. Спектры поглощения (1), флуоресценции (2), поляризационные спектры флуоресценции (3) [$\lambda_{рег.} = 656$ нм (а), $\lambda_{рег.} = 660$ нм (б), $\lambda_{рег.} = 650$ нм (в)], зависимости степени поляризации от длины волны флуоресценции (4) [$\lambda_{возб.} = 654$ нм (б), $\lambda_{возб.} = 645$ нм (в)] и поляризационные спектры фосфоресценции (5) [$\lambda_{рег.} = 905$ нм (а), $\lambda_{рег.} = 925$ нм (б), $\lambda_{рег.} = 890$ нм (в)] мезофитофитина а (а), мезохлорофилла а (б) Zn-мезофитофитина а (в) в смеси диэтиловый эфир—петролейный эфир (1 : 1) при 77 К.

Спектры поглощения магниевых комплексов мезофитофитина а (мезохлорофилл а) и хлорина e_6 при понижении температуры трансформируются, как и в случае хлорофиллов, т. е. первый электронный переход испытывает длинноволновой сдвиг на ~ 200 $см^{-1}$, а второй смещается более значительно ~ 1800 $см^{-1}$. Как следует из поляризационных данных, у мезохлорофилла а первый электронный переход расположен при 654 нм, второй при 628 нм, у Mg-хлорина e_6 — при 670 и 648 нм соответственно (рис. 2, б и 3, б). В области полосы Core наблюдаются два электронных перехода. Если последовательность синглетных уровней у Mg-хлорина e_6 в символах Платта [8] Q_x, Q_y, B_x, B_y такая же, как и у хлорофилла а,

то у мезохлорофилла a в полосе S_{00} последовательность обратная: V_y, V_x .

На рис. 2, ϵ и 3, ϵ представлены низкотемпературные спектры поглощения и значения степени поляризации, измеренные при регистрации в 0—0-полосе флуоресценции и фосфоресценции для Zn -мезофеофитина a и Zn -хлорина e_6 . При низкой температуре спектры поглощения этих

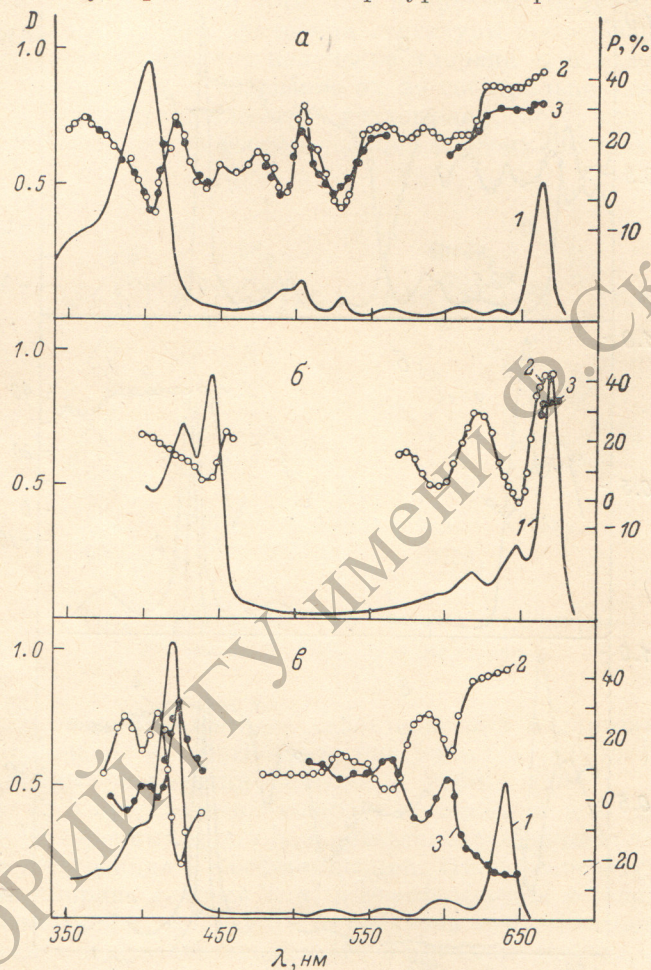


Рис. 3. Спектры поглощения (1), поляризационные спектры флуоресценции (2) [$\lambda_{\text{рег.}} = 670$ нм (а), $\lambda_{\text{рег.}} = 677$ нм (б), $\lambda_{\text{рег.}} = 650$ нм (в)] и поляризационные спектры фосфоресценции (3) [$\lambda_{\text{рег.}} = 894$ нм (а), $\lambda_{\text{рег.}} = 975$ нм (б), $\lambda_{\text{рег.}} = 872$ нм (в)] хлорина e_6 (а), Mg-хлорина e_6 (б) и Zn-хлорина e_6 (в) в смеси диэтиловый эфир—петролейный эфир (1 : 1) при 77 К.

соединений в отличие от мезохлорофилла a и Mg-хлорина e_6 имеют практически такой же вид, как и при комнатной, отличаясь лишь несколько меньшей полушириной полос. В области полосы S_{00} , максимум которой у Zn -мезофеофитина a лежит при 427 нм, а у Zn -хлорина e_6 — при 419 нм, поляризационные данные указывают на наличие двух электронных переходов с последовательностью V_y, V_x . Осцилляторы этих переходов, вероятно, взаимно перпендикулярны, так как несмотря на сильное перекрытие полос, соответствующих этим переходам, значение степени поляризации флуоресценции по полосе S_{00} изменяется от -20 до $+27\%$. В области 0—0-полосы первого электронного перехода (645 нм у Zn -мезофеофитина a , 641 нм у Zn -хлорина e_6) $P_{\text{фл.}} = 43\%$, т. е. близко к теоретически

предельному значению $1/2$ для совпадающих по направлению осцилляторов поглощения и испускания. У Zn-мезофеофитина a максимумам 607 и 565 нм в спектре поглощения соответствуют минимумы в поляризационном спектре флуоресценции, а при 597 нм наблюдается максимум степени поляризации. В случае Zn-хлорина e_6 поляризационный спектр флуоресценции имеет аналогичный вид. Была измерена зависимость степени поляризации от длины волны флуоресценции $P(\lambda_{фл.})$ при возбуждении в максимуме 0—0-полосы первого электронного перехода. В обоих случаях зависимость $P(\lambda_{фл.})$ имеет вид кривой, плавно спадающей от 42 до 35% и не имеющей явно выраженного минимума степени поляризации. Следует отметить также, что в случае Zn-мезофеофитина a в спектре флуоресценции отсутствует полоса, зеркально симметричная полосе поглощения при 607 нм (и аналогично для Zn-хлорина e_6).

В нашей предыдущей работе [2] мы отнесли полосу 565 нм в спектре поглощения Zn-феофитина a , которой соответствует минимум в поляризационном спектре, к 0—0-переходу $S_0 \rightarrow S_2$. Однако более тщательный анализ частотных интервалов, зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции, зависимости степени поляризации от длины волны возбуждения и испускания, а также изменений в положении полос в спектрах поглощения цинковых комплексов в различных растворителях (S_1 - и S_2 -уровни обладают разной чувствительностью к изменению растворителя) позволяет нам, привлекая соображения, которые будут приведены ниже, отнести полосу при 607 нм у Zn-мезофеофитина a ко второму электронному переходу, а полосу в области 565 нм к 0—1 вибронному переходу ($\Delta\nu=1200 \text{ см}^{-1}$). Подобным образом 0—0-полоса второго электронного перехода расположена у Zn-хлорина e_6 при 602 нм, а у ранее исследованного [2] Zn-феофитина a при 620 нм в смеси петролейный эфир : диэтиловый эфир (1 : 1) при 77 К.

Спектры фосфоресценции исследованных соединений подобны спектрам фосфоресценции ранее исследованных хлорофиллов и их ближайших аналогов [1-4]. Положения максимумов 0—0-полос фосфоресценции приведены в таблице.

Степень поляризации фосфоресценции, измеренная при регистрации в 0—0-полосе фосфоресценции и возбуждении в 0—0-полосе первого электронного перехода ($P_{фосф.}^{00}$) у мезофеофитина a и хлорина e_6 , составляет около +30%, и поляризационные спектры фосфоресценции аналогичны поляризационным спектрам флуоресценции (рис. 2, a и 3, a). Таким образом, поляризационные характеристики фосфоресценции мезофеофитина a и хлорина e_6 аналогичны характеристикам октаэтилхлорина [7] и феофитина a и b [1, 3], для которых установлено, что нижнее триплетное состояние отличается по симметрии от нижнего синглетного состояния и имеет ту же симметрию координатной волновой функции, что и состояние S_2 , и, как показано в [7], родственно ему.

В противоположность этому при переходе к цинковым комплексам наблюдаются отрицательные значения $P_{фосф.}^{00}$, близкие к теоретически предельному значению $-1/3$. У Zn-мезофеофитина a $P_{фосф.}^{00} = -27\%$, у Zn-хлорина e_6 $P_{фосф.}^{00} = -25\%$, и поляризационный спектр фосфоресценции антибатен поляризационному спектру флуоресценции (рис. 3, e). Ранее при исследовании Zn-феофитинов a и b нами было показано, что за фосфоресценцию ответственны два близкорасположенных триплетных уровня T_1 и T_2 , находящиеся в термическом равновесии [2]. Значения $P_{фосф.}^{00}$, близкие к $-1/3$, полученные для Zn-мезофеофитина a и Zn-хлорина e_6 указывают на то, что структурные отличия мезофеофитина a и хлорина e_6 от феофитина a приводят к повышению уровня T_2 , так что у Zn-мезофеофитина a и Zn-хлорина e_6 уровень T_1 остается единственным фосфоресцентным уровнем, т. е. имеет место такая же ситуация, как и у более простых симметричных металлохлоринов (симметрия C_{2v}). Для последних установлено, что симметрия координатной волновой функции нижнего триплетного

состояния T_1 та же, что и нижнего синглетного возбужденного состояния S_1 , поэтому в силу правил отбора для спин-орбитального взаимодействия к состоянию T_1 примешивается состояние S_2 и другие состояния той же симметрии [9]. Полученные результаты по поляризации флуоресценции Zn-мезофеофитина a и Zn-хлорина e_6 подтверждают справедливость сделанного ранее вывода [1-3] о применимости правила отбора для спин-орбитального взаимодействия для группы симметрии C_{2v} в случае хлорофиллов и их цинковых аналогов, а также показывают, что особенности флуоресценции Zn-феофитинов a и b нельзя объяснить наличием в растворе форм (в пределах неоднородно уширенной полосы флуоресценции), различающихся значениями $P_{\text{фосф.}}^{00}$. Отмеченное выше повышение триплетного уровня T_2 при переходе от Zn-феофитина a к Zn-мезофеофитину a имеет место и при переходе от хлорофилла a к мезохлорофиллу a . Это приводит к тому, что уровень T_2 , который был у хлорофилла нижним триплетным уровнем (нумерация триплетных уровней ведется не в порядке возрастания энергии, а по родству их с соответствующими синглетными уровнями), у мезохлорофилла a лежит рядом с уровнем T_1 , находясь в термическом равновесии с ним. Иначе говоря, флуоресценция, наблюдаемая у мезохлорофилла a , является дуальной, о чем свидетельствует значение $P_{\text{фосф.}}^{00} = 14\%$, полученное для мезохлорофилла a . У Mg-хлорина e_6 $P_{\text{фосф.}}^{00} = 30\%$, и нижним триплетным уровнем, согласно вышеизложенному, является уровень T_2 , который родственен состоянию S_2 , как и у хлорофиллов a и b . На повышение уровня T_2 у мезохлорофилла a до положения уровня T_1 указывает и значение синглет-триплетного интервала ΔE_{S-T} (см. таблицу), которое на $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ меньше, чем у хлорофилла a в том же растворителе. В случае Zn-мезофеофитина a ΔE_{S-T} имеет такое же значение, как и у Zn-феофитина a [4], что еще раз подтверждает правильность интерпретации данных, полученных при исследовании флуоресценции Zn-феофитинов a и b [2].

Спектрально-люминесцентные характеристики при 77 К и вероятности интеркомбинационных переходов

Вещество	Растворитель *	$\lambda_{\text{ф.л.}}^{00}$, нм	$\lambda_{\text{фосф.}}^{00}$, нм	ΔE_{S-T} , см^{-1}	P_0^{**}	ρ/φ	$\varphi \cdot 10^5$	τ_T , мс	$p \cdot 10^2$, с^{-1}	$q \cdot 10^{-3}$, с^{-1}
Мезофеофитин a	ЭП	656	905	4190	0.39	11290	3.45	1.0	5.6	1.0
Мезохлорофилл a	ЭП	660	925	4340	0.43	16110	2.7	1.9	2.5	0.53
Zn-мезофеофитин a	ЭП	650	890	4150	0.33	4315	7.7	1.9	6.0	0.53
Хлорин e_6	ЭП	670	894	3740	0.17	5520	3.07	1.3	2.8	0.77
Mg-хлорин e_6	ЭП	677	975	4510	0.44	—	—	—	—	—
Zn-хлорин e_6	ЭП	650	872	3920	0.11	1310	8.4	2.7	3.5	0.37

* ЭП — стеклюющаяся при 77 К смесь диэтиловый эфир—петролейный эфир (1:1).

** Квантовый выход флуоресценции измерен в толуоле при 293 К с учетом тушения кислотом.

Из данных по положению триплетных и синглетных уровней можно определить величину синглет-триплетного расщепления для мезохлорофилла a $\Delta E_{S_1-T_1} = 4300 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta E_{S_2-T_2} = 5100 \text{ см}^{-1}$. Используя значение $\Delta E_{S_2-T_2}$ для мезохлорофилла a с учетом того, что $\Delta E_{S_1-T_1}$ не сильно изменяется при переходе от цинковых комплексов порфиринов и хлоринов к магниевым, можно оценить положение уровня в случае Zn-феофитина a (положение T_2 -уровня известно нам с точностью $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ в связи с дуальностью флуоресценции). Такая оценка дает положение второго электронного перехода у Zn-феофитина a при $\sim 621 \text{ нм}$, т. е. находится в хорошем соответствии с отнесением, проведенным выше, где полоса в спектре поглощения при 620 нм была отнесена к 0—0-полосе второго электронного перехода. Таким образом, S_2 -уровень у цинковых комплексов феофитинов, как и у хлорофиллов с координационным числом атома

Mg, равным 6, в использованных растворителях находится значительно ближе к уровню S_1 , чем у хлорофиллов с координационным числом атома Mg, равным 5, т. е. уже при комнатной температуре спектр поглощения Zn-феофитинов трансформирован из-за значительно лучшей способности к комплексообразованию атома Zn по сравнению с Mg. Исходя из интервалов синглет-триплетного расщепления для Zn-феофитина a [²] $\Delta E_{S_1-T_1} = 4100 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta E_{S_2-T_2} = 5250 \text{ см}^{-1}$, можно оценить положение T_2 -уровня у хлорофилла a . Уровень S_2 у хлорофилла a с координационным числом атома Mg, равным 6, лежит при $15\,700 \text{ см}^{-1}$ (637 нм), и тогда оценка дает положение уровня $T_2 \sim 10\,450 \text{ см}^{-1}$ (960 нм), приблизительно совпадающее с экспериментально полученным значением 970 нм. Для хлорофилла a с координационным числом атома Mg, равным 5, у которого уровень S_2 расположен при 575 нм, получаем уровень T_2 при $\sim 12\,200 \text{ см}^{-1}$ (820 нм), т. е. на 1300 см^{-1} выше, чем уровень T_1 , положение которого установлено экспериментально при 930 нм [⁴].

В работе [¹⁰] была исследована поляризация фосфоресценции металлокомплексов родопорфирина XV (рода). Для объяснения значения $P_{\text{фосф.}}^{00} = 0$ в случае Zn-рода предполагалось примешивание синглетных (n, π^*)-состояний группы $C=O$. Однако этот результат находит естественное объяснение, если предположить, что триплетные уровни T_1 и T_2 у Zn-рода находятся рядом (дуальная фосфоресценция).

В таблице представлены экспериментальные значения квантовых выходов флуоресценции (ρ) и фосфоресценции (φ) и определенные из эксперимента значения вероятностей излучательной (p) и безызлучательной (q) дезактивации нижнего триплетного состояния. У мезофеофитина a и хлорина e_6 квантовый выход фосфоресценции практически такой же, как и у феофитина a ($3.4 \cdot 10^{-5}$), однако если у мезофеофитина a вероятности $|p$ и q примерно такие же как у феофитина a , то у хлорина e_6 p в 2 раза меньше, но зато и вероятность q падает. У мезохлорофилла a выход фосфоресценции примерно в 2 раза выше, чем у хлорофилла a [⁴], причем это возрастание обусловлено только уменьшением вероятности q . Квантовый выход фосфоресценции цинковых комплексов хлорина e_6 и мезофеофитина a практически одинаков и в 2 раза выше, чем у Zn-феофитина a [⁴], причем, как и в случае мезохлорофилла a , это обусловлено в основном уменьшением вероятности q . При рассмотрении значений квантовых выходов флуоресценции в случае мезофеофитина a и его металлокомплексов обращает на себя внимание существенное возрастание ρ по сравнению с феофитином a и его аналогичными металлокомплексами [⁴]. В работе [⁴] для объяснения возрастания выхода флуоресценции у хлорофилла a , феофитина a и Zn-феофитина a при понижении температуры предполагалось, что уровень T_3 расположен незначительно выше уровня S_1 . По-видимому, произведенные структурные изменения в случае мезохлорофилла приводят к значительному повышению уровня T_3 относительно S_1 , и поэтому термически активируемый безызлучательный переход $S_1 \rightarrow T_3$ не играет роли, что приводит к уменьшению выхода интерконверсии и возрастанию выхода флуоресценции.

Необходимо отметить, что спектрально-люминесцентные характеристики и вероятности интеркомбинационных переходов, полученные нами для Zn-хлорина e_6 (см. таблицу), отличаются от данных, приведенных в работе [¹¹]. Спектры люминесценции в работе [¹¹] смещены в коротковолновую сторону, а выход фосфоресценции φ более чем на порядок выше в сравнении с полученными нами для Zn-хлорина e_6 и ряда других цинковых комплексов феофитинов. Вероятно, в процессе синтеза цинкового комплекса, исследованного в работе [¹¹], произошло нарушение структуры хлорина e_6 .

Выполненные в настоящей работе исследования существенно дополняют результаты, полученные для хлорофиллов, феофитинов и их цинковых комплексов.

Полученные результаты подтверждают развиваемые нами представления об инверсии уровней T_1 и T_2 молекул хлорофилла под действием внешних факторов, которая может иметь биологическое значение. Кроме того, из полученных данных следует, что роль винильной группы в молекуле хлорофилла a может сводиться к повышению эффективности заселения триплетных состояний, которые, по нашему мнению, должны участвовать в процессе фотосинтеза.

Авторы выражают благодарность М. В. Саржевской и В. П. Субочу за любезно предоставленные мезохлорофилл a и хлорин e_6 и А. Е. Турковой за получение Mg-хлорина e_6 .

Литература

- [1] С. С. Дворников, В. Н. Кнюкшто, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. ДАН СССР, 240, 1457, 1978.
- [2] С. С. Дворников, В. Н. Кнюкшто, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. ДАН СССР, 242, 1060, 1978.
- [3] S. S. Dvornikov, V. N. Knyuksho, K. N. Solovuyov, M. P. Tsvirko. J. Luminescence, 18/19, 491, 1979.
- [4] С. С. Дворников, В. Н. Кнюкшто, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. Опт. и спектр., 46, 689, 1979.
- [5] L. J. Voucher, J. J. Katz. J. Am. Chem. Soc., 89, 4703, 1967.
- [6] M. Strell, T. Urumov. Liebigs Ann. Chem., 6, 970, 1977.
- [7] K. N. Solovuyov, A. T. Gradyushko, M. P. Tsvirko, V. N. Knyuksho. J. Luminescence, 14, 365, 1976.
- [8] J. R. Platt. In: Radiation Biology, Ed. A. Hollaender, Vol. III, 71, McGraw-Hill, New York, 1956.
- [9] А. Т. Градюшко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. Опт. и спектр., 44, 1123, 1978.
- [10] А. Т. Градюшко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. Опт. и спектр., 41, 57, 1976.
- [11] А. Т. Градюшко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. Биофизика, 23, 757, 1978.

Поступило в Редакцию 18 февраля 1980 г.