

**ВЛИЯНИЕ ЗАСЕЛЕНИЯ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ  $T_1$  НА КИНЕТИКУ ПОЛЯРИЗАЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ФЛУОРОФОРОВ****И. В. Станишевский\*, В. А. Чернявский**

УДК 535.37+004.942

*Белорусский государственный аграрный технический университет, 220023, Минск, просп. Независимости, 99, Беларусь; e-mail: ivanstanisheuski@mail.ru**(Поступила 9 сентября 2014, в окончательной редакции — 18 мая 2015)*

*Кинетика поляризации флуоресценции органических флуоресцирующих молекул, а также молекул, имеющих переходящие друг в друга под действием света две изомерные формы, молекулярные остовы которых неподвижны, исследована численными методами, основанными на решении систем балансных уравнений для населенностей энергетических уровней. Для модельных объектов изучено деполаризирующее влияние нижнего триплетного состояния  $T_1$  и представлены временные зависимости поляризации при квазипостоянном и импульсном фотовозбуждении. При включении постоянного возбуждения процесс деполаризации флуоресценции характеризуется более коротким временем, чем время жизни  $T_1$ -состояния, а в случае изомеров — дополнительно временами, коррелирующими с временами процессов фотоизомеризации. При воздействии интенсивного импульсного фотовозбуждения возникает значительное искажение исходного ориентационного распределения осцилляторов в синглетных состояниях  $S_0$  и  $S_1$ , что может приводить к инверсии знака степени поляризации.*

**Ключевые слова:** *степень поляризации, поляризация флуоресценции, анизотропия флуоресценции, метастабильное триплетное состояние, органические флуорофоры, компьютерное аналитическое моделирование, численные расчеты, балансные уравнения.*

*The fluorescence polarization kinetics of organic fluorescent molecules and molecules having two photoisomeric forms with the fixed molecular skeletons was investigated by numerical methods based on the solution of population balance equation systems. For model compounds the depolarizing effect of the lowest triplet state  $T_1$  was studied and the time dependence of the polarization at quasi-continuous-wave and pulsed photoexcitation was presented. Under cw-excitation the fluorescence depolarization process is characterized by a shorter time than the lifetime of the  $T_1$ -state, and in case of isomers, additionally, by times that are correlated with times of photoisomerization processes. The significant distortion of the initial orientation distribution of oscillators in the  $S_0$  and  $S_1$  singlet states occurs at intensive pulsed photoexcitation that may lead to inversion of the polarization sign.*

**Keywords:** *polarization degree, fluorescence polarization, fluorescence anisotropy, metastable triplet state, organic fluorophores, computer simulation, numerical calculations, rate equations.*

**Введение.** Сведения о поляризации флуоресценции органических флуорофоров в растворах, получаемые с использованием методов оптической спектроскопии, дают специфическую, а нередко и уникальную информацию об исследуемых объектах (например, их симметрии) и процессах, в которые они вовлечены. Согласно теории поляризованной люминесценции растворов, предельные значения степени поляризации ( $P$ ) изотропно ориентированных молекул равны  $1/2$  и  $-1/3$  [1—4]. Экспериментальные более низкие значения  $P$  в большинстве случаев принято объяснять рядом деполаризирующих факторов, например рассеянием в образце, миграцией энергии фотовозбуждения (ФВ) [3, 4], а также насыщением поглощения [2]. Выделить и оценить вклад каждого из возможных факторов часто затруднительно. Среди процессов внутримолекулярной природы следует отметить деполаризацию люминесценции (флуоресценции) из-за накопления молекул в нижнем триплетном (метастабильном) состоянии  $T_1$ , теоретически изученную разными авторами (см., например, [4]). Кинетика поляризации флуоресценции молекул свободных оснований порфиринов, имеющих две изомерные формы, способные под действием света переходить друг в друга (тау-

**EFFECT OF POPULATION OF THE TRIPLET  $T_1$  STATE ON THE KINETICS OF FLUORESCENCE POLARIZATION OF ORGANIC FLUOROPHORES****I. V. Stanishevsky\* and V. A. Chernyavskii** (*Belarusian State Agrarian Technical University, 99 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220023, Belarus; e-mail: ivanstanisheuski@mail.ru*)

томеры), при очень низких интенсивностях возбуждения теоретически исследовалась в [5]. В [4, 5] фотофизические процессы описывались балансными уравнениями в рамках моделей с тремя энергетическими (чисто электронными) уровнями [2—6]. Отметим, что решения представляли собой громоздкие аналитические выражения, сложные для анализа. Последнее обстоятельство затрудняет применение теоретических выводов подобных исследований для анализа экспериментальных данных. До сих пор отсутствует детальное представление, в частности, о динамике  $P$  в переходных процессах при квазипостоянном ФВ, а также при использовании импульсных источников ФВ. Поэтому вызывает несомненный интерес исследование численными методами временной зависимости (кинетики) поляризации флуоресценции как фотостойких молекул, так и молекул, имеющих изомеры, способные переходить друг в друга под действием света, при воздействии импульсов разной интенсивности и длительности.

Численные методы решения балансных (кинетических) уравнений позволяют получить решения в тех случаях, когда получить решение аналитическими методами трудно или невозможно. Они успешно применялись, в частности, для изучения фотофизических и фотохимических процессов [7—10]. Например, расчеты, в которых интенсивность ФВ задавалась ступенчато-модулированной, позволили обнаружить и охарактеризовать ранее не наблюдаемый эффект фотофизического восстановления интенсивности флуоресценции, который впоследствии исследован экспериментально [9, 11]. Он оказался родственным эффекту ее уменьшения вследствие фотофизического фейдинга флуоресценции [12—14]. Сущность эффектов состоит в том, что при достаточно быстром переключении интенсивности стационарного ФВ кинетика флуоресценции отражает динамику процесса заселения уровня  $T_1$ . Временная зависимость флуоресценции характеризуется временами, коррелирующими со временем жизни  $T_1$ . Изучение этих кинетических эффектов оказало помощь в исследовании влияния метастабильного уровня  $T_1$  органических молекул на динамику поляризации их флуоресценции при квазипостоянном и импульсном ФВ.

**Модели и расчет.** Рассматриваемая базовая модель описывает фотофизические процессы, происходящие в молекуле с тремя энергетическими уровнями  $S_0$ ,  $S_1$  и  $T_1$ . Схема уровней и переходы между ними, а также уравнения представлены в [15]. Скорости четырех процессов (переходов между уровнями) заданы константами: суммарной флуоресценции  $f$  (переходы  $S_0 \leftarrow S_1$ ), суммарной фосфоресценции  $p_T$  ( $S_0 \leftarrow T_1$ ), интеркомбинационной конверсии  $k_{ST}$  ( $S_1 \rightarrow T_1$ ) и ФВ  $k_{exc}$  ( $S_0 \rightarrow S_1$ ). Модель предполагает метастабильность уровня  $T_1$ :  $f \gg p_T$  и  $k_{ST} \gg p_T$ . Зависимости населенностей электронных  $S_0$ ,  $S_1$  и  $T_1$ -уровней от времени получены численным интегрированием системы трех балансных уравнений, дополненной условием замкнутости и нормировки:  $[S_0(t)] + [S_1(t)] + [T_1(t)] = 1$ . Интегрирование проведено с переменным шагом и относительной погрешностью не хуже  $10^{-10}$  рутинными процедурами [8, 16] в известных программных средах [9]. Вынужденные переходы в испускании, поглощение из возбужденных состояний, а также межмолекулярные взаимодействия в модели не учитываются. Ограничение используемой модели, связанное с влиянием вынужденных переходов в испускании, обсуждается ниже.

При вертикальной линейной  $z$ -поляризации возбуждающего света для каждой пространственной ориентации молекул (осцилляторов), задаваемой дискретными значениями полярного и азимутального углов  $\theta$  и  $\psi$ , решена система балансных уравнений. Угол между осцилляторами поглощения и испускания  $\alpha$  задан в пределах  $0-\pi$  в плоскости угла  $\psi$ . Вычисление интенсивности вертикальной и горизонтальной поляризационных компонент  $I_z$  и  $I_x$  в определенных временных точках проведено с использованием матрицы поворота [4] суммированием вкладов пространственных ориентаций, как это делалось в [16]. Общая интенсивность флуоресценции  $I_f(t) = I_z(t) + 2I_x(t) + P(t)$  определены от момента включения источника ФВ до времен, когда зависимости достигают стационарных значений. Полагалось, что ориентационное распределение осцилляторов в  $S_1$  и  $T_1$  одинаково.

Таким образом, модель описывает поглощение и испускание ориентированных в пространстве не взаимодействующих осцилляторов, молекулярные остовы которых неподвижны. В экспериментах это реализуется для слабоконцентрированных растворов фотостойких флуорофоров при криогенных температурах при условии, что их электронные спектры уширены неоднородно, а образцы достаточно тонкие, чтобы пренебречь ослаблением интенсивности возбуждающего света. Модель применима, например, к молекулам металлопорфиринов и некоторых ароматических соединений.

Поскольку некоторые флуоресцирующие молекулы могут существовать в изомерных формах, способных под действием света переходить друг в друга, реализована модель, описывающая такие процессы для случая двух изомеров. Система из шести уравнений учитывает фотопроцессы в каждой из двух молекул разного химического строения, а также фотоизомерию. Предполагается, что взаимопревращения изомеров 1 и 2 происходят в состоянии  $T_1$  (обосновано в [5, 16]) со скоростями  $h_1$  (изомер 1 переходит в изомер 2) и  $h_2$  (2  $\rightarrow$  1). Для этого в уравнение населенности уровня  $T_1$  изомера 1 добавлены члены  $-h_1[T_1(t)]_1$  и  $+h_2[T_1(t)]_2$ , первый из которых описывает переход молекул из 1-го изомера во 2-й со скоростью  $h_1$ , а второй — обратный процесс со скоростью  $h_2$ . Аналогичное изменение внесено в соответствующее уравнение для изомера 2. Угол взаимной ориентации осцилляторов поглощения изомеров  $\beta$  задан в пределах  $0-\pi$ .

Вид уравнений и их описание приведены в [16]. Все вычисления проведены аналогично тому, как это делалось для системы трех уравнений. Такая модель описывает, например, хорошо известный процесс NH-таутомеризации в свободных основаниях порфиринов [17—19].

При квазипостоянном ФВ интенсивность в начальный момент времени скачкообразно изменяется от нуля до постоянного значения  $I_{\text{exc}} \sim k_{\text{exc}}$ . При импульсном ФВ профиль интенсивности имеет асимметричную форму и длительность от десятка пикосекунд и более:  $I_{\text{exc}} \sim k_{\text{exc}} \exp(-(t-a)/b)(1 - \exp(-(t-a)/b))$ , где  $a$  и  $b$  — параметры,  $t$  — время. Такой подход, в котором интенсивность ФВ задается пропорциональной скорости процесса, весьма удобен для сопоставления расчетных и экспериментальных данных. Измерив относительную амплитуду фейдинга флуоресценции  $\delta$ , которая при условии метастабильности  $T_1$  составляет  $\delta = k_{\text{exc}} \Phi_T / p_T$  [9], где  $\Phi_T = k_{ST} / (f + k_{ST})$  — эффективность образования  $T_1$ -уровня, можно, зная  $\Phi_T$  и  $p_T$ , определить интенсивность ФВ. В то же время при указанном условии  $\delta = \Gamma$ , где  $\Gamma$  — относительная скорость заселения  $T_1$ . Большинство поляризационных измерений с использованием источников постоянного ФВ проводятся при интенсивностях, соответствующих  $\Gamma \leq 1$ , что следует из оценки экспериментальных значений  $\delta$  [9, 11]. Значения  $\Gamma \geq 10$  реализуются крайне редко. Например,  $\Gamma \sim 10$  достигается при молярном коэффициенте экстинкции  $\varepsilon \sim 10^4$  л/(моль · см) и интенсивностях ФВ  $I_{\text{exc}} \sim 100$  мВт/см<sup>2</sup>. В расчетах при импульсном ФВ пиковые значения  $\Gamma$  задавались гораздо более высокими и согласовывались с длительностью импульса  $\tau$ . Например, пиковое значение  $\Gamma \sim 10^9$  на опыте при указанных выше значениях  $\varepsilon$  и  $I_{\text{exc}}$  достигается, по нашим оценкам, при длительности импульса  $\tau \sim 10^{-8}$  с. Цель расчетов с использованием высоких значений  $\Gamma$  — установление того, насколько сильно триплетное состояние  $T_1$  может влиять на поляризацию флуоресценции и какова динамика этого влияния (без учета вынужденных переходов в испускании).

**Результаты и их обсуждение.** *Молекулы, не имеющие изомеров.* Для модельного соединения (типичного металлопорфирина:  $f = 5 \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup>,  $\Phi_T = 0.95$ ,  $p_T = 30$  с<sup>-1</sup>) [20, 21]) зависимости  $P(t)$  и  $I_f(t)$  после включения ФВ различной постоянной интенсивности представлены на рис. 1. При  $\Gamma \ll 0.1$  ( $k_{\text{exc}}$  или/и  $\Phi_T \rightarrow 0$ ) деполаризация крайне мала и значения  $P(t)$  для любых  $\alpha$  практически совпадают с известными теоретическими. При  $\Gamma \sim 0.1$  уменьшение  $P(t)$  относительно своих начальных абсолютных значений мало: на опыте его можно обнаружить, по-видимому, только при  $\Gamma > 0.1$ . Зависимости  $I_f(t)$  и  $P(t)$  отчетливо коррелируют: спад у обоих наблюдается вблизи характеристического времени  $\tau_T = (k_{\text{exc}} \Phi_T + p_T)^{-1}$  [9], как следствие заселения уровня  $T_1$  и уменьшения населенности уровня  $S_0$  (и  $S_1$ ). Отметим, что зависимости вида  $I_f(t)$  (рис. 1, кривые 1—3) наблюдались экспериментально при фейдинге флуоресценции цинкового комплекса порфирина в пленке поливинилбутирала при 77 К [11]. При  $\Gamma > 1$  вблизи  $\tau_T$  возникает немонотонность (локальный минимум)  $P(t)$  (рис. 1, кривые 3' и 6'), амплитуда которого увеличивается с ростом  $\Gamma$ . Причиной этого кратковременного эффекта является несовпадение монотонных профилей  $I_z(t)$  и  $I_x(t)$  из-за более быстрого спада  $I_z(t)$ . При  $\Gamma \gg 10$  и временах наблюдения  $\tau \gg \tau_T$  флуоресценция становится практически деполаризованной ( $P(t) \rightarrow 0$ ).

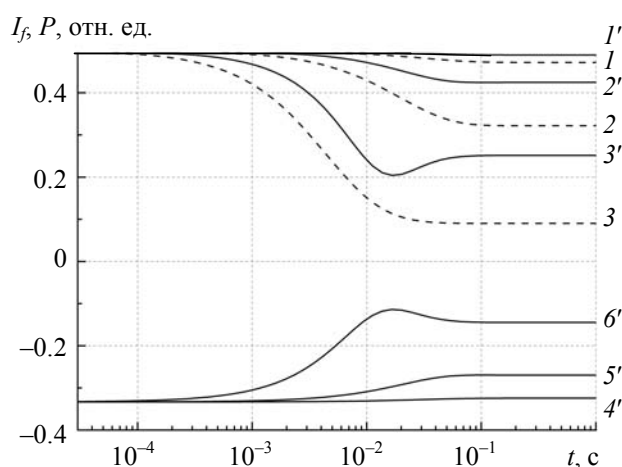


Рис. 1. Временные зависимости интенсивности флуоресценции  $I_f$  (1—3) и поляризации  $P$  (1'—6') флуоресценции металлопорфирина ( $f = 5 \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup>,  $\Phi_T = 0.95$ ,  $p_T = 30$  с<sup>-1</sup>) после включения фотовозбуждения различной постоянной интенсивности:  $\Gamma = 0.1$  (1, 1', 4'), 1.0 (2, 2', 5'), 10 (3, 3', 6');  $\alpha = 0$  (1', 2', 3') и  $\pi/2$  (4', 5', 6')

При импульсном ФВ, когда  $\tau < 1/k_{ST}$ , уровень  $T_1$  заметно заселиться не успеваеет. При увеличении  $\Gamma$  зависимость  $P(t)$  начинает уменьшаться относительно начальных абсолютных значений уже на переднем фронте импульса флуоресценции. При предельно высоких  $\Gamma$  на спаде импульса флуоресценции  $P(t)$  приближается к нулевым значениям. При  $\tau \geq 1/k_{ST}$  и до  $\tau \approx 1/10p_T$  уровень  $T_1$  заселяется, но еще не начинает опустошаться. При очень высоких  $\Gamma$  значения  $P(t)$  могут не только достигать нуля, но и менять знак (рис. 2, а, кривые 3 и 4). Инверсия знака  $P$  свидетельствует о весьма значительном изменении ориентационного распределения осцилляторов на всех уровнях по сравнению с исходным. Полярные диаграммы на рис. 2, б—г иллюстрируют динамику ориентационного распределения. Кроме того, при высоких  $\Gamma$  появляется искажение профиля импульса  $I_f(t)$ : его максимум сдвигается к переднему фронту и опережает во времени максимум импульса ФВ. Для  $\tau > 1/10p_T$  и до  $\tau < 10p_T$  зависимость  $P(t)$  и эффекты в целом похожи на описанные выше для импульсов длительностью  $\tau \geq 1/k_{ST}$ , причем реализуются при меньших пиковых значениях  $\Gamma$ .

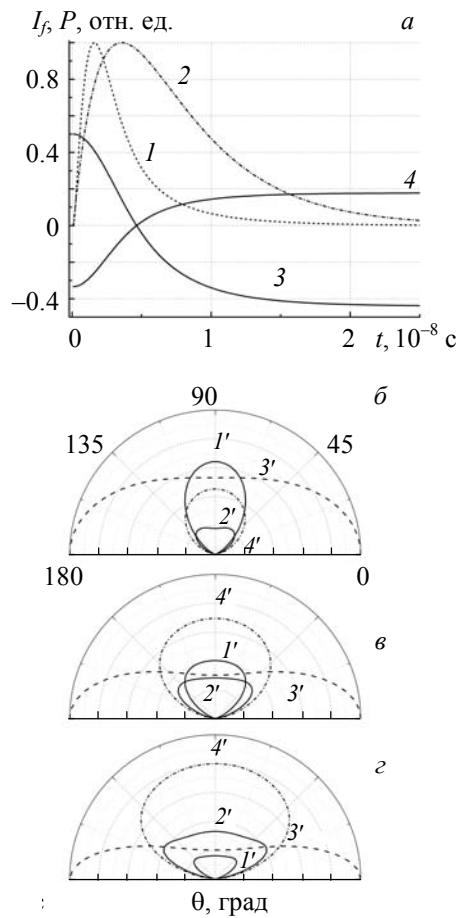


Рис. 2. Профиль импульса ФВ ( $I$ ), интенсивность  $I_f$  (2), поляризация  $P$  флуоресценции металлопорфирина при  $\alpha = 0$  (3) и  $\pi/2$  (4) и  $\Gamma_{\max} = 10^9$  (а), а также полярные диаграммы нормированных компонент  $I_z$  (1'),  $I_x$  (2') и населенностей уровней  $S_0$  (3') и  $T_1$  (4') при  $P = 1/3$  (б), 0 (в),  $-2/5$  (г)

Отметим, что из экспериментальных данных гораздо чаще определяется усредненное за время импульса(-ов) флуоресценции значение  $P$ , которое не совпадает с его предельными значениями. Об экспериментальном уменьшении усредненных значений  $P$  бесфононных линий флуоресценции металлопорфиринов при увеличении интенсивности импульсного лазерного ФВ сообщалось ранее [22]. Расхождение между рассчитанной нами зависимостью  $P(I_{\text{exc}})$  и экспериментальной [22], которое проявляется в более пологом спаде последней, может быть объяснено эффектами, связанными с вынужденным испусканием. Это согласуется с результатами предварительных расчетов, проведенных нами, которые показывают, что эффекты начинают проявляться при  $\Gamma > 10^6$ .

Молекулы, имеющие две изомерные формы. Спектры флуоресценции форм перекрываются. В случае  $\Gamma \ll 0.1$  кинетика  $P(t)$  модельного соединения (свободное основание порфирина:  $f = 1 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ ,  $\Phi_T = 0.9$ ,  $p_T = 300 \text{ с}^{-1}$ ,  $h_1 = h_2 = 1 \text{ с}^{-1}$ ,  $\beta = \pi/2$ ) хорошо коррелирует с теоретической зависимостью для модели плоского осциллятора [5, 23]. Начальные и стационарные значения  $P$  согласуются с данными по поляризации замороженных растворов NH-таутомеров свободных оснований порфирина [17, 24, 25]. С ростом  $\Gamma$  (рис. 3, кривые  $1'$ ,  $2'$ ,  $4'$ ,  $5'$ ) стационарные значения  $P$  становятся меньше теоретического ( $P = 1/7$ ), приближаясь к нулю. При  $\alpha = 0$  и  $0 < \beta < \pi/2$  кроме немонотонности  $P(t)$  в интервале времен  $\tau_T$  отчетливо наблюдается еще одна немонотонность в интервале времен  $\tau_h = (k_{\text{exc}}\Phi_T + p_T)/k_{\text{exc}}\Phi_T(h_1 + h_2)$  [8], связанная с фотоизомеризацией (кривая  $3'$  для  $\beta = \pi/4$ ). На кривой  $1'$  эта едва заметная немонотонность наблюдается при временах  $10^3 \text{ с}$ . Такой же эффект отмечен в теоретической работе [5]. Если  $h_1 \neq h_2$  и  $h_1 + h_2 = 2 \text{ с}^{-1}$ ,  $\beta = \pi/2$ , то даже при  $\Gamma \ll 0.1$  значения  $P > 1/7$ . С ростом неравенства  $h_1$  и  $h_2$  отклонение стационарных значений  $P$  от  $1/7$  увеличивается. Например, при  $h_1/h_2 = 3$  стационарное значение  $P$  достигает 0.2.

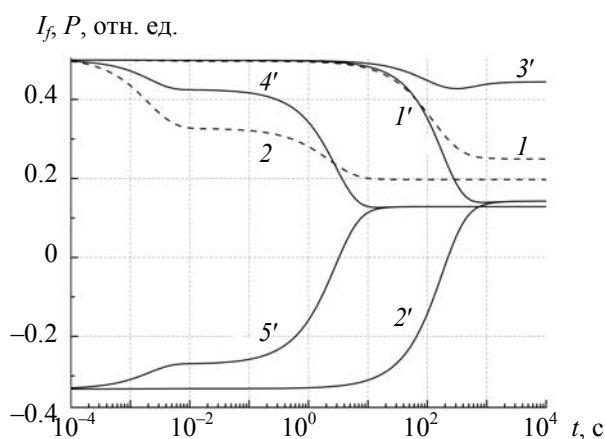


Рис. 3. Интенсивность  $I_f$  ( $I$ ,  $2$ ) и поляризация  $P$  ( $1'$ — $5'$ ) флуоресценции спектрально совпадающих фотоизомеров ( $f = 1 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ ,  $\Phi_T = 0.9$ ,  $p_T = 300 \text{ с}^{-1}$ ,  $h_1 = h_2 = 1 \text{ с}^{-1}$ ) после включения фотовозбуждения различной постоянной интенсивности:  $\Gamma = 0.1$  ( $I$ ,  $1'$ ,  $2'$ ,  $3'$ ) и  $10$  ( $2$ ,  $4'$ ,  $5'$ );  $\alpha = 0$  ( $1'$ ,  $3'$ ,  $4'$ ) и  $\pi/2$  ( $2'$ ,  $5'$ );  $\beta = \pi/2$  ( $1'$ ,  $2'$ ,  $4'$ ,  $5'$ ) и  $\pi/4$  ( $3'$ )

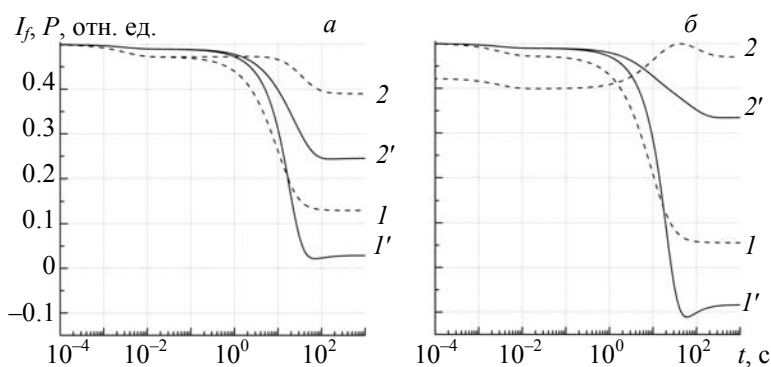


Рис. 4. Интенсивность  $I_f$  ( $I$ ,  $2$ ) и поляризация  $P$  ( $1'$ ,  $2'$ ) флуоресценции спектрально совпадающих фотоизомеров ( $f = 1 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ ,  $\Phi_T = 0.9$ ,  $p_T = 300 \text{ с}^{-1}$ ,  $h_1 + h_2 = 2 \text{ с}^{-1}$ ,  $\alpha = 0$ ,  $\beta = \beta/2$ ) после включения фотовозбуждения постоянной интенсивности ( $\Gamma = 1$ ) для изомеров 1 ( $I$ ,  $1'$ ) и 2 ( $2$ ,  $2'$ );  $h_1/h_2 = 3$  (а) и  $10$  (б)

Две изомерные формы. Спектры флуоресценции форм не перекрываются. При  $h_1 \neq h_2$  данные расчетов указывают на заметное различие профилей кинетических кривых, принадлежащих разным изомерным формам (рис. 4), причем абсолютные значения  $P(t)$  всегда выше у того изомера, константа скорости  $h$  которого меньше.

**Заключение.** Численные решения систем кинетических уравнений позволили изучить влияние эффективности заселения и времени жизни нижнего триплетного уровня  $T_1$  модельных соединений, относящихся к классу порфиринов, на кинетику поляризации их флуоресценции в широком диапазоне времен при квазипостоянном и импульсном фотовозбуждении различной интенсивности. При очень малой интенсивности квазипостоянного фотовозбуждения (и, соответственно, относительной населенности  $T_1$ ) значения  $P$  во всем диапазоне времен совпадают с данными классической теории и результатами известных теоретических и экспериментальных исследований. При определенных интенсивностях фотовозбуждения в интервале времен  $\sim 1/(k_{exc}\Phi_T + p_T)$  в кинетике  $P(t)$  может наблюдаться специфическая немонотонность. При высоких скоростях заселения  $T_1$  стационарная флуоресценция должна быть практически деполаризована. Кинетика  $P(t)$  изомерных форм с перекрывающимися спектрами флуоресценции более сложная из-за установления равновесия между формами. В случае, когда полосы флуоресценции форм не перекрываются, неравенство  $h_1$  и  $h_2$  приводит к индивидуальному характеру кинетик  $P(t)$  и  $I_f(t)$  каждой формы. При импульсном фотовозбуждении зависимость  $P(t)$  в значительной степени определяется соотношением длительности возбуждения и времени жизни  $T_1$ . При очень высоких скоростях заселения  $T_1$  кинетика  $P(t)$  может не только достигать нулевых значений, но и менять знак. При этом должно наблюдаться изменение профиля импульса флуоресценции: его передний фронт укорачивается.

Результаты работы можно использовать при интерпретации кинетики поляризации (и анизотропии) флуоресценции органических соединений других классов, фотопроцессы в которых могут быть адекватно описаны в приближении рассмотренной модели. Применимость полученных результатов ограничена рамками использованной феноменологической модели, которая, в частности, имеет три энергетических уровня и не учитывает вынужденные переходы в испускании. Последнее обстоятельство может быть учтено в более сложных моделях и реализовано с помощью примененных численных методов.

Авторы благодарны К. Н. Соловьеву за плодотворную дискуссию и Л. И. Бурову за ценные замечания.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-024).

- [1] G. Weber. In "Fluorescence and Phosphorescence Analysis", Ed. D. M. Hercules, New York, John Wiley & Sons (1966) 217—240
- [2] Б. И. Степанов, В. П. Грибковский. Введение в теорию люминесценции, Минск, изд-во АН БССР (1960) 48—427
- [3] Дж. Лакович. Основы флуоресцентной спектроскопии, Москва, Мир (1986) 10—488
- [4] В. А. Гайсенко, А. М. Саржеский. Анизотропия поглощения и люминесценции многоатомных молекул, Минск, Университетское (1986) 5—123
- [5] В. А. Кузьмицкий. Хим. физика, **15**, № 12 (1996) 61—74
- [6] M. Romagnoli, W. E. Moerner, F. M. Schellenberg, M. D. Levenson, G. C. Bjorklund. J. Opt. Soc. Am. B, **1**, N 3 (1984) 341—348
- [7] S. M. Arabei, I. V. Stanishevsky, K. N. Solovyov. Opt. Mem. Neural Networks, **10**, N 3 (2001) 157—164
- [8] И. В. Станишевский, К. Н. Соловьев. Опт. и спектр., **96**, № 2 (2004) 255—263
- [9] И. В. Станишевский, К. Н. Соловьев, С. М. Арабей, В. А. Чернявский. Журн. прикл. спектр., **80**, № 3 (2013) 368—372 [I. V. Stanishevsky, K. N. Solovyov, S. M. Arabei, V. A. Chernyavsky. JAS, **80** (2013) 357—360]
- [10] C. Ringemann, A. Schçnle, A. Giske, C. von Middendorff, S. W. Hell, C. Eggeling. Chem. Phys. Chem., **9** (2008) 612—624
- [11] И. В. Станишевский, К. Н. Соловьев, С. М. Арабей, В. А. Чернявский. Материалы II междунар. науч.-практ. конф. "Переработка и управление качеством сельскохозяйственной продукции", 26—27 марта 2015, Минск, БГАТУ (2015) 253—256
- [12] R. Avarmaa. Mol. Phys., **37**, N 2 (1979) 441—454
- [13] L. Benthem, R. B. M. Koehorst, T. J. Schaafsma. J. Mol. Struct., **79** (1982) 455—460
- [14] K. Mairing, I. Renge, P. Sarv, R. Avarmaa. Spectrochim. Acta, A, **43**, N 4 (1987) 507—514
- [15] И. В. Станишевский, К. Н. Соловьев. Журн. прикл. спектр., **65**, № 4 (1998) 532—538 [I. V. Stanishevsky, K. N. Solovyov. JAS, **65** (1998) 552—559]
- [16] И. В. Станишевский, К. Н. Соловьев. Опт. и спектр., **97**, № 2 (2004) 286—291
- [17] Г. А. Загуста, В. Н. Котло, С. Ф. Шкирман, К. Н. Соловьев. Журн. прикл. спектр., **27**, № 1 (1977) 164—166 [G. A. Zagusta, V. N. Kotlo, S. F. Shkirman, K. N. Solov'ev. JAS, **27** (1977) 946—947]
- [18] B. Wehrle, H. H. Limbach, M. Köcher, O. Ermel, E. Vogel. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **26**, N 9 (1987) 934—936

- [19] **К. Н. Соловьев, Л. Л. Гладков, А. С. Старухин, С. Ф. Шкирман.** Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния, Минск, Наука и техника (1985) 12—415
- [20] **A. T. Gradyushko, A. N. Sevchenko, K. N. Solovyov, M. P. Tsvirko.** Photochem. Photobiol., **11** (1970) 387—400
- [21] **В. А. Кузьмицкий, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко.** Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение, Москва, Наука (1987) 7—126
- [22] **А. С. Старухин, И. В. Станишевский, А. М. Шульга.** Опт. и спектр., **59**, № 5 (1985) 1037—1040
- [23] **В. А. Кузьмицкий, В. Н. Котло.** Журн. прикл. спектр., **21**, № 4 (1974) 636—643 [**V. A. Kuz'mitskii, V. N. Kotlo.** JAS, **21** (1974) 1321—1326]
- [24] **И. Е. Залесский, В. Н. Котло, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман.** Журн. прикл. спектр., **20**, № 6 (1974) 1010—1015 [**I. E. Zalesskii, V. N. Kotlo, S. F. Shkirman, K. N. Solov'ev.** JAS, **20** (1974) 761—764]
- [25] **И. К. Шушкевич, В. Н. Кнюкшто, В. А. Кузьмицкий, В. Н. Копраненков, А. М. Воротников, К. Н. Соловьев.** Журн. прикл. спектр., **57**, № 1-2 (1992) 92—99 [**I. K. Shushkevich, V. N. Knyukshto, V. A. Kuz'mitskii, V. N. Kopranenkov, A. M. Vorotnikov, K. N. Solov'ev.** JAS, **57** (1992) 601—607]