

СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

УДК 539.19

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 3-(БЕНЗОТИАЗОЛИЛ-2)-7-ГИДРОКСИ- И -8-ГИДРОКСИКУМАРИНОВ

© 2006 г. Т. Н. Копылова*, Л. Г. Самсонова*, Р. М. Гадиров*,
О. В. Шаблыкина**, В. П. Хиля**, В. В. Ищенко**

*Сибирский физико-технический институт, 634050 Томск, Россия

**Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, 01033 Киев, Украина

Поступила в редакцию 04.08.2004 г.
В окончательной редакции 30.03.2005 г.

Спектрально-люминесцентные свойства 3-(бензотиазолил-2)-7- и -8-гидроксикумаринов и их протолитических форм исследованы экспериментально и с помощью квантово-химических расчетов с использованием метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) со спектроскопической параметризацией. Проведен анализ фотофизических процессов, из которого следует, что чрезвычайно слабая флуоресценция 3-(бензотиазолил-2)-8-гидроксикумарина обусловлена интеркомбинационной конверсией энергии возбуждения. Введение в соседнее (8-е) с гидроксигруппой положение молекулы протоноакцепторного заместителя приводит к внутримолекулярному переносу протона с образованием цвиттериона, причем в возбужденном состоянии S_1 вероятность переноса протона возрастает. Исследована генерационная способность протолитических форм молекул при возбуждении эксимерным XeCl*-лазером. Показано, что соединения в форме аниона обладают наибольшей эффективностью генерации лазерного излучения.

ВВЕДЕНИЕ

Кумарины давно применяются прежде всего в качестве лазерных красителей сине-зеленого диапазона. Однако в последнее время этот класс соединений находит применение и в других областях науки и техники. Так, например, некоторые бензотиазолилзамещенные гидроксикумарины проявляют биологическую активность на грамположительные и грамотрицательные бактерии. Имеются литературные данные, что представленные соединения обладают антикоагуляционной активностью, что применяется для терапии тромбозов [1]. Многие красители этого класса используются в качестве флуоресцентных меток. Все большее применение находят лазерные красители в оптоэлектронике. И этим использование производных кумаринов не ограничивается. Однако несмотря на широкую популярность, этот класс соединений все еще остается мало изученным.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе исследовались молекулы 3-(бензотиазолил-2)-7-гидроксикумарина (К1), 3-(бензотиазолил-2)-7-метоксикумарина (К2), 3-(бензотиазолил-2)-8-гидроксикумарина (К3) и 3-(бензотиазолил-2)-7-гидрокси-8-диизобутиламнометилкумарина (К4), имеющие структурные формулы, изображенные на рис. 1.

Соединения К1–К4 принадлежат к одному структурному типу и различаются только положением и природой заместителей. Следовательно, различие в спектрально-люминесцентных свойствах исследуемых кумаринов будет определяться свойствами заместителей. Растворимость соединений К1–К4 во многих растворителях весьма низка. Поэтому мы ограничились апротонным диметилсульфоксидом (ДМСО) и протонодонорным этанолом, причем этанольные растворы готовились из матричных диметилсульфоксидных растворов. Путем изменения pH раствора были образованы анионные (А) и катионные (К) формы соединений.

Спектры поглощения соединений регистрировались на спектрофотометре Spexord M40, спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Hitachi 850. Генерационные свойства соединений исследовались в ДМСО при концентрации 2×10^{-3} М при накачке эксимерным XeCl*-лазером с $\lambda = 308$ нм. Накачка проводилась в поперечном варианте, время импульса возбуждения 15 нс, энергия в импульсе ≈ 25 мДж. Спектры лазерно-индуцированной люминесценции (ЛИФ) и вынужденного излучения регистрировались с помощью лазерного спектрометра, разработанного фирмой “Реал” и позволяющего регистрировать спектр излучения за один импульс возбуждения.

Для более глубокого понимания особенностей фото процессов, протекающих в исследуемых мо-

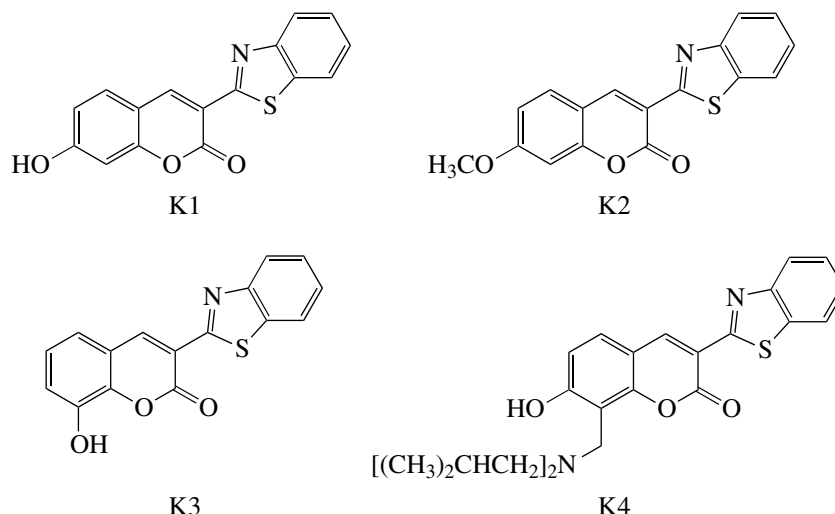
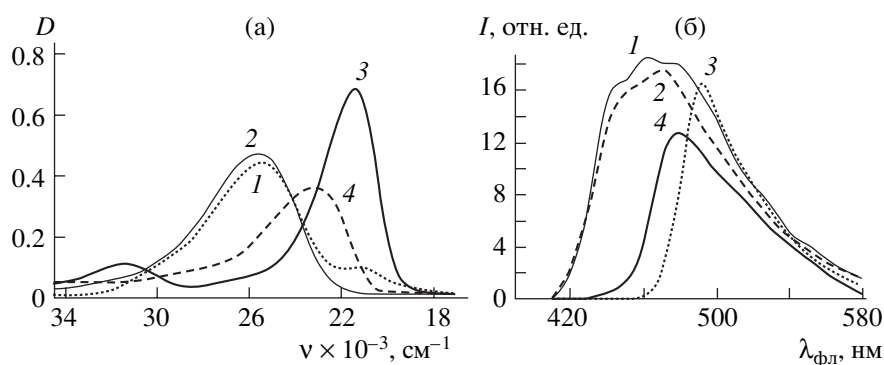


Рис. 1. Структурные формулы исследованных соединений.

Рис. 2. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) К1 ($C = 10^{-5}$ М) в этаноле (1), в этаноле + HCl 10^{-4} М, а также в ДМСО (2), в этаноле + NaOH 10^{-4} М (3) в этаноле + HCl 1.3 М (4).

лекулах, проведены квантово-химические исследования при помощи пакета программ, основанного на полуэмпирическом методе ЧПДП со спектроскопической параметризацией [2], позволяющей оценивать энергии возбужденных состояний и их орбитальную природу. Также рассчитаны константы фотофизических процессов, происходящих в молекулах, с использованием методики расчета, развитой в [3–5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные свойства

В спектре поглощения К1 в ДМСО длинноволновая полоса лежит в области 25200 см^{-1} . В этаноле помимо этой полосы присутствует более длинноволновая (21600 см^{-1}), природа которой выясняется при подщелачивании растворов (рис. 2а). Гидроксигруппа в 7-м положении соединения К1 обладает свойствами слабой органической кислоты, вследствие чего легко взаимодействует со ще-

лочами с образованием аниона А. При концентрации щелочи NaOH $\sim 10^{-3}$ М К1 в растворе находится полностью в ионизированной форме А с максимумом поглощения на 21600 см^{-1} . Наличие избыточной электронной плотности в анионе приводит к понижению его энергии возбуждения и увеличению интенсивности поглощения в два раза по сравнению с нейтральной формой (НФ) (табл. 1). Подкисление исходных растворов соляной кислотой ($C_{\text{HCl}} \sim 10^{-4}$ М) сопровождается исчезновением полосы поглощения 21600 см^{-1} вследствие смещения ион-нейтрального равновесия в сторону НФ соединения.

Соединение К2, у которого в 7-м положении гидроксигруппа замещена на метоксигруппу, не образует анионную форму А, и полоса поглощения с максимумом на 25200 см^{-1} принадлежит НФ.

В кислых растворах соляной кислоты (~ 1.3 М в этаноле и ~ 3 М в ДМСО) соединение К1 переходит в форму катиона К, поглощение которого сдвинуто в красную сторону относительно поло-

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные спектральные характеристики протолитических форм кумаринов

Соединение	Форма молекулы	Эксперимент		Расчет			
		энергия $S_0 \rightarrow S_1$, см^{-1}	ϵ , $\text{M}^{-1} \text{см}^{-1}$	энергия (см^{-1}) и тип $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода	сила осциллятора	дипольный момент, Д	
						S_0	S_1
K1	НФ	25200	37000	27700 (ππ)	1.11	9.4	9.5
	A	20700	74000	23500 (ππ)	1.16	6.9	7.5
	K(N)	23000	43000	23800 (ππ)	1.12	11.5	8.3
	K(O)	—	—	25000 (ππ)	0.70	5.7	6.8
K2	НФ	25200	35000	27500 (ππ)	1.26	5.3	2.9
	K(N)	23500	35000	24500 (ππ)	1.27	12.4	9.6
K3	НФ	27400	40000	29300 (ππ)	1.00	3.9	4.0
	A	—	—	22000 (ππ)	0.06	7.1	15.8
	K(N)	25400	48000	26000 (ππ)	0.97	15.9	14.6
	K(O)	—	—	25300 (ππ)	0.46	10.6	17.6
K4	НФ	25200	38000	27500 (ππ)	1.15	9.5	10.5
	A	20050	80000	22900 (ππ)	1.11	7.0	6.1
	K(N)	23600	45000	23300 (ππ)	1.14	10.3	6.5
	K(O)	—	—	24300 (ππ)	0.69	6.2	6.1
	TM1	21300	—	25900 (ππ)	1.06	13.1	16.3
	TM2	—	—	21400 (ππ)	1.34	13.6	9.1
	TM3	—	—	22300 (ππ)	0.55	9.4	8.3

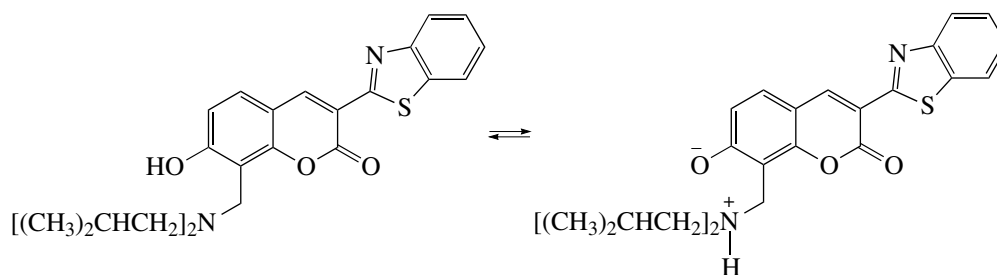
Примечание. K(N) – катион по азоту бензотиазольного цикла, K(O) – катион по карбонильному кислороду, TM1 – таутомер по азоту заместителя в 8-м положении, TM2 – таутомер по бензотиазольному азоту, TM3 – таутомер по карбонильному кислороду.

сы НФ в область 23000 см^{-1} в обоих растворителях. На рис. 2а представлены спектры поглощения K1 и его протолитических форм в этанольных растворах, образованных изменением pH раствора.

Спектры флуоресценции растворов K1 в этаноле и в ДМСО представлены на рис. 2б. Видно, что форма полос в этих растворителях (кривые 1 и 2) различается. В этаноле присутствует плечо в области 485 нм. Поскольку оно исчезает при слабом подкислении раствора и форма полосы люминесценции становится идентичной таковой в ДМСО, то можно заключить, что K1 в ДМСО излучает в НФ, а в этаноле излучение принадлежит как НФ, так и А. У соединения K2 отсутствует это плечо, что также подтверждает его принадлежность аниону у соединения K1. Излучение аниона (при $C_{\text{NaOH}} = 3 \times 10^{-4} \text{ М}$) и катиона (при $C_{\text{HCl}} = 1.3 \text{ М}$) представлено кривыми 3 и 4 соответственно. Следует отметить, что интенсивности флуоресценции всех протолитических форм K1 близки.

Соединение K4 отличается от K1 наличием в 8-м положении протяженного заместителя. Этот за-

меститель, хотя и не находится в сопряжении с остовом молекулы, привносит ряд особенностей в ее спектрально-люминесцентные свойства. Как видно из рис. 3а (кривая 1), в длинноволновой области спектра имеется две полосы, причем при подкислении раствора ($C_{\text{HCl}} \sim 10^{-2} \text{ М}$) более красная полоса исчезает, как и в случае с K1 (рис. 2а, кривая 2). Образуется полоса, которая как по положению, так и по форме близка к поглощению НФ K1. Следовательно, K4 в ДМСО и в этаноле присутствует в виде равновесного состояния двух или более форм. Вместе с тем флуоресценция этих растворов сильно отличается от таковой для K1 и по форме полосы, и по положению (рис. 3б, кривая 1). Максимум флуоресценции K4 в ДМСО лежит в области 495 нм, а в этаноле – в области 485 нм. В подкисленных растворах (рис. 3б, кривая 2) полоса флуоресценции сдвигается в коротковолновую область и соответствует излучению НФ молекулы. Флуоресценция при $\lambda = 495 \text{ нм}$ принадлежит скорее всего цвиттер-иону (TM1), образованному вследствие переноса протона от гидроксильной группы к аминному азоту заместителя в 8-м положении согласно реакции



То, что максимум поглощения в области $21\,300\text{ см}^{-1}$ (рис. 3а, кривая 1) и флуоресценция при $\lambda = 495\text{ нм}$ (рис. 3б, кривая 1) принадлежат не аниону К4 (по аналогии с К1), а цвиттериону, говорит следующее. Добавление небольшого количества в раствор щелочи ($C_{\text{NaOH}} = 3 \times 10^{-4}\text{ М}$), переводящее молекулы в форму аниона, поглощение которого лежит в области $\nu = 20\,400\text{ см}^{-1}$ (рис. 3а, кривая 3), приводит к изменению окраски раствора из зеленого в желтый и появлению во флуоресценции более длинноволновой полосы с $\lambda = 515\text{ нм}$ (рис. 3б, кривая 3). При меньших концентрациях щелочи наблюдается двухполосная флуоресценция при $\lambda = 495$ и 515 нм , принадлежащая ТМ1 и А соответственно. Отметим, что в ДМСО и этаноле, несмотря на присутствие в основном состоянии некоторой доли НФ молекулы, флуоресцирует практически только ТМ1 – при возбуждении в области поглощения как НФ, так и ТМ1. Следовательно, в возбужденном состоянии скорость переноса протона гораздо выше, что логично, поскольку при возбуждении связь О–Н ослабевает.

Как отмечалось выше, малые добавки кислоты приводят к смещению ион-нейтрального равновесия К4 в сторону НФ, спектр поглощения которой почти идентичен НФ К1 (рис. 3а, кривая 2). В более кислых средах К4 находится в форме катиона, поглощение которого, как и в случае К1,

лежит между НФ и А (рис. 3а, кривая 4). Полоса флуоресценции катиона отличается от таковой для К1 по форме и полуширине (ср. кривые 4 на рис. 2б и 3б). Флуоресценция имеет два явно выраженных максимума и шире полосы флуоресценции катиона К1 почти в 1.5 раза. Возможно, что в возбужденном состоянии протонирование К4 происходит одновременно по двум центрам. Наиболее вероятными центрами протонирования оксикумаринов К1 и К4 помимо аминного азота заместителя в 8-м положении соединения К4 являются карбонильный кислород и азот бензотиазольного цикла. Однако известно [6, 7], что карбонильный кислород протонируется достаточно трудно и только при высоких концентрациях кислоты вследствие сильного сольватирующего эффекта этого центра растворителем. Таким образом, катион образуется скорее всего по азоту бензотиазольного цикла, но для К4 в возбужденном состоянии добавляется еще протонирование по азоту заместителя в 8-м положении молекулы. Следует отметить, что все протолитические формы для К1 и К4 хорошо флуоресцируют, однако интенсивность излучения аниона К4 в одинаковых экспериментальных условиях примерно в 5 раз ниже, чем у аниона К1.

Спектрально-люминесцентные свойства К3 заметно отличаются от таковых для К1 и К4. Он поглощает свет в более коротковолновой обла-

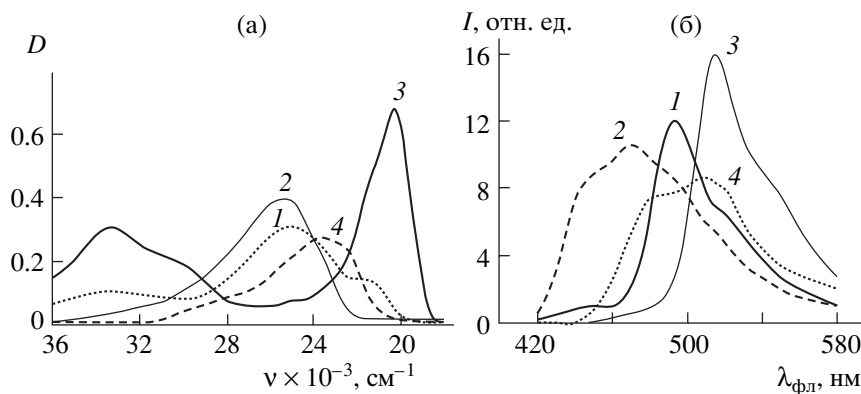


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) К4 ($C = 10^{-5}\text{ М}$) в ДМСО (1), в ДМСО + $\text{HCl } 10^{-2}\text{ М}$ (2), в ДМСО + $\text{NaOH } 3 \times 10^{-4}\text{ М}$ (3), в ДМСО + $\text{HCl } 3\text{ М}$ (4).

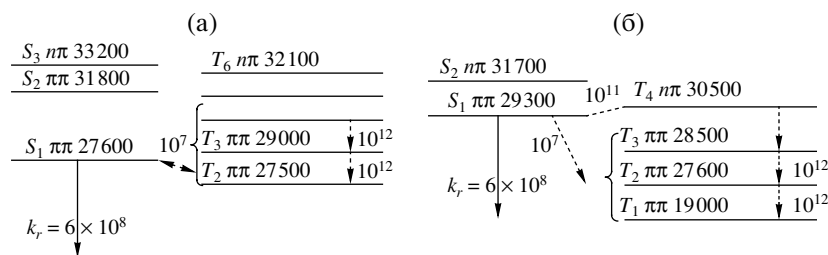


Рис. 4. Схема электронно-возбужденных состояний молекул с плоским строением: а – К1, К4, б – К3. Положение уровней в см^{-1} , константы скоростей переходов в с^{-1} .

ти (табл. 1). Это связано с тем, что гидроксильная группа в положении 8 в отличие от таковой в положении 7 не сопрягается с концевой карбонильной группой основного хромофора. Поэтому кумарин К3 имеет более короткий хромофор, а следовательно, и более коротковолновое поглощение с $\nu = 27400 \text{ см}^{-1}$. Электронные спектры К3 не изменяются при добавлении щелочи, т.е. образование анионной формы этой молекулы затруднено. В очень кислых растворах при содержании $\text{HCl} \sim 30\%$ в ДМСО образуется катион с полосой поглощения $\nu = 25400 \text{ см}^{-1}$. В этанольных растворах катион образуется при концентрации кислоты вдвое меньшей.

Интересно, что К3 и его катион обладают чрезвычайно слабой флуоресценцией, интенсивность которой примерно в 1000 меньше, чем у К1 и К4. Отсутствие флуоресценции у К3 может быть обусловлено особенностями деградации электронной энергии из S_1 -состояния по сравнению с К1 и К4. Для выяснения этих вопросов были привлечены данные квантово-химических расчетов.

Квантово-химические исследования

Результаты квантово-химических расчетов (энергия перехода $S_0 \rightarrow S_1$, сила осциллятора и величина дипольного момента) для случая плоской геометрии молекул приведены в табл. 1. Рассчитанные значения энергий перехода $S_0 \rightarrow S_1$ выше экспериментальных на $1500\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$. Это связано с тем, что в расчетах рассматривается изолированная молекула без учета влияния межмолекулярных взаимодействий с растворителем. Вместе с тем наблюдается хорошая корреляция с экспериментом спектрального положения ионных форм относительно нейтральной молекулы.

Катион в расчетах моделировался присоединением протона как к карбонильному кислороду, так и к азоту бензотиазольного цикла. Из таблицы видно, что поглощение обеих катионных форм сдвинуто в красную область относительно поглощения НФ. Более того, положение полос поглощения этих форм близко, отличается на $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$. Расчетные данные, таким образом, не

дают однозначного ответа, по какому центру происходит протонирование. Можно апеллировать только к опосредованным экспериментальным данным [6], из которых следует, что протонирование карбонильного кислорода возможно в очень кислых растворах, и в нашем случае первое протонирование более вероятно по азоту бензотиазольного кольца.

Рассчитанное значение энергии перехода $S_0 \rightarrow S_1$ цвиттериона К4 (ТМ1) лежит на 3000 см^{-1} выше, чем для аниона. Как видно из табл. 1, соответствующее экспериментально наблюдаемое $\Delta\nu$ составляет 1250 см^{-1} . Расхождение расчетного значения с экспериментальным обусловлено прежде всего сольватохромными свойствами растворителя, которые в расчетах не учитываются.

Помимо вышеупомянутого цвиттериона ТМ1 квантово-химическое исследование проведено для двух других таутомеров – цвиттерионов, у которых протон локализован на атоме азота бензотиазольного цикла (ТМ2) и на карбонильном кислороде (ТМ3). Образование этих таутомеров более вероятно в протоносодержащих растворителях, поскольку внутримолекулярный перенос протона вследствие отдаленности донорного и акцепторного центров маловероятен – в отличие от ТМ1. Из табл. 1 видно, что поглощение ТМ2 и ТМ3 должно находиться в более красной области спектра по отношению к аниону, в то время как ТМ1 – в голубой. Этот факт согласуется с экспериментальными данными: полоса поглощения в области 21300 см^{-1} , приписываемая цвиттериону, расположена в более коротковолновой области по отношению к поглощению аниона. Привлечение расчетных данных, таким образом, позволяет отдать предпочтение существованию в растворах цвиттериона типа ТМ1.

Из табл. 1 видно, что К3 в равных с остальными молекулами условиях имеет такую же силу осциллятора перехода. Действительно, молярный коэффициент экстинкции НФ всех соединений близок: 37000 , 40000 и $38000 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для К1, К3 и К4 соответственно.

Схема нескольких возбужденных синглетных и триплетных состояний, их молекулярная природа

Таблица 2. Заряд на кислороде гидроксильной группы (ат. ед.)

Соединение	S_0 -состояние	S_1 -состояние
K1	–0.104	–0.083
K4	–0.093	–0.060
K3	–0.324	–0.322

и константы скорости дезактивации состояния S_1 молекул представлены на рис. 4. Из схемы становятся понятны причины очень слабой флуоресценции K3. Несмотря на то что константа радиационного распада k_r для всех соединений одинакова, для соединения K3 открывается конкурирующий канал интеркомбинационной конверсии. Для K1 и K4 близко расположенными к состоянию S_1 являются триплеты природы $\pi\pi^*$, и константа скорости ухода молекул в триплетное состояние примерно на порядок ниже, чем константа радиационного распада. У соединения K3 чуть выше состояния S_1 находится триплетное состояние типа $n\pi$. Между состояниями $S_1(\pi\pi)$ и $T_4(n\pi)$ осуществляется сильное интеркомбинационное взаимодействие (k_{ST} превосходит k_r в 10^3 раз), в результате которого основным каналом дезактивации возбужденного состояния этой молекулы является интерконверсия.

Анализ электронной плотности на атоме кислорода гидроксильной группы показал, что у K3 она действительно значительно выше по сравнению с K1 и K4 и не изменяется при возбуждении (табл. 2). Связь O–H в этой молекуле прочнее, а на практике не наблюдается образования аниона.

Генерационные свойства

Генерационная способность соединений исследована в растворах ДМСО. В табл. 3 приведены длины волн генерации, ЛИФ, полученной при возбуждении ХеСl-лазером для высоких концентраций (2×10^{-3} М), и обычной флуоресценции, за-

регистрированной при низких концентрациях красителя (10^{-5} М) с помощью спектрофлуориметра. Прежде всего можно заметить, что спектры ЛИФ относительно обычных спектров флуоресценции сдвинуты в красную область более чем на 30 нм. Вероятно, это является следствием эффекта реабсорбции при высоких концентрациях, потому что регистрация осуществлялась в плоскости, перпендикулярной возбуждению.

На рис. 5 представлены спектры генерации и ЛИФ соединений K1, K2 и K4 в ДМСО. Соединение K3 в силу очень слабой флуоресценции не генерирует лазерное излучение. Спектр генерации K1 (рис. 5а) лежит в области, далекой от максимума полосы излучения – $\lambda_{ген} = 518$ нм. Можно было бы предположить, что генерация развивается в полосе излучения аниона, поскольку, как отмечалось выше, соединение K1 в ДМСО частично диссоциировано, а низкую эффективность генерации (3%) можно было бы объяснить малым содержанием аниона в растворе. Однако такая же ситуация наблюдается и для K2 (рис. 5б), у которого образование аниона невозможно и эффективность генерации достаточно низка (КПД = 1.8%). Следовательно, генерация, наблюдаемая у соединений K1 и K2 в ДМСО, принадлежит НФ молекул, а низкая эффективность генерации и развитие ее на длинноволновом крыле полосы ЛИФ обязаны каким-то потерям (например, поглощению $T-T$), имеющим место в более коротковолновой области спектра излучения.

Для K4 спектр генерации (рис. 5в) лежит в области максимума ЛИФ и нет сомнения, что генерация принадлежит цвиттериону. При добавлении в раствор щелочи, которая способствует образованию анионной формы молекул, наблюдались сдвиг полосы генерации в красную область и рост эффективности генерации. Так, для K1 КПД возрос до 25%, для K4 – до 12%. Более низкий КПД генерации аниона K4 согласуется с его более слабой

Таблица 3. Флуоресцентные и генерационные характеристики молекул в ДМСО

Соединение	$\lambda_{фл}, \text{нм}$ ($C = 10^{-5}$ М)	ЛИФ, нм ($C = 2 \times 10^{-3}$ М)	$\lambda_{ген}, \text{нм}$ ($C = 10^{-3}$ М)	КПД, %	Концентрации кислоты и щелочи при изучении генерации, М
K1	450, 475	485, 505	518	3	–
K1 + NaOH	505	540	541	25	3.4×10^{-3}
K1 + HCl	485	503	510	0.4	4.4
K2	440, 465	477, 500	532	1.8	–
K2 + HCl	480	477, 500	519	1.7	1.7
K4	495	524	525	6	–
K4 + NaOH	515	545	550	12	3.3×10^{-3}
K4 + HCl	485, 515	522	522	4.4	2.9
K3	445	503		Нет генерации	

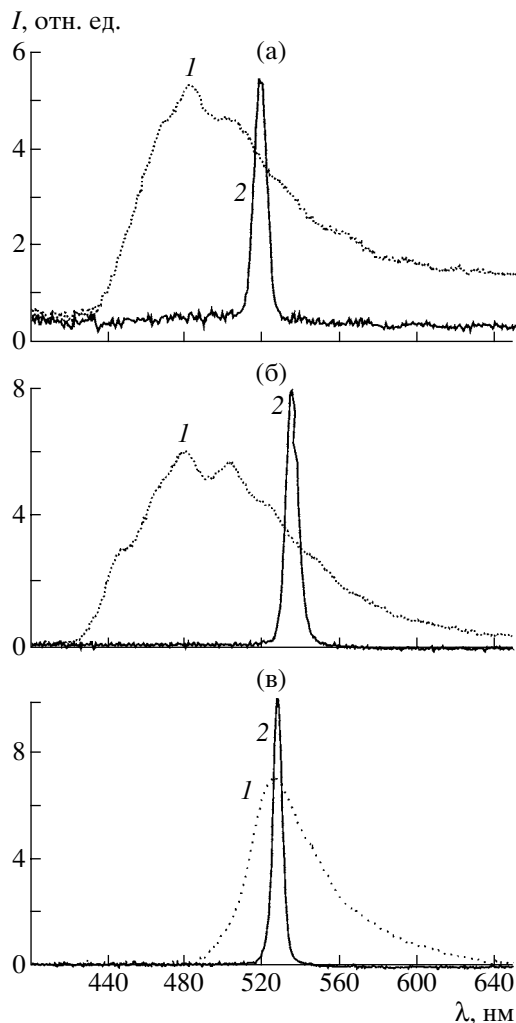


Рис. 5. Спектры ЛИФ (1) и генерации (2): а – К1, б – К2, в – К4 в ДМСО.

флуоресценцией по сравнению с анионом К1, как это отмечалось выше.

Катионные формы молекул К1, К2 и К4 в ДМСО при добавке к растворам необходимой порции кислоты также генерировали лазерное излучение, хотя и с невысоким значением КПД. В отличие от нейтральной формы генерация анионов и катионов развивалась в области максимума полосы ЛИФ.

Таким образом, все протолитические формы (нейтральная, анион, катион, цвиттерион) генерируют лазерное излучение при накачке ХеСл-лазером, причем анион обладает наиболее высокой эффективностью преобразования излучения накачки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектрально-люминесцентные свойства и способность образования протолитических форм для 7- и 8-гидроксикумаринов заметно различаются. Показано, что группа О–Н в 8-гидроксикумарине К3 значительно менее кислая, чем у 7-гидроксикумарина К1, вследствие чего первая не образует анион. Отсутствие флуоресценции и генерации у 8-гидроксикумарина К3 связано с сильным интеркомбинационным взаимодействием в этой молекуле, приводящим к диссипации энергии возбуждения преимущественно через триплетные состояния.

Квантово-химические расчеты показали, что из трех возможных таутомеров-цвиттерионов соединения К4 наиболее вероятно существование таутомера, образованного путем внутримолекулярного переноса протона от гидроксильной группы к аминному азоту заместителя в 8-м положении.

Эффективность генерации лазерного излучения 7-гидроксикумаринов возрастает при переводе всех молекул в форму аниона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elnagdi Mohamed H., Abdallah Sanaa O., Ghoneim Khadiga M., Ebied Elzeni M., Kassab Kawser N. // J. Chem. Res. (S). 1997. P. 44–45.
2. Артюхов В.Я., Галеева А.И. // Изв. вузов СССР. Физика. 1986. № 11. С. 96–100.
3. Плотников В.Г. Автореф. докт. дис. Обнинск, 1980.
4. Плотников В.Г., Долгих Б.А. // Опт. и спектр. 1977. Т. 43. В. 5. С. 882–890.
5. Майер Г.В., Данилова В.И. Квантовая химия, строение и фотоника молекул. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1992. 218 с.
6. Пономарев О.А., Васина Е.Р., Ярмоленко С.Н., Митина В.Г. // ЖОХ. 1985. Т. 55. № 1. С. 179–183.
7. Moriya T. // Bull. Chem. Soc. J. 1983. V. 56. № 1. P. 6–14.