
**СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ**

УДК 539.19

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ТРЕТЬЕМ И СЕДЬМОМ
ПОЛОЖЕНИЯХ КУМАРИНОВ
НА ИХ ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

© 2007 г. Л. Г. Самсонова*, Р. М. Гадиров*, В. В. Ищенко**, О. В. Хиля**

* Сибирский физико-технический институт при Томском государственном университете,
634050 Томск, Россия

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

Поступила в редакцию 08.09.2006 г.
В окончательной редакции 22.12.2006 г.

Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства производных 7-гидроксикумарина: 7-гидрокси-3-(4-метилтиазолил)-кумарин (KI), 3-(4-метилтиазолил)-2-оксокумарин-фуран-2-карбоксилат (KII), 3-(4-(бензо[1,3]диоксолил)-тиазолил)-2-оксокумарин-фуран-2-карбоксилат (KIII) и 3-(4-(бензо[1,3]диоксолил)-тиазолил)-2-гидроксикумарин (KIV), а также их протолитических форм исследованы экспериментально и теоретически методом INDO/S. Показано, что квантовый выход флуоресценции соединений KIII и KIV, имеющих объемные заместители в третьем положении, сильно зависит от полярности растворителя. Высказано предположение, что в полярных растворителях в электронно-возбужденном состоянии эти заместители выходят из плоскости остова молекулы. Квантово-химические расчеты таких структур подтвердили их слабую флуоресцентную способность вследствие интенсивной интерконверсии. Исследована генерационная способность протолитических форм соединений. Обсуждена причина отсутствия генерации на нейтральных формах молекул.

PACS: 78.55.-me; 78.45.+h; 78.20.Bh

ВВЕДЕНИЕ

Кумариновые красители представляют обширный класс соединений как природного, так и искусственного происхождения, создаваемых путем введения заместителей в различные положения остова молекулы. Разнообразие вводимых заместителей дает возможность создавать соединения, сильно отличающиеся по своим спектральным и излучательным свойствам и, как следствие, возможностью их использования в различных областях. Так, аминокумарины широко используются в качестве лазерно-активных сред в лазерах на красителях на сине-зеленую область [1–5], поскольку квантовый выход флуоресценции этих соединений в ряде растворителей приближается к единице [6]. Многие кумарины проявляют антикоагуляционную активность [7], что используется для терапии тромбозов.

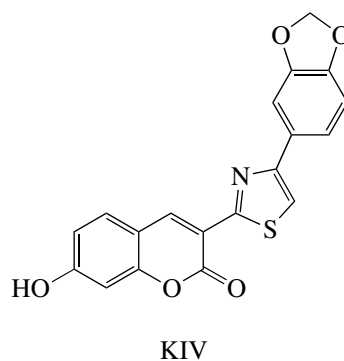
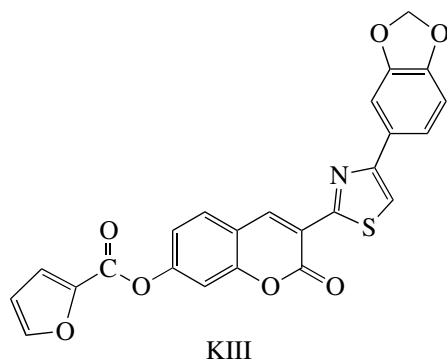
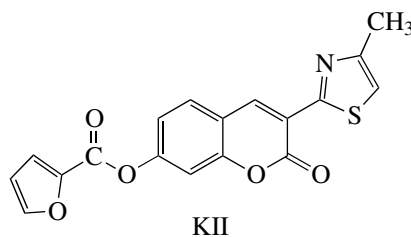
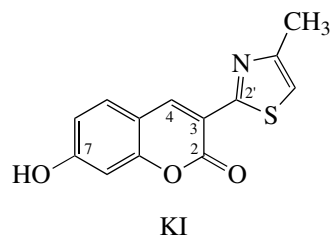
Изучение влияния заместителей на спектрально-люминесцентные свойства и совокупность фотофизических процессов является одной из ключевых задач в исследовании этого класса соединений. Имеется достаточно большое количество работ, в которых исследуются аминзамещенные

кумарины, однако гидроксизамещенные кумарины еще мало исследованы [8–12].

В данной работе проведено экспериментальное и квантово-химическое исследование соединений замещенных 7-гидроксикумарина, имеющих разные заместители в 3-м и 7-м положениях, исследована их генерационная способность при возбуждении эксимерным XeCl-лазером.

**ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА
ЭКСПЕРИМЕНТА**

В данной работе исследованы следующие соединения, производные 7-гидроксикумарина: 7-гидрокси-3-(4-метилтиазолил)-кумарин (далее KI), 3-(4-метилтиазолил)-2-оксокумарин-фуран-2-карбоксилат (далее KII), 3-(4-(бензо[1,3]диоксолил)-тиазолил)-2-оксокумарин-фуран-2-карбоксилат (далее KIII) и 3-(4-(бензо[1,3]диоксолил)-тиазолил)-2-гидроксикумарин (далее KIV), а также их протолитические формы. Структурные формулы кумаринов приведены ниже



Соединение KII отличается от KI наличием фуранкарбоксильной группы в 7-м положении, а KIII имеет объемный бензодиазолилтиазолильный заместитель в 3-м положении. Действие этих заместителей на спектрально-люминесцентные свойства весьма значительно. Соединения исследованы в гексане, толуоле, диметилсульфоксиде (ДМСО) и этаноле при концентрации 10^{-5} моль/л. Протолитические формы были получены в ДМСО и этаноле при добавлении в растворы соляной кислоты либо щелочи NaOH.

Спектры поглощения и флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре CM2203 (Белоруссия). Квантовый выход флуоресценции (ϕ) определен методом сравнения со стандартом [13], в качестве которого использовался кумарин 102 в этаноле с $\phi = 0.95$ [6].

Генерационные характеристики исследованы при возбуждении XeCl-лазером ($\lambda = 308$ нм, $\tau = 15$ нс, $E = 20\text{--}25$ мДж/имп) в перпендикулярной схеме возбуждения. Резонатор состоял из одного алюминиевого зеркала и грани кюветы. База резонатора составляла 3 см. Излучение накачки с помощью линз фокусировалось на грань кюветы в полосу с размерами 0.1×1 см². Исследования выполнены в ДМСО при концентрации $C = 2 \times 10^{-3}$ моль/л, поскольку в других растворителях растворимость соединений недостаточна для изучения генерационных свойств.

В квантово-химическом исследовании оптимизация геометрии проводилась методами молекулярной механики ММ+ и полуэмпирическим методом AM1. Спектры поглощения и люминесценции рассчитывались методом INDO со спектроскопической параметризацией [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектрально-люминесцентные свойства

Структура молекул KI и KIV такова, что они могут обладать слабокислыми свойствами за счет диссоциации гидроксильной группы. Действительно, в полярном растворителе ДМСО в спектрах поглощения наряду с полосой, принадлежащей недиссоциированной структуре молекул в областях ~ 400 нм (KIV) и ~ 390 нм (KI), присутствует более длинноволновая полоса в областях ~ 490 нм (KIV) и ~ 486 нм (KI). Спектры поглощения исследованных соединений в ДМСО представлены на рис. 1а. В этанольных растворах картина аналогичная с той разницей, что степень диссоциации гидроксисодержащих соединений несколько ниже. Интенсивность этой полосы при подщелачивании раствора резко возрастает при одновременном исчезновении полос в области 390–400 нм. Этот факт подтверждает анионную природу полосы в области ~ 490 нм. В неполярном гексане и малополярном толуоле эта полоса отсутствует, так же как и в слабоподкисленных растворах ДМСО и этанола.

В растворах ДМСО и этанола, содержащих большую долю соляной кислоты (до 40–60 об %), все соединения находятся в форме катиона (К), поглощение которого расположено между полосами поглощения нейтральной формы (НФ) и аниона (А). В структуре молекул имеется несколько протоноакцепторных центров, по которым возможно протонирование, и наиболее вероятными, пожалуй, являются карбонильный кислород (в соединениях KIII и KIV имеется два таких центра) и азот тиазольного цикла. Поскольку характер проявления катионных форм для всех соединений схож (положение максимума

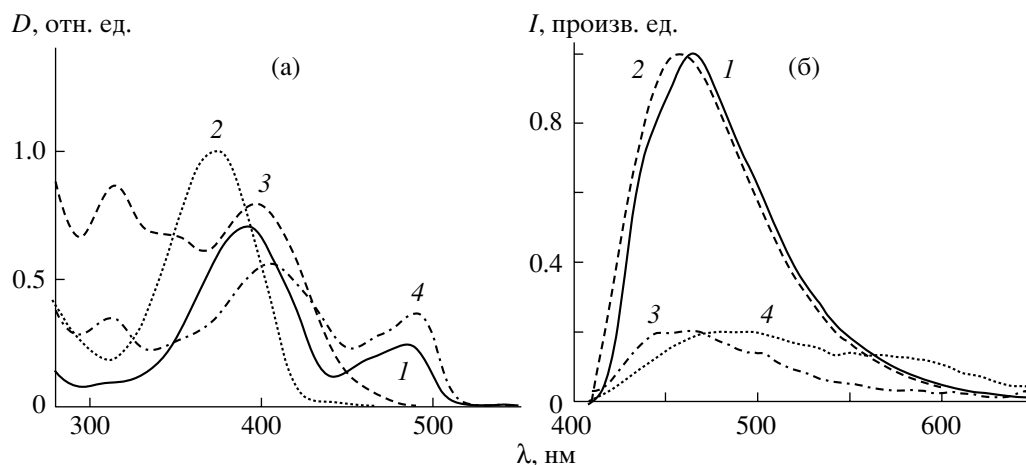


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) кумаринов в ДМСО. Интенсивности излучения КIII и КIV увеличена в 10 раз.

полосы поглощения относительно полосы НФ, содержание кислоты в растворе, при котором наблюдается полное протонирование), возможно, что во всех молекулах протонируется один и тот же центр. Спектральные свойства протолитических форм исследуемых соединений представлены в табл. 1.

На флуоресцентные свойства исследуемых кумаринов оказывают значительное влияние природа как заместителей, так и растворителя. Так, КIII и КIV, имеющие объемные заместители в 3-м положении, в полярных растворителях ДМСО и этаноле практически не излучают, в то время как в менее полярном толуоле наблюдается достаточно интенсивная флуоресценция с квантовым выходом, равным 0.34 и 0.42 соответственно. Спектры флуоресценции соединений KI-KIV в ДМСО при возбуждении в полосу поглощения НФ представлены на рис. 1б. Соединение КIV в полярных растворителях интенсивно флуоресцирует при возбуждении в полосу аниона (соединение частично диссоциировано), а также при подщелачивании растворов, т.е. при переводе всех молекул в форму аниона.

Молекулы KI и KII в форме катиона обладают интенсивной флуоресценцией, тогда как катионы КIII и КIV практически не излучают.

Таким образом, экспериментальное исследование показало, что излучательные свойства соединений слабо зависят от замены гидроксигруппы на фуранкарбоксильную, но сильно зависят от природы заместителя в 3-м положении, а для КIII и КIV – и от полярности растворителя. В полярных растворителях в отличие от неполярных квантовый выход флуоресценции этих соединений падает в ~40 раз. Этот факт говорит о том, что в полярных и неполярных растворителях пути дезактивации электронно-возбужденного со-

стояния S_1 резко отличаются. Возможно, это связано с тем, что в возбужденном состоянии в полярных растворителях у молекул происходит выход из плоскости заместителя в 3-м положении. Для выяснения причин столь разных излучательных свойств соединений проведено квантово-химическое исследование, результаты которого приведены ниже.

Квантово-химические исследования

Для всех структур выбранные методы оптимизации геометрии молекул показали, что заместитель в 3-м положении расположен в плоскости кумаринового остова, а фуранкарбоксильный остаток выходит из плоскости кумарина на угол 35° . Для определения геометрии флуоресцентного состояния использовалась следующая формула:

$$\Delta R_{AB}^* = -k\Delta P_{AB}^*, \quad (1)$$

где ΔP_{AB}^* – изменение заселенности связи (по Малликену) при переходе из основного в возбужденное состояние, а k – коэффициент, который зависит от выбранного метода расчета заселенности связи. В данном случае значение коэффициента равно 0.46 [15].

Для таких структур определены энергии электронно-возбужденных состояний, силы осцилляторов переходов, оценены константы фотопротектов по методике, описанной в [16], построены схемы энергетических уровней для геометрии молекул в основном и возбужденном состояниях (рис. 2а).

Рассчитанные электронные переходы поглощения с вышеупомянутой геометрией молекул (условно назовем ее плоской) удовлетворительно описывают экспериментальный спектр поглощения. При этом разница в положении длинновол-

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные свойства исследованных соединений

Соединение	ПФ	Растворитель	$\lambda_{\text{полг}}, \text{ нм}$	$\epsilon, \text{ см}^{-1} \text{ мол}^{-1} \text{ л}$	$\lambda_{\text{фл}}, \text{ нм}$	ϕ	$\Delta\nu_{\text{ст}}, \text{ см}^{-1}$
KI	НФ	Гексан	380	—	444	0.86	3800
		Толуол	386	—	454	0.96	3870
		Этанол	386	24000	456	1.1	3870
		ДМСО	392	25900	466	0.93	4040
	А	Этанол	446	29000	488	0.6	1900
		ДМСО	464	36400	498	0.80	1470
	К	Этанол	410	28600	480	—	3570
		ДМСО	413	26800	490	—	3790
KII	НФ	Гексан	368	—	432	0.78	4050
		Толуол	376	—	440	1.08	3900
		Этанол	368	27800	444	1.16	4700
		ДМСО	376	24800	454	0.54	4600
	К	Этанол	385	31800	480	с	5170
		ДМСО	388	34800	480	с	4980
KIII	НФ	Толуол	400	—	492	0.34	4700
		Этанол	394	19200	488	0.01	4900
		ДМСО	390	17200	458	0.01	3940
	К	ДМСО	409	20000	—	не фл.	—
KIV	НФ	Толуол	400	—	474	0.42	3900
		Этанол	400	29000	470	0.014	4510
		ДМСО	402	24600	—	—	—
		Этанол	452	31000	490	0.49	1700
	А	ДМСО	474	44700	504	0.30	1300
		Этанол	425	36000	—	не фл.	—
		ДМСО	429	33800	—	не фл.	—
		Этанол	—	—	—	—	—

Примечание. ПФ – протолитическая форма, ϵ – молярный коэффициент поглощения, ϕ – квантовый выход флуоресценции, $\Delta\nu_{\text{ст}}$ – стоков сдвиг, с – сильная, не фл. – не флуоресцирует.

новой полосы не превышает 1500 см^{-1} (табл. 2). Несколько хуже определена геометрия возбужденного состояния. Разница в положении полос флуоресценции не более 3000 см^{-1} .

Как видно из рис. 2а, в плоской геометрии основным каналом распада возбужденного состояния S_1 всех молекул является радиационный, скорость которого $k_r \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$. Скорость внутримолекулярной (k_{ic}) и синглет-триплетной (k_{st}) конверсии на несколько порядков ниже. Квантовый выход флуоресценции, оцененный по формуле

$$\phi = k_r / (k_{ic} + k_{st} + k_r), \quad (2)$$

составляет 0.99. И действительно, экспериментальное значение квантового выхода флуоресценции в апротонных неполярных и слабополярных растворителях достаточно высоко – 0.42–1. Однако в полярных апротонных и протонодонорных растворителях квантовый выход KIII и KIV очень низкий, $\phi \sim 0.01$ –0.02. Для объяснения

этого факта проанализируем электронные плотности на связях и на фрагментах кумарин-заместитель в основном и возбужденном состояниях. Во всех молекулах при переходе из основного в возбужденное состояние наибольшее изменение заселенности испытывают связи C3–C2, C3–C4 и C3–C2'. Таким образом, можно предположить, что наибольшие деформации испытывают именно эти связи. На рис. 3 представлено распределение зарядов по фрагментам для KI, KII и KIV. Здесь каждая молекула разбита на два фрагмента таким образом, чтобы было видно влияние конкретного заместителя на распределение заряда. Так, в молекуле KI (рис. 3а) в основном состоянии 5-метилтиазолильный и кумариновый фрагменты электрически нейтральны. Однако при переходе в состояние S_1 отрицательный заряд на кумарине увеличивается, т.е. 5-метилтиазолильный заместитель в состоянии S_1 становится электронодонорным. Гораздо меньшее влия-

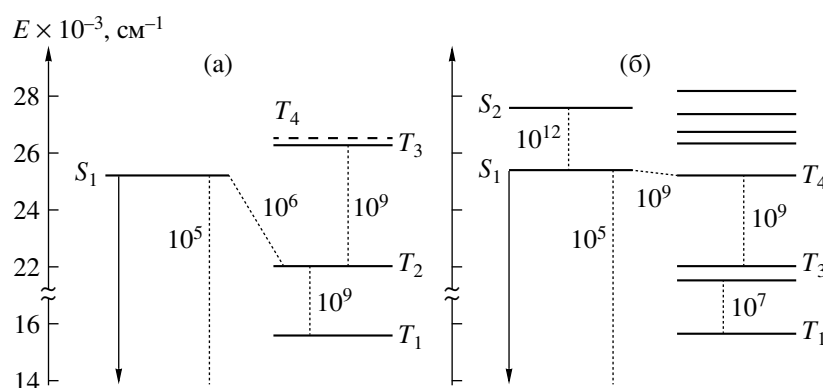


Рис. 2. Схемы электронно-возбужденных состояний молекул (геометрия возбужденного состояния): а – КІ, КІІ, КІІІ, КІV в плоской геометрии, б – КІІІ, КІV – плоскость заместителя в 3-м положении перпендикулярна плоскости кумарина. Сплошные линии – состояния $\pi\pi$ -природы, штриховая – $n\pi$ -природы. Вертикальные сплошные линии – излучательные переходы, вертикальные пунктирные линии – безызлучательные переходы. Числа на схеме – скорости безызлучательных переходов (в с^{-1}), скорость радиационных переходов $k_r = 10^8 \text{ с}^{-1}$ не зависит от геометрии возбужденного состояния.

ние оказывает заместитель в 7-м положении (рис. 3б). Фуранкарбоксильная группа в основном состоянии обладает незначительными электроакцепторными свойствами, на фрагменте локализован небольшой отрицательный заряд. В состоянии S_1 происходит небольшой отток электронной плотности на кумариновую часть, при этом фуранкарбоксильная группа остается отрицательно заряженной. Влияние этой группы на спектрально-люминесцентные свойства незначительно. Поэтому спектры поглощения и флуоресценции КІ похожи на спектры КІІ с той лишь разницей, что КІІ не способен образовывать анионную форму. Введение бензодиоксозольной группы (рис. 3в) в большей степени влияет на свойства КІІІ по сравнению с КІ. Так, если у КІ отрицательный заряд на кумариновом фрагменте в состоянии S_1 увеличивался на 0.264 единиц заряда, то у КІІІ увеличение достигало 0.512. Это

может послужить причиной выхода из плоскости заместителя в 3-м положении, поскольку заряженные фрагменты будут эффективно сольватироваться полярными растворителями. Скорее всего именно такая картина наблюдается для КІІІ и КІV в полярных растворителях. В результате выхода из плоскости заместителя в 3-м положении может измениться природа состояния S_1 .

На рис. 2б приведена схема электронно-возбужденных состояний молекул КІІІ и КІV для случая неплоской геометрии (фрагмент в 3-м положении выходит из плоскости остова кумарина на 90°). Следует сказать, что состояние S_1 при такой геометрии локализовано на тиазол-бензодиоксозольном фрагменте, в то время как в плоской геометрии оно локализовано на кумариновом фрагменте. Из схемы (рис. 2б) видно, что в этом случае появляется канал ухода молекулы в триплетное состояние, константа скорости интерконверсии

Таблица 2. Данные квантово-химического расчета исследуемых соединений

Соединение	Состояние (природа)	Энергия, см^{-1}		f	μ , Д
		расчет	эксперимент		
КІ	S_0				3.19
	S_1 ($\pi\pi$)	28200	26300	0.880	2.30
КІІ	S_0				6.82
	S_1 ($\pi\pi$)	28600	27200	0.98	9.36
КІІІ	S_0				5.37
	S_1 ($\pi\pi$)	28700	25000	1.07	5.70
КІV	S_0				3.11
	S_1 ($\pi\pi$)	28200	25000	0.958	5.05

Примечание. Экспериментальные значения максимума полосы поглощения приведены для гексановых растворов (КІ и КІІ) и толуольных (КІІІ и КІV), f – сила осциллятора, μ – дипольный момент.

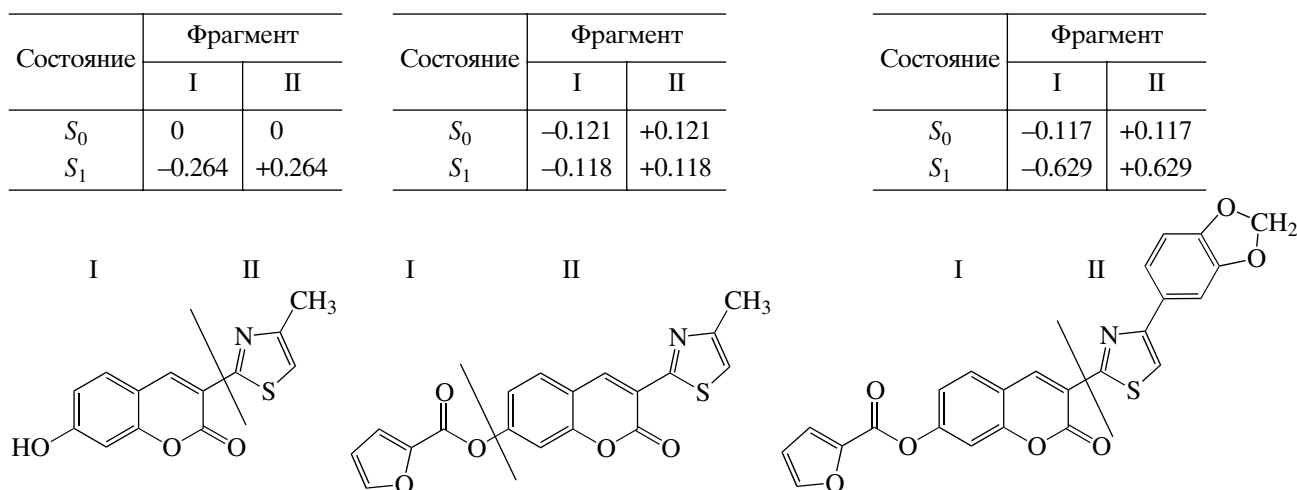


Рис. 3. Распределение зарядов по фрагментам.

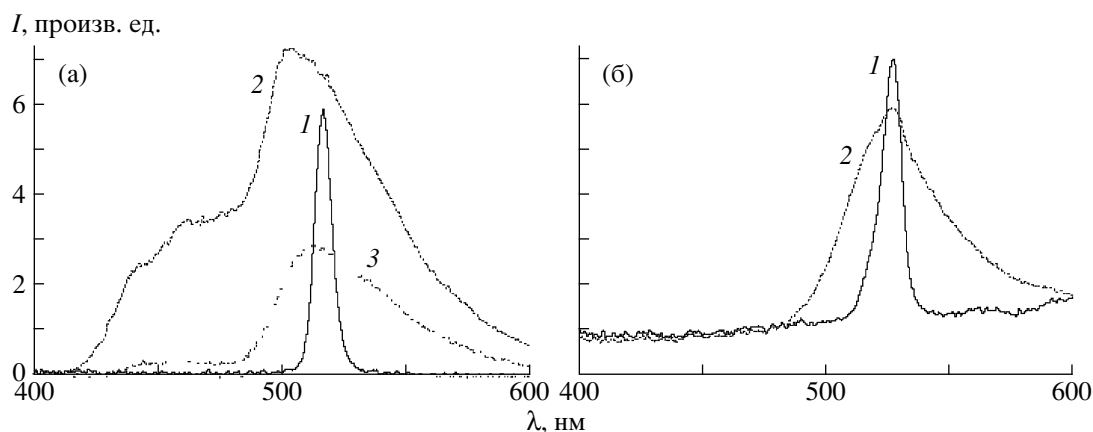


Рис. 4. Спектры генерации (1) и ЛИФ (2, 3) КІ в ДМСО (а) и в ДМСО с добавлением щелочи (б) при фронтальной схеме регистрации (2) и перпендикулярной (3).

($k_{st} \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$) на порядок выше константы скорости радиационного распада ($k_{st} \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$) состояния S_1 . Хотя состояния, между которыми происходит интерсистемная конверсия, одной орбитальной природы $\pi\pi^*$, но они локализованы на разных, перпендикулярно расположенных фрагментах. Между такими состояниями синглет-триплетное взаимодействие достаточно сильное [16]. Квантовый выход флуоресценции, оцененный по формуле (2), становится мал, порядка 0.01, что хорошо согласуется с экспериментом.

Генерационные исследования

Хорошо известно, что аминокумарины являются эффективными лазерными средами на синезеленый диапазон спектра. Генерационная способность гидроксизамещенных кумарина исследована

в гораздо меньшей степени [11]. В настоящей работе генерационная способность КІ и КІІ, имеющих высокие значения квантового выхода флуоресценции, исследована при возбуждении эксимерным ХеСІ-лазером. Исследования выполнены в ДМСО, поскольку только в нем достигается нужная для развития генерации концентрация соединений. Результаты показали, что вопреки ожиданиям КІІ не проявляет генерационной способности, а КІ в ДМСО имеет очень слабую генерацию (КПД = 0.5%), причем длина волны генерации лежит в области, далекой от максимума излучения НФ. Длина волны излучения НФ КІ 466 нм (табл. 1), а генерация наблюдалась в области 517 нм. На рис. 4а представлены спектры генерации (кривая 1) и лазерно-индуцируемой флуоресценции (ЛИФ) (кривые 2 и 3) кумарина КІ в ДМСО при концентрации 2×10^{-3} моль/л. Спек-

тры ЛИФ зарегистрированы с фронтальной (кривая 2) и перпендикулярной (кривая 3) к возбуждению стороне кюветы. В первом случае минимальны искажения спектра излучения вследствие реабсорбции, тогда как во втором, напротив, максимальны. Действительно, кривая 2 имеет явно сложный характер и принадлежит одновременно излучению НФ и А молекулы. При перпендикулярной схеме регистрации излучение НФ не фиксируется вследствие поглощения его формой аниона (спектры флуоресценции НФ и поглощения А перекрываются). При подщелачивании раствора добавлением NaOH все молекулы КI переходят в форму аниона, в спектре ЛИФ (рис. 4б, кривая 2) отсутствует излучение НФ даже при фронтальной схеме регистрации. Максимумы излучения А и генерации совпадают. Эффективность генерации в этом случае возрастает до 10%.

Раствор, в котором соединение находилось в НФ (подкисленные растворы), не проявил лазерной активности, что наблюдалось и для КII, который не имеет диссоциированной формы. Добавление малых порций кислоты и смещение анион-нейтрального равновесия в сторону НФ сначала сопровождалось падением интенсивности генерации до полного исчезновения, однако при содержании HCl в растворе до ~40 об % вновь появилась слабая генерация в области 490 нм в полосе излучения катиона.

Молекула KIV, переведенная в форму аниона также проявляет лазерную активность в МСО, эффективность генерации составляет ~10%.

Для выяснения причин отсутствия генерации НФ исследуемых кумаринов проведен анализ квантово-химического расчета наведенного поглощения. Были вычислены силы осцилляторов и энергии для переходов $S_1 \rightarrow S_n$ и $T_1 \rightarrow T_n$. Из расчета было установлено, что у КI и КII имеются очень интенсивные полосы $T_1 \rightarrow T_{19}$ ($f = 0.630$, $\lambda = 402$ нм) в области, попадающей в полосу флуоресценции. Очевидно, что образование даже малого числа триплетных молекул при мощном лазерном возбуждении приведет к значительному снижению или даже полному исчезновению генерации.

ВЫВОДЫ

Все исследуемые кумарины обладают достаточно сильной флуоресценцией, в апротонных растворителях.

Фуранкарбоксыльная группа в 7-м положении незначительно меняет спектрально-люминесцентные свойства кумарина, но делает невозможным образование анионной формы.

Появление объемного заместителя у КIII и KIV при определенных условиях (в сильно полярных растворителях) в возбужденном состоянии

может привести к выходу из плоскости заместителя в 3-м положении, в результате чего изменится локализация состояния S_1 , а основным каналом дезактивации энергии возбуждения становится $S-T$ -конверсия, что приводит к резкому падению квантового выхода флуоресценции.

Генерационную активность проявляют гидроксисоединения, будучи переведенными в форму аниона. Генерация НФ слабая (КI) либо отсутствует (КII) из-за интенсивного поглощения T_1-T_n в полосе флуоресценции этих соединений. Соединения КIII и KIV не способны генерировать лазерное излучение ввиду чрезвычайно слабой флуоресценции этих соединений в полярных растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fletcher A.N., Bliss D.E. // Appl. Phys. 1978. V. 16. P. 289–295.
2. Fletcher A.N. // Appl. Phys. 1977. V. 14. P. 295–302.
3. Fletcher A.N., Pietrak M.E., Bliss D.E. // Appl. Phys. B. 1987. V. 42. P. 79–83.
4. Копылова Т.Н., Самсонова Л.Г., Дегтяренко К.М., Денисов Л.К., Кирпиченко М.А. // ЖПС. 1990. Т. 50. № 6. С. 1009–1012.
5. Васильева Н.Ю., Дегтяренко К.М., Кузнецова Р.Т., Лобода Л.И., Самсонова Л.Г., Соколова И.В., Фофонова Р.М. // Квант. электрон. 1991. Т. 18. № 2. С. 198–200.
6. Jones II G., Jackson W.R., Chol-you-Choi // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 19. P. 294–300.
7. Elnagdi Mohamed H., Abdallah Sanaa O., Ghoneim Khadiga M., Ebied Elzeni M., Kassab Kawser N. // J. Chem. Res. (S). 1997. P. 44–45.
8. Соколова И.В., Лобода Л.И. // ЖСХ. 1982. Т. 23. № 6. С. 35–41.
9. Machado A.E.H., Miranda J.A. // J. Photochem. Photobiol. A. 2001. V. 141. P. 109–116.
10. Azim S.A., Al-Hazmy S.M., Ebeid E.M., El-Daly S.A. // Opt. Las. Technol. 2005. V. 37. P. 245–249.
11. Копылова Т.Н., Самсонова Л.Г., Гадиров Р.М., Шаблыкина О.В., Хиля В.П., Ищенко В.В. // Опт. и спектр. 2005. Т. 99. № 5. С. 772–778.
12. Дзюбенко М.И., Маслов В.В., Науменко И.Т. и др. // Опт. и спектр. 1978. Т. 45. № 4. С. 814–816.
13. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М: Мир, 1972. 510 с.
14. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К., Копылова Т.Н., Кузнецова Р.Т., Риб Н.Р., Соколова И.В. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука, 1997. 232 с.
15. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. 772 с.
16. Майер Г.В. Фотофизические процессы и генерационная способность ароматических молекул. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1992. 265 с.