

## СПЕКТРЫ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ТЕТРАСУЛЬФОФЕНИЛПОРФИРИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАЗМОННЫХ ПЛЕНОК СЕРЕБРА

С. Д. Гоголева<sup>1\*</sup>, А. В. Лавыш<sup>1</sup>, И. Г. Мотевич<sup>1</sup>, В. Ф. Оскирко<sup>1</sup>,  
Н. Д. Стрекаль<sup>1</sup>, В. Б. Шейнин<sup>2</sup>, О. И. Койфман<sup>3</sup>,  
Э. И. Зенькевич<sup>4</sup>, С. А. Маскевич<sup>1</sup>

УДК 535.375.5:539.216.2

<sup>1</sup> Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,  
230023, Гродно, ул. Ожешко, 22, Беларусь; e-mail: gogoleva.svetlana1@mail.ru

<sup>2</sup> Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской АН, Иваново, Россия

<sup>3</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>4</sup> Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

(Поступила 18 декабря 2014, в окончательной редакции — 16 декабря 2015)

Представлены спектры поглощения, комбинационного рассеяния (КР) цвиттериона тетра-сульфофенилпорфирина (ТСФП) в водных растворах при pH 1 в условиях формирования порфириновых нанотрубок (ПНТ). Имобилизация ТСФП на поверхности плазмонных пленок серебра (ППС) осуществлялась быстрым переносом взвеси молекул в раствор с pH 5 и на поверхность пленки для предотвращения деградации пленки серебра. С помощью конфокального микроскопа получены изображения ПНТ, сфероидальных агрегатов ТСФП на поверхности ППС. Зарегистрированы пространственно разрешенные спектры гигантского КР (ГКР) этих объектов. Различия в ГКР-спектрах ПНТ и сферолитов ТСФП обсуждается на основании квантово-химических расчетов колебательных полос для молекулы ТСФП. Выявлены колебательные полосы, чувствительные к переходу трубка—сферолит.

**Ключевые слова:** тетрасульфофенилпорфирин, сферолит, нанотрубка, J-агрегат, плазмонные пленки серебра, гигантское комбинационное рассеяние света.

Absorption and Raman spectra of zwitterion tetra sulfophenylporphyrin (TSPP) in aqueous solution at pH 1 under conditions of porphyrins nanotubes (PNT) formation are presented. Immobilization of TSPP on the surface of plasmon silver films were carried out by quick transfer of molecular suspension in solution with pH 5 and on the surface of the film for preventing degradation of the silver film. The images of PNT's and globular aggregates of TSPP were visualized by means of confocal microscopy. Spatial resolved surface-enhanced Raman spectra (SERS) of these objects were detected. The differences in SERS spectra of PNT and globular aggregates of TSPP are discussed on the base of quantum chemical calculations of the TSPP vibration spectra. The vibrational bands, more sensitive to tube-globule transfer, are revealed.

**Keywords:** tetrasulfophenylporphyrin, globular aggregates, nanotubes, J-aggregates, silver plasmon films, surface-enhanced Raman scattering.

## SURFACE-ENHANCED RAMAN SPECTRA OF TETRASULFOPHENYLPORPHYRIN ON THE SURFACE OF PLASMON SILVER FILMS

S. D. Gogoleva<sup>1\*</sup>, A. V. Lavysch<sup>1</sup>, I. G. Motevich<sup>1</sup>, V. F. Askirka<sup>1</sup>, N. D. Strekal<sup>1</sup>, V. B. Scheinin<sup>2</sup>, O. I. Koifman<sup>3</sup>, E. I. Zenkevich<sup>4</sup>, and S. A. Maskevich<sup>1</sup> (<sup>1</sup> Ya. Kupala Grodno State University, 33 Ozheschko Str., Grodno, 230023, Belarus; e-mail: gogoleva.svetlana1@mail.ru; <sup>2</sup> G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Science, Ivanovo, Russia; <sup>3</sup> Ivanovo State Chemical-Tecnological University, Ivanovo, Russia; <sup>4</sup> Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus)

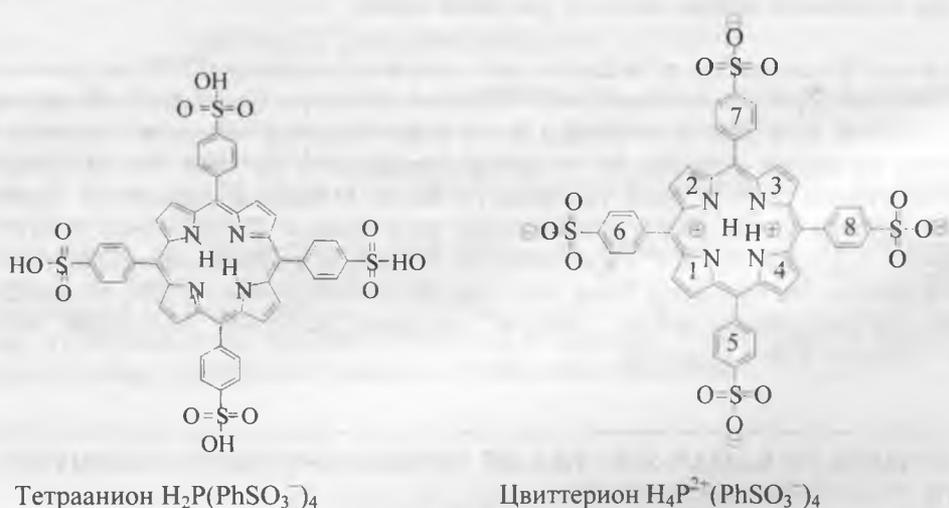
\* Автор, с которым следует вести переписку.

**Введение.** В последнее десятилетие отмечается возрастающий интерес к порфириновым *J*-агрегатам и нанотрубкам. Порфириновые нанотрубки (ПНТ) являются самособирающимися объектами, образуются за счет электростатических взаимодействий разноименно заряженных молекул порфиринов, что позволяет управлять их морфологией, физико-химическими характеристиками и функциональными свойствами [1—6]. В работах [7—15] обсуждаются возможности управления формированием самоорганизующихся мультипорфириновых наноансамблей водорастворимых тетрапиррольных соединений за счет дополнительных функциональных групп. Молекулы-прекурсоры за счет электростатических и дисперсионных взаимодействий, а также водородных связей способны к самосборке в упорядоченные *J*-агрегаты порфиринов (*J*-АП). Структура и свойства *J*-АП зависят от типа *мезо*-заместителей в тетрапиррольном макроцикле, концентрации, значений pH и ионной силы раствора. При этом морфология на наноуровне коррелирует с изменениями в спектрах поглощения *J*-АП. На базе *J*-АП оказывается возможным реализовать pH-зависимую самосборку более сложных наноструктур — порфириновых трубок (однослойных и двуслойных ПНТ [8, 9, 12, 16] и фрактальных кластеров различной морфологии [8, 14]). Таким образом, контроль характеристик и свойств отдельных образующих нанотрубку порфиринов является важным условием для потенциальных применений в нанобиотехнологиях, нанокатализе и наносенсорике [7, 17].

Для цвиттериона тетрасульфофенилпорфирина (ТСФП) предполагается существование двух основных типов агрегатов, различающихся механизмом самосборки и строением: *H*-агрегаты — “плоскость к плоскости” и *J*-агрегаты — “голова к хвосту”, где под “плоскостью” понимается плоскость макроцикла, а “голова” и “хвост” — диаметрально противоположные боковые заместители. Каждый тип агрегатов может быть идентифицирован по электронным спектрам поглощения растворов [18].

Цель настоящей работы — мониторинг процесса образования агрегатов и нанотрубок из мономерных молекул водорастворимых депротонированных сульфобенилпорфиринов, тектонов ТСФП вблизи наноструктурированной поверхности серебра. Применение спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) наряду с пространственным разрешением конфокального микроскопа позволяет одновременно судить о морфологии и спектральном отклике агрегатов.

**Эксперимент.** Исследованы молекулы водорастворимого производного 5,10,15,20-тетрафенилпорфина, а именно 5,10,15,20-тетракис(4'-сульфофенил)порфирина  $H_2P(PhSO_3H)_4$ , широко используемого для формирования *J*-АП и ПНТ в водных средах [7—9, 15, 16]. Синтез, очистка и идентификация ТСФП проведены по известным методикам [19—21]. Растворимость ТСФП в полярных растворителях обусловлена ионизацией кислотных групп с образованием соответствующих тетраанионов  $H_2P(PhSO_3^-)_4$ . Обычно водные растворы содержат смесь тетрааниона и цвиттериона  $H_4P^{2+}(PhSO_3^-)_4$ :



Как известно, тектоном самосборки агрегатов на основе ТСФП является цвиттерион, который образуется при низких значениях pH в результате синхронного депротонирования атомов азота порфиринового макроцикла  $H_2P$  в составе тетрааниона. Для получения индивидуального раствора цвиттериона к водному раствору ТСФП добавлялась концентрированная соляная кислота HCl до тех пор, пока pH раствора не достигнет 1.0.

Спектры ГКР получены для цвиттериона ТСФП, нанесенного на поверхность плазмонных пленок серебра (ППС). ППС получены методом вакуумного нанесения серебра на кварцевую подложку [22]. Для предотвращения модификации поверхности ППС водным раствором при pH 1 взвесь цвиттериона ТСФП переносилась в водный раствор pH 5 и на поверхность ППС в течение  $\leq 1$  мин. При этом регистрировались спектры поглощения ТСФП, которые состояли из характерных для трубок полос  $J$ -агрегатов. Таким образом, обеспечивается сохранность ПНТ (не успевают развернуться) и морфологии ППС. Однако авторы работы [23] указывают, что при таких низких значениях pH ( $\approx 1$ ) спектроскопия ГКР не применима. По нашим данным, действительно, ГКР-спектры молекул, адсорбированных на электродах в электрохимической ячейке, не удастся зарегистрировать при pH  $< 2.3$ . Вместе с тем в [24] удалось получить ГКР-спектр на электроде, для этого осуществлялась активация электрода раствором ТСФП с  $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

Спектры КР и ГКР зарегистрированы с помощью сканирующего конфокального микроскопа со спектрометром Nanofinder S, оснащенный полупроводниковым лазером Cobolt (Швеция),  $\lambda_{\text{возб}} = 473 \text{ нм}$ . Спектры поглощения измерены на спектрофотометре Specord-200 (Analytic Jena, Германия). Изображения исследуемых образцов получены с помощью цифровой камеры, сопряженной с микроскопом, при этом использовался  $100\times$  объектив.

Квантово-химические расчеты структуры и колебательного спектра ТСФП выполнены с помощью программного пакета Firefly 8.0.1 [25], в котором использован метод Хартри—Фока (Restricted Hartree—Fock (RHF)) [26] в базе 6-31G [27]. Результаты квантово-химических расчетов сравнивались с данными, полученными в [23].

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 приведены спектры поглощения растворов цвиттериона ТСФП при двух разных концентрациях, а также спектр поглощения используемых ППС. В спектре 1 цвиттериона ТСФП присутствуют четыре полосы поглощения: 437, 494, 650 и 710 нм. Полосы при 435 и 650 нм относятся к поглощению мономеров, а при 494 и 710 нм являются характерными полосами поглощения  $J$ -агрегатов [18]. Сравнивая спектры поглощения цвиттериона ТСФП при концентрациях  $6.07 \cdot 10^{-6}$  (спектр 1) и  $2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  (спектр 2), следует обратить внимание на их существенные различия. Заметны различия в соотношении интенсивностей полос при 437 (полоса Core) и 494 нм ( $J$ -полоса). Можно сделать вывод, что в растворе с более высокой концентрацией ( $6.07 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) присутствует значительное количество  $J$ -агрегатов, а в растворе с более низкой концентрацией цвиттерион находится главным образом в форме мономеров. Полоса поглощения 420 нм, соответствующая  $H$ -агрегатам, при обеих указанных концентрациях растворов ТСФП не обнаруживается. На рис. 1 пунктиром отмечено положение длины волны лазерного излучения, используемого для возбуждения спектров КР и ГКР ( $\lambda_{\text{возб}} = 473 \text{ нм}$ ). Длина волны  $\lambda_{\text{возб}} = 473 \text{ нм}$  соответствует предрезонансному возбуждению относительно полос поглощения ТСФП.

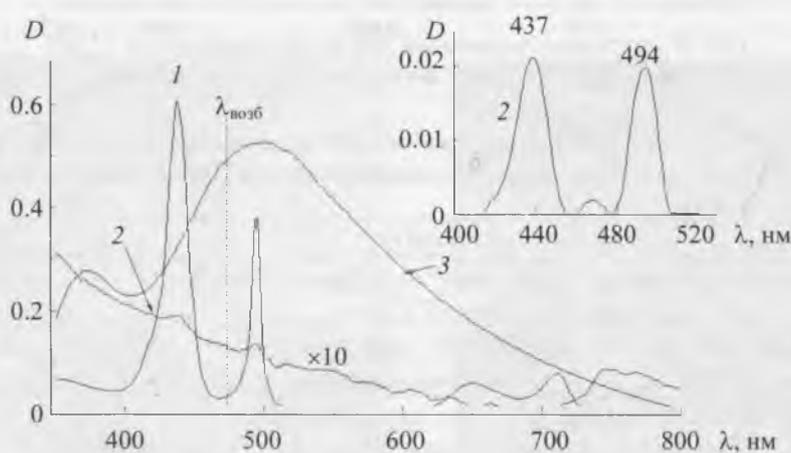


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов (pH 1) цвиттериона ТСФП концентрации  $6.07 \cdot 10^{-6}$  (1) и  $2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  (2) и ППС (3); на вставке — область 400—520 нм спектра 2

На рис. 2 представлены КР- и ГКР-спектры цвиттериона ТСФП, иммобилизованного на поверхности ППС, а также изображения сфероидальных агрегатов и ПНТ на поверхности ППС. Место сканирования спектров ГКР обозначено точкой в окружности. Наиболее богатым по содержанию колебательных полос является КР-спектр ТСФП (рис. 2, а, спектр 1). В спектрах ГКР наблюдаются практически все наиболее интенсивные полосы, которые имеются и в спектре КР. Некоторые смещения полос (табл. 1) при переходе от КР к ГКР объясняются адсорбцией молекул ТСФП на поверхности серебра. Сравнение ГКР-спектров ПНТ и сферолитов ТСФП показывает, что заметное смещение при переходе от ПНТ к сферолитам испытывают лишь низкочастотные полосы в области  $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$  и высокочастотные полосы в области  $1500\text{--}1590\text{ см}^{-1}$ . Рассмотрим отнесение колебаний, соответствующих этим спектральным диапазонам.

В спектре КР (рис. 2, а, спектр 1) в области  $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$  наблюдаются две полосы с частотами  $236$  и  $315\text{ см}^{-1}$ . Форма колебаний для этих полос, согласно [23], соответствует изменению расстояния между атомами азота и выходу этих атомов из плоскости макроцикла. Появление данных полос в КР-спектре ТСФП связано с образованием двухосновных кислот ТСФП, причем низкочастотное колебание относится к *J*-агрегатам, а высокочастотное — к *H*-агрегатам [23]. *H*-агрегаты в исследуемых условиях, как показано выше (рис. 1), спектрофотометрически не обнаруживаются.

Характерный дублет  $232$  и  $278\text{ см}^{-1}$  наблюдается в КР-спектре 2,2-цианина [28], также склонного к образованию *J*-агрегатов. Однако в этом случае низкочастотная полоса дублета ( $232\text{ см}^{-1}$ ) интерпретирована [28] как полоса, относящаяся к *J*-агрегатам из *транс*-изомерных молекул цианина, а высокочастотная ( $278\text{ см}^{-1}$ ) — к *J*-агрегатам из *цис*-изомерных молекул. Таким образом, отнесение полос в обсуждаемом низкочастотном дублете остается неоднозначным.

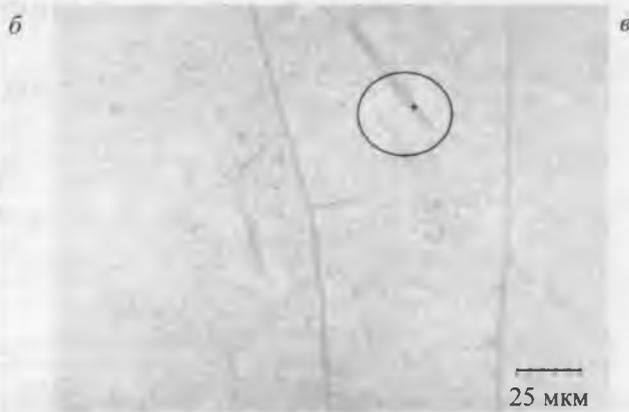
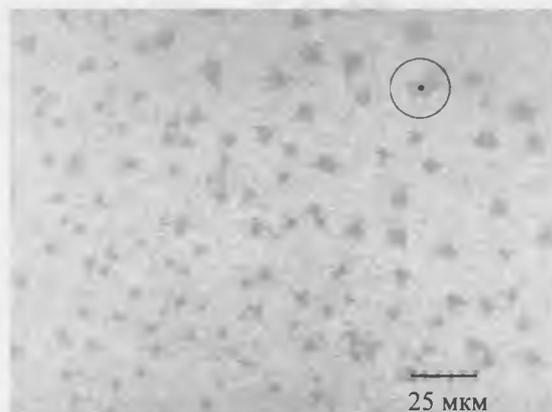
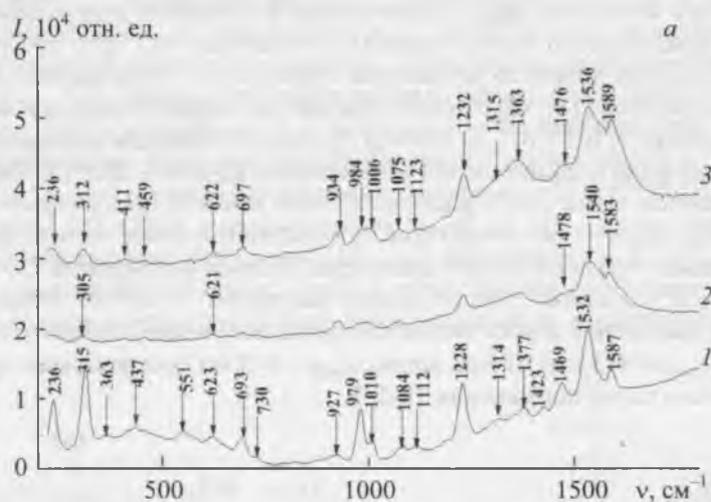


Рис. 2. Спектры КР (1) водного раствора при pH 1 цвиттериона ТСФП и ГКР (2, 3), полученные от сфероидальных агрегатов (2) и нанотрубок (3) ТСФП (а), б и в — изображения сфероидальных агрегатов и нанотрубок ТСФП

С целью получения дополнительной информации для отнесения экспериментально наблюдаемых двух низкочастотных полос 236 и 315  $\text{см}^{-1}$  выполнены квантово-химические расчеты и проведена визуализация формы данных колебаний в молекуле ТСФП. Как видно из табл. 1 и рис. 3, в низкочастотной области 200—350  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются плоскостные и внеплоскостные колебания порфиринового макроцикла, в которых значительные смещения испытывают атомы азота. Заметными в данных колебательных модах являются и смещения атомов сульфогрупп. Следует отметить, что относительная интенсивность полос в области 200—350  $\text{см}^{-1}$  как в рассчитанном, так и в измеренном спектре КР чрезвычайно мала. Основной вклад в полосу 236  $\text{см}^{-1}$  вносят деформационные внеплоскостные колебания  $\alpha(\text{C}_\beta\text{C}_\alpha''\text{N}'')$ ,  $\alpha(\text{C}_\delta\text{C}_\alpha'\text{N}')$ , а в полосу 315  $\text{см}^{-1}$  —  $\gamma(\text{C}_\alpha'\text{N}'\text{C}_\alpha')$ ,  $\gamma(\text{C}_\alpha''\text{N}''\text{C}_\alpha'')$ . Таким образом, данные отнесения низкочастотных полос не противоречат результатам [23].

При адсорбции ТСФП на поверхности ППС (рис. 2, а, спектры 2 и 3) наибольшее усиление КР наблюдается для полосы 1532  $\text{см}^{-1}$ . Авторы [16] связывают проявление данной полосы в КР-спектрах с образованием нанотрубок. В ГКР-спектре сферолитов эта полоса имеет максимум при 1540  $\text{см}^{-1}$ , а ПНТ — 1536  $\text{см}^{-1}$ . Таким образом, положение данной полосы, действительно, чувствительно к морфологии агрегата ТСФП.

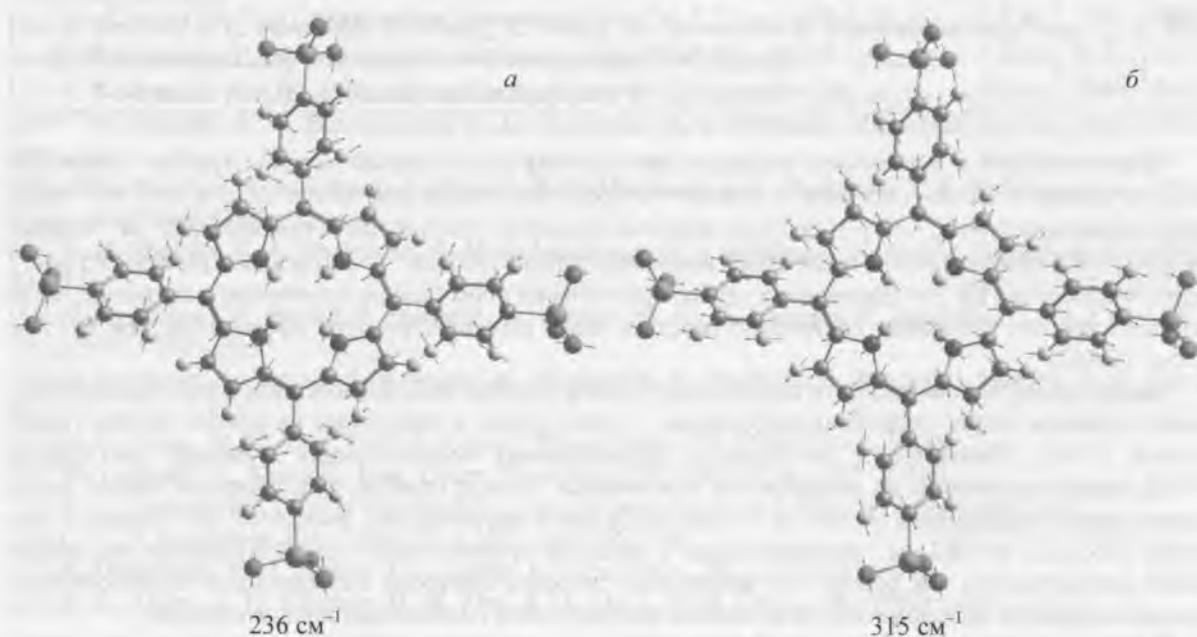


Рис. 3. Смещения атомов при колебаниях молекулы ТСФП, соответствующих частотам 236 (а) и 315  $\text{см}^{-1}$  (б)

Т а б л и ц а 1. Отнесение полос ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в измеренных КР- и ГКР-спектрах цвиттериона ТСФП и рассчитанном КР-спектре молекулы ТСФП

КР	КР <sub>расч</sub>	ГКР	Отнесение колебаний
236	236	236	$\alpha(\text{C}_\beta\text{C}_\alpha''\text{N}'')$ , $\alpha(\text{C}_\delta\text{C}_\alpha'\text{N}')$ , $\alpha(\text{C}_\alpha'\text{C}_m\text{C}_\alpha'')$ порфиринового цикла; $\alpha(\text{CCC})$ колец 5—8; $\alpha(\text{OSO})$
315	318	312	$\gamma(\text{C}_\alpha'\text{N}'\text{C}_\alpha')$ , $\gamma(\text{C}_\alpha''\text{N}''\text{C}_\alpha'')$ , $\alpha(\text{C}_\alpha'\text{C}_m\text{C}_\alpha'')$ , $\alpha(\text{CC}_\beta\text{C}_\alpha'')$ , $\alpha(\text{CC}_\delta\text{C}_\alpha')$ порфиринового цикла; $\gamma(\text{CCC})$ колец 5—8; $\alpha(\text{OSO})$
363	365	—	$\alpha(\text{CCC})$ колец 5—8; $\alpha(\text{C}_m\text{C}_\alpha''\text{N}'')$ , $\alpha(\text{C}_\beta\text{C}_\alpha''\text{N}'')$ , $\alpha(\text{C}_\delta\text{C}_\alpha'\text{N}')$ порфиринового цикла; $\gamma(\text{OSO})$
—	403	411	$\alpha(\text{C}_\delta\text{C}_\alpha'\text{N}')$ ; $\gamma(\text{C}_\alpha'\text{C}_m\text{C}_\alpha'')$ ; $\gamma(\text{OSO})$ ; $\alpha(\text{CCC})$ колец 5—8
437	434	459	$\gamma(\text{C}_\delta\text{C}_\alpha'\text{N}')$ , $\gamma(\text{C}_\beta\text{C}_\alpha''\text{N}'')$ порфиринового цикла; $\gamma(\text{CCC})$ колец 5—8
551	552	—	$\gamma(\text{C}_m\text{C}_\alpha''\text{C}_\beta'')$ , $\gamma(\text{C}_\alpha'\text{C}_\beta\text{C}_\alpha'')$ порфиринового цикла; $\alpha(\text{CCC})$ колец 5—8
623	629	622	$\alpha(\text{CCC})$ колец 5—8; $\alpha(\text{C}_\alpha'\text{N}'\text{C}_\alpha')$ , $\alpha(\text{C}_\alpha''\text{N}''\text{C}_\alpha'')$ , порфиринового цикла

Продолжение табл. 1

КР	КР <sub>расч</sub>	ГКР	Отнесение колебаний
693	707	697	$\alpha(C_\alpha''N''C_\alpha'')$ , $\alpha(C_b'C_b'C_\alpha')$ порфиринового цикла; $\gamma(CCC)$ колец 5—8
730	728	—	$\alpha(C_\alpha'N'C_\alpha')$ , $\alpha(C_\alpha''N''C_\alpha'')$ , порфиринового цикла; $\gamma(CCC)$ колец 5—8
927	915	934	$\gamma(C_b'C_b'C_\alpha')$ , $\gamma(C_b''C_b''C_\alpha'')$ порфиринового цикла; $\alpha(CCC)$ колец 5—8
979	967	984	$Q_{\text{сим}}(C_\alpha''-N'')$ , $\gamma(C_b'C_b'C_\alpha')$ порфиринового цикла; $\gamma(CCC)$ колец 5—8
1010	1008	1006	$\alpha(CCC)$ колец 5—8; $\gamma(C_\alpha'N'C_\alpha')$ , $\gamma(C_m C_\alpha'' C_b'')$ порфиринового цикла
1084	1070	1075	$Q_{\text{ас}}(C_\alpha''-N'')$ , $Q_{\text{ас}}(C_\alpha'-N')$ порфиринового цикла; $Q_{\text{сим}}(C-C)$ колец 5—8
1112	1116	1123	$Q_{\text{сим}}(C_\alpha'-N')$ , $Q_{\text{ас}}(C_\alpha''-N'')$ порфиринового цикла; $Q_{\text{сим}}(C-C)$ колец 5—8
1228	1227	1232	$Q_{\text{ас}}(C-C)$ колец 5—8; $Q_{\text{ас}}(C_\alpha'-N')$ , $Q_{\text{ас}}(C_\alpha''-N'')$ порфиринового цикла
1314	1313	1315	$Q_{\text{ас}}(C_\alpha'-N')$ , $Q_{\text{сим}}(C_\alpha''-N'')$ порфиринового цикла; $Q_{\text{сим}}(C-C)$ колец 5—8;
1377	1366	1363	$Q_{\text{сим}}(C_\alpha'-N')$ , $Q_{\text{сим}}(C_\alpha''-N'')$ порфиринового макроцикла; $Q_{\text{ас}}(C-C)$ колец 5—8
1423	1429	—	$Q_{\text{ас}}(C_\alpha'-N')$ , $Q_{\text{ас}}(C_\alpha''-N'')$ порфиринового цикла; $Q_{\text{сим}}(C-C)$ колец 5—8
1469	1469	1476	$Q_{\text{ас}}(C_\alpha'-N')$ , $Q_{\text{сим}}(C_\alpha''-N'')$ порфиринового макроцикла; $Q_{\text{ас}}(C-C)$ колец 5—8
1532	1538	1536	$Q_{\text{сим}}(C_\alpha'-N')$ , $Q_{\text{сим}}(C_\alpha''-N'')$ порфиринового макроцикла; $Q_{\text{сим}}(C-C)$ колец 5—8
1587	1582	1589	$Q_{\text{сим}}(C_\alpha'-N')$ , $Q_{\text{ас}}(C_\alpha''-N'')$ порфиринового цикла; $Q_{\text{сим}}(C-C)$ колец 5—8

Чувствительной к изменению конформации агрегата (структурный переход трубка—сферолит) является полоса  $1587 \text{ см}^{-1}$ . Из табл. 1 видно, что форма колебаний для частот 1532 и  $1587 \text{ см}^{-1}$  отличается симметрией  $Q(C_\alpha''-N'')$ . Для более низкочастотной из этого дублета полосы  $1532 \text{ см}^{-1}$  колебание  $Q(C_\alpha''-N'')$  симметричное, а для более высокочастотной  $1587 \text{ см}^{-1}$  — антисимметричное. Из рис. 2 видно, что сигнал ГКР для сферолитов слабее практически в два раза по сравнению с сигналом, который дают трубки, что может свидетельствовать о более рыхлой структуре сферолитов, чем ПНТ на основе ТСФП.

**Заключение.** На поверхности плазмонных пленок серебра наблюдаются два типа самособирающихся агрегатов тетрасульфофенилпорфирина — нанотрубки и сферолиты на основе молекул цвиттериона ТСФП. Рассмотрены особенности формирования колебательных спектров цвиттериона ТСФП, адсорбированного на поверхности плазмонных пленок серебра, при переходе между двумя типами самособирающихся агрегатов — нанотрубками и сферолитами. Выявлено, что полосы с частотами 315, 1532 и  $1587 \text{ см}^{-1}$  чувствительны к переходу трубка—сферолит. Полученные результаты можно рассматривать как основу для разработки способов контроля направленной самосборки металлоорганических нанокомпозитов на основе порфиринов и плазмонных пленок серебра.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф14Р-032), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-90018 Бел\_а) и Государственной программы научных исследований “Конвергенция 3.2.08” (Беларусь). Синтез порфириновых цвиттерионов осуществлен в рамках соглашения №14-23-00204 Российского научного фонда.

- [1] T. Muraoka, K. Kinbara. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., **13** (2012) 136—147
- [2] A. R. Hirst, B. Escuder, J. F. Miravet, D. K. Smith. Angew. Chem., Int. Ed., **47** (2008) 8002—8018
- [3] L. Zhang, T. J. Webster. Nano Today, **4** (2009) 66—80
- [4] G. A. Mansoori. Principles of Nanotechnology. Molecular-Based Study of Condensed Matter in Small Systems, University of Illinois at Chicago, Chicago, USA (2005)
- [5] C. Nicolini. In “Nanotechnology and Nanobiosciences”, **1**, Ch. 1 Nanoscale Materials, Pan Stanford Series on Nanobiotechnology (2010)
- [6] E. I. Zenkevich, C. von Borczyskowski. In “Handbook of Porphyrin Science with Application to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine”, **22**, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, Ch. 104 (2012) 68—159
- [7] D. Monti, S. Nardis, M. Stefanelli, R. Paolesse, C. Di Natale, A. D’Amico. J. Sens., **2009** (2009) ID 856053, 10; doi: 10.1155/2009/856053

- [8] C. J. Medforth, Z. Wang, K. E. Martin, Y. Song, J. L. Jacobsen, J. A. Shelnut. *Chem. Commun.* (2009) 7261—7277
- [9] В. Б. Шейнин, Э. И. Зенькевич, С. А. Шабунин, Е. В. Бобрицкая, Т. А. Агеева, О. И. Койфман, Н. Д. Стрекаль, С. Д. Гоголева, С. А. Маскевич, А. Г. Милёхин, Т. Баумгартель, Д. Р. Т. Цан. Материалы междунар. науч. конф. “Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем”, 17—20 июня 2014 г., Минск, изд. центр БГУ (2014) 66—69
- [10] J. L. McHale. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3 (2012) 587—597
- [11] N. Micali, V. Villari, M. A. Castriciano, A. Romeo, L. M. Scolaro. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 8289—8295
- [12] R. Rotomskis, R. Augulis, V. Snitka, R. Valiokas, B. Liedberg. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 2833—2838
- [13] Z. Wang, C. J. Medforth, J. A. Shelnut. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 15954—15955
- [14] S. M. Vlaming, R. Augullis, M. C. A. Stuart, J. Knoester, P. H. M. Loosdrecht. *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009) 2273—2283
- [15] A. Sorrenti, Z. El-Hachemi, O. Arteaga, A. Canillas, J. Crusats, J. M. Ribo. *Chem. Eur. J.*, 18 (2012) 8820—8826
- [16] R. Franco, J. L. Jacobsen, H. Wang, Z. Wang, K. Istvan, N. E. Schore, Yujiang Song, C. J. Medforth, J. A. Shelnut. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 4072—4077
- [17] F. S. Kim, G. Ren, S. A. Jenekhe. *Chem. Mater.*, 23 (2011) 682—732
- [18] V. B. Sheinin, E. V. Bobritskaya, S. A. Shabunin, O. I. Koifman. *Macroheterocycles*, 7, N 3 (2014) 209—217
- [19] J. M. Short, J. A. Berriman, C. Kubel, Z. El-Hachemi, J.-V. Naubron, T. S. Balaban. *Chem. Phys. Chem.*, 14 (2013) 3209—3214
- [20] V. B. Sheinin, S. A. Shabunin, E. V. Bobritskaya, O. I. Koifman. *Macroheterocycles*, 4, N 2 (2011) 80—84
- [21] R. De Napoli M. Nardis S. Paolesse, R. Vicente M. G. H. Lauceri, R. Purrello. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 5934—5935
- [22] A. Feofanov, A. Ianoul, E. Kryukov, S. Maskevich, G. Vasiliuk, L. Kivach, I. Nabiev. *Anal. Chem.*, 69 (1997) 3731—374
- [23] D. L. Akins, H.-R. Zhu, C. D. L. Guo. *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 3612—3618
- [24] M. Itabashi, K. Kato, K. Itoh. *Chem. Phys. Lett.*, 97 (1983) 528—532
- [25] A. A. Granovsky. FireFly version 8.0.1; <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
- [26] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, 23 (1951) 69—89
- [27] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 724—728
- [28] D. L. Akins, Y. H. Zhuang, H.-R. Zhu, J. Q. Liu. *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 1068—1072