

## ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ С УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛ ХЛОРОФИЛЛА *IN VITRO*: РАСТВОРЫ И САМООРГАНИЗОВАННЫЕ НАНОАНСАМБЛИ

Э. И. Зенькевич

*ЭДУАРД ИОСИФОВИЧ ЗЕНЬКЕВИЧ – доктор физико-математических наук, профессор кафедры технической физики факультета информационных технологий и робототехники Белорусского национального технического университета. Область научных интересов: органические и неорганические самособирающиеся наноструктуры (морфология, физико-химические свойства и механизмы дезактивации энергии электронного возбуждения).*

*Беларусь, 220013 Минск, Проспект Независимости, 65, Белорусский национальный технический университет, тел. +375 172 93 9123, факс +375 172 92 7153, e-mail: zenkev@tut.by*

*В обзоре представлен анализ основных результатов, полученных белорусской научной школой академика Г.П. Гуриновича и его учеников по исследованию спектрально-кинетических свойств и фотонике пигмент-пигментных взаимодействий для хлорофилла и его ближайших аналогов *in vitro* (от высоконцентрированных растворов до сложных структурно-организованных гетерогенных наноансамблей различной морфологии), а также взаимодействия мультипорфириновых наноансамблей с молекулярным кислородом. Обоснована применимость различных теоретических моделей, описывающих первичные процессы фотосинтеза (перенос энергии электронного возбуждения и фотоиндуцированный транспорт заряда) на малых межхромофорных расстояниях с учетом свойств окружения и конформационной динамики взаимодействующих субъединиц. Кратко рассмотрены перспективы использования мультикомпонентных наноструктур на основе фотостабильных тетрапиррольных соединений с управляемыми электроно-транспортными свойствами и конформационной подвижностью для разработки элементной базы в молекулярной электронике, фотонике, медицине и нанобиотехнологии.*

**Ключевые слова:** фотосинтез, хлорофиллы, хлорины, порфирины, ковалентно-связанные димеры порфиринов и хлоринов, самособирающиеся мультипорфириновые комплексы, полимерные упорядоченные агрегаты фотосинтетических пигментов, наноансамбли «полупроводниковый нанокристалл CdSe/ZnS–порфирин», дезактивация синглетных и триплетных возбужденных состояний, перенос энергии, фотоиндуцированный перенос электрона, синглетный кислород.

## EXCITATION ENERGY RELAXATION PROCESSES WITH PARTICIPATION OF CHLOROPHYLL MOLECULES *IN VITRO*: SOLUTIONS AND SELF-ORGANIZED NANOASSEMBLIES

E. I. Zenkevich

*This review presents main results being obtained by Byelorussian scientific school of academician G.P. Gurinovich and his followers devoted to the study of spectral-kinetic properties and photonics of pigment-pigment interactions for chlorophyll and its immediate analogs *in vitro* (from highly concentrated solutions to structurally-organized heterogeneous nanoassemblies of various morphology). The adequacy was validated for various theoretical models describing the primary processes of photosynthesis (the electronic excitation energy transfer and the photoinduced charge transport) at small interchromophore distances subject to surrounding properties*

*the conformational dynamics of interacting subunits. Application-oriented aspects were considered concerning the use of multicomponent nanostructures based on photostable tetrapyrrolic compounds with controllable electron-transport properties and conformation mobility for the development of elemental base in molecular electronics, photonics, medicine and nanobiotechnology.*

**Key words:** photosynthesis, chlorophylls, porphyrins, covalently-linked porphyrin and chlorin dimers, self-assembled multiporphyrin complexes, polymeric ordered aggregates of photosynthetic pigments, nanoassemblies «semiconductor nanocrystals CdSe/ZnS – porphyrin», deactivation of excited singlet and triplet states, energy transfer, photoinduced electron transfer, singlet oxygen.

## Введение

Хлорофиллы, гем и бактериохлорофиллы, относящиеся к большому классу тетрапиррольных макроциклов, являются широко распространенными представителями так называемых «пигментов жизни», играющих ключевую роль в важнейших жизненных процессах на Земле (фотосинтез и дыхание) [1]. Основополагающая роль хлорофиллов как главных участников поглощения и преобразования солнечной энергии вызвала громадный интерес к исследованию этих объектов, охватывающий биологию, химию, физику и современную нанобиомедицину (см., например, обзоры [2–7] и ссылки, приведенные в них). За два столетия, прошедших после открытия хлорофилла, в мировой науке исследователями из разных стран получен ряд принципиальных результатов (отмеченных десятью Нобелевскими премиями), охватывающих широкую область структурно-морфологических, оптических и энергетических свойств основных фотосинтетических пигментов, а также детально исследованы окислительно-восстановительные реакции и процессы трансформации солнечной энергии, реализуемые в структурах с различным уровнем организации как *in vivo*, так и *in vitro*. Не останавливаясь на детальном анализе этих приоритетных исследований и предвзято изложив основные идеи данной обзорной статьи, считаю своим приятным долгом кратко отметить немаловажную роль белорусской школы в исследовании проблем хлорофилла и его аналогов.

Развитие фотобиологических и биофизических исследований в Беларуси тесно связано с именем профессора Иваново-Вознесенского политехнического института Т.Н. Годнева, который с 1927 г. переехал на работу в нашу республику, где был избран академиком АН БССР в 1940 г. [8]. Т.Н. Годнев вместе с членом-корреспондентом АН СССР А.А. Шлыком создали мощную фотосинтетическую и биофизическую школу по изучению процессов в растениях, связанных с формированием фотосинтетического аппарата, синтезом хло-

рофилла и других фотосинтетических пигментов, фоторегуляторными реакциями и развитием фотосинтетической функции. Одним из приоритетных результатов этой школы исследователей является установление физико-химической гетерогенности хлорофилла в зеленом растении, открытие метаболических превращений хлорофилла и постулирование центров биосинтеза этого пигмента [9, 10].

При значительным идейном влиянии академиков АН БССР Т.Н. Годнева и А.Н. Севченко в Беларуси под руководством академика НАН Б.Г.П. Гуриновича и члена-корреспондента НАН Б.К.Н. Соловьева также сформировалась школа спектроскопистов, синтетиков, биофизиков и фотохимиков, занимающихся исследованием, строения, спектро-структурных корреляций, фотофизики и фотохимии хлорофилла, его ближайших аналогов и тетрапиррольных соединений различных классов. Мировые достижения этой школы связаны с детальным исследованием возбужденных состояний и разработкой осцилляторной модели хлорофилла и его производных, структурных превращений, фотохимических реакций и механизмов релаксации энергии электронного возбуждения с участием фотосинтетических пигментов, гемоглобина и комплексов тетрапиррольных соединений в растворах и в гетерогенных условиях, а также с выяснением путей и механизмов взаимодействия хлорофилла и его аналогов с молекулярным кислородом [11–21]. Решение многих принципиальных вопросов по энергетике релаксационных процессов оказалось возможным благодаря разработке и использованию спектральных комплексов высокого временного (вплоть до фемтосекундного) разрешения.

Тесное содружество этих двух школ фотобиологов и биофизиков отличает комплексный многогранный подход, при котором задействован научный потенциал каждого участника, а для решения сложных комплексных задач используется широкий арсенал современных спектральных, физических, химических и биохимических методов. Следует также отметить постоянно развивающиеся

тесные научные связи белорусских фотобиологов и биофизиков с другими учеными, занимающимися хлорофиллом, тетрапирролами, структурно-организованными системами на их основе, фотосинтезом и другими фотобиопроцессами. Этот круг ученых охватывает как ближнее зарубежье (Москва, Иваново, Санкт-Петербург, Одесса и др.), так и научные центры мира (Германия, США, Польша, Япония, Франция, Испания и др.), где успешно работают и представители белорусской школы.

Не останавливаясь на конкретном анализе результатов, полученных для фотосинтезирующих систем *in vivo* (растения и фотосинтезирующие бактерии), отметим лишь основные моменты, представляющие интерес с фотофизической точки зрения. К настоящему времени на основании рентгеноструктурного анализа, методами стационарной и время-разрешенной спектроскопии, а также детектирования одиночных нанообъектов в сочетании с теоретическими расчетами обосновано [22-32], что основные фотосинтетические пигменты (хлорофилл (Хл), бактериохлорофилл (Бхл), каротиноиды, фикобилины, фикозритрины) ковалентно связаны с различными белками и образуют пигмент-белковые комплексы различного типа, имеющие строгую структурную и энергетическую организацию, определяющую их взаимосвязь и кооперативные функциональные свойства. Первичные фотоиндуцированные процессы начинаются с того, что светособирающие антенные комплексы фотосистем 1 и 2 (содержащие Хл или Бхл и сопровождающие пигменты) обеспечивают поглощение солнечного света и быстрый (в пикосекундном интервале времен) эффективный перенос энергии электронного возбуждения от фотосистем к реакционным центрам фотосинтеза. В свою очередь, в реакционных центрах происходит захват энергии синглетного возбуждения так называемой «специальной парой» (ковалентно связанный димер Хл или Бхл), после чего реализуется пикосекундный фотоиндуцированный перенос заряда с квантовой эффективностью ~100 % даже при низких температурах от димера по системе электронных акцепторов, т. е. энергия электронного возбуждения преобразуется в химическую энергию разделенных зарядов с формированием трансмембранного потенциала, после чего запускается сложная цепь окислительно-восстановительных ферментативных реакций.

Следует, однако, отметить, что, несмотря на серьезные успехи, достигнутые в исследовании закономерностей и динамики первичных фотопроцессов для систем *in vivo*, многие вопросы, касающиеся, например, конкретных механизмов переноса энергии (ПЭ) в светособирающих комплек-

сах [30-33], и причин концентрационного и нефотохимического тушения флуоресценции Хл [34, 35], а также динамики и механизмов фотоиндуцированного переноса электрона (ФПЭЛ) на большие расстояния (до 15–20 Å) с последующим эффективным разделением зарядов [30, 36-39], остаются все еще до конца не решенными. Основные трудности в понимании этих главных процессов энергетической конверсии в фотосинтезирующих системах определяются тем, что для решения такого рода вопросов требуется сравнительная информация по энергетике электронных взаимодействий, спектро-структурным корреляциям, а также по специфике внутри- и межмолекулярной конформационной динамики взаимодействующих систем как с учетом, так и без учета белковой компоненты. В определенной мере эта ситуация отражает внутренние ограничения, присущие нативным структурно и функционально связанным системам, которые можно преодолеть, только нарушив существующие связи между отдельными частями. Именно в этом и состоит важность и необходимость выполненного нами моделирования первичных фотопроцессов с участием Хл и других фотосинтетических пигментов в искусственных структурах различной морфологии и сложности.

В настоящем обзоре представлены основные и в ряде случаев пионерские результаты мирового уровня, полученные научной группой под руководством академика НАН Б Г.П. Гуриновича и его учеников по исследованию спектрально-кинетических свойств и энергетике межмолекулярных взаимодействий хлорофилла «а» и его ближайших аналогов *in vitro*, начиная от растворов и заканчивая сложными структурно-организованными гетерогенными комплексами. Формирование основных целей этих исследований, их корректировка и реализация на каждом этапе были обусловлены и находились в тесной идейной связи с экспериментальными и теоретическими результатами, полученными в различных научно-исследовательских центрах по структурным свойствам природных фотосинтезирующих систем (растительные объекты и бактерии *in vivo*), а также по протекающим в них первичным фотопроцессам. Общее содержание данной обзорной статьи может быть представлено следующим образом. Вначале проведен анализ механизмов межхромоморфных взаимодействий и обоснованы границы их применимости для растворов фотосинтетических пигментов при вариации условий возбуждения и температуры в широком диапазоне концентраций вплоть до предельно высоких ( $C=2 \cdot 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-1}$  М), когда средние расстояния между взаимодействующими хромофорами ( $R \approx 3 \div 1$  нм) близки к таковым, известным

для фотосинтетических структур. Затем рассмотрены закономерности, механизмы и пути преобразования энергии электронного возбуждения в различных структурно-организованных системах с участием хлорофилла и его ближайших аналогов (ковалентно-связанные димеры, самособирающиеся мультипорфириновые комплексы, полимерные упорядоченные агрегаты) и обоснована связь структурно-конформационной организации комплексов с динамикой релаксационных процессов в них. Наконец, обсуждается взаимодействие возбужденных состояний мультипорфириновых наноансамблей с молекулярным кислородом в растворах с точки зрения фундаментальных и прикладных аспектов.

Совокупность полученных результатов и сделанных на их основе выводов по энергетике пигмент-пигментных взаимодействий в высококонцентрированных растворах и структурно-организованных наноансамблях различной морфологии дает возможность рассмотреть применимость различных теоретических моделей, описывающих первичные процессы фотосинтеза (перенос энергии электронного возбуждения и фотоиндуцированный перенос электрона) на малых межхромомофорных расстояниях с учетом свойств окружения и конформационной динамики взаимодействующих субъединиц.

### **Концентрационные эффекты и перенос энергии в растворах фотосинтетических пигментов**

#### *1. Общая характеристика концентрационных явлений*

В большинстве работ, выполненных до наших исследований, общие закономерности фотофизики пигментов проводились в основном в растворах малых и средних концентраций ( $C \sim 10^{-6} \div 10^{-2}$  М) [40-42] либо в монослоях и пленках [43, 44], для которых характерна сильная агрегация молекул. Нами в качестве растворителя использовалось касторовое масло [16, 45-48]: 1) высокая растворимость пигментов в этом растворителе обеспечила достижения высоких концентраций  $C = 2 \cdot 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-1}$  М, определяющих максимально возможное статическое сближение молекул, предшествующее развитию агрегации; 2) высокая вязкость масла ( $\eta = 987$  мПа·с при 293 К) позволила полностью исключить диффузионно-контролируемые процессы с участием возбужденных молекул хлорофилла и его аналогов. В таких условиях существенными становятся эффекты межхромомофорных взаимодействий, которые наряду с из-

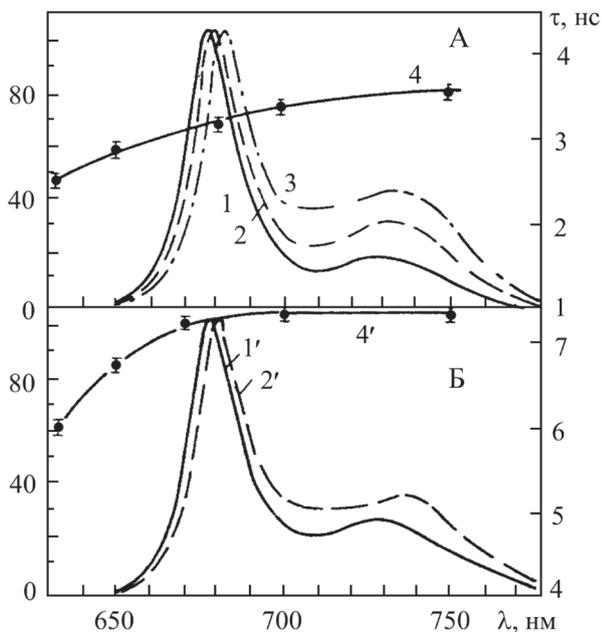
вестными концентрационными явлениями (например, деполяризация флуоресценции – КДФ и тушение флуоресценции – КТФ) приводят к проявлению качественно новых каналов дезактивации энергии электронного возбуждения. Учитывая эти обстоятельства, при изучении концентрационных эффектов мы использовали комплексный подход, связанный с экспериментальным и теоретическим анализом спектрально-поляризационных, кинетических и энергетических характеристик исследуемых молекул пигментов в основном ( $S_0$ ) и низших возбужденных синглетном ( $S_1$ ) и триплетном ( $T_1$ ) состояниях [46, 48-50]. Полученные результаты дали возможность детализировать многие аспекты КДФ и КТФ в высококонцентрированных растворах пигментов, а также количественно обосновать применимость индуктивно-резонансной модели [51-53] для описания целого ряда наблюдаемых эффектов.

#### *2. Агрегационные процессы и bathochromное смещение спектров флуоресценции*

Спектры поглощения Хл «а» и Хл «б» в касторовом масле при 293 К практически не изменяются вплоть до  $C \sim 3.5 \cdot 10^{-1}$  М. В то же время в спектрах флуоресценции Хл «а» при  $C > 2 \cdot 10^{-2}$  М увеличивается интенсивность люминесценции при 725 нм. Это свечение приписано агрегатам Хл «а», концентрация которых составляет 1–3 % [9, 16, 47, 54]. Существенно, что форма спектров флуоресценции высококонцентрированных растворов Хл «а» не зависит от длины волны возбуждения, что свидетельствует об эффективной миграции энергии по синглетно-возбужденным уровням мономеров с ее последующим захватом агрегатами. Следует отметить, что с ростом концентрации для феофитина «а» (Фео «а») и в особенности для 4-винил-протохлорофилла «а» (Пхл «а») агрегационные явления развиваются раньше, чем для Хл «а», однако и для этих пигментов агрегация в полярном касторовом масле является малоэффективной (константы мономер-димерного равновесия при 293 К составляют:  $K_{Хл} = 0.1$ ,  $K_{Фео} = 0.3$  и  $K_{Пхл} = 0.7$  М<sup>-1</sup>).

Необычный эффект, впервые обнаруженный нами, состоит в том, что в условиях отсутствия ре-абсорбции при стоковом возбуждении пигментов (Хл «а» и Фео «а» в касторовом масле или в твердых пленках поливинилбутирала) с ростом концентрации  $C \geq 10^{-3}$  М полоса флуоресценции мономеров сдвигается в длинноволновую область на 5 нм без деформации самого контура интегрального спектра [9, 16]. Кроме того, при больших  $C$  пигментов в твердых пленках поливинилбутирала

наблюдается батохромное смещение «мгновенных» спектров испускания в течение ~15 нс после возбуждающего импульса, а также обнаруживается монотонное возрастание длительности флуоресценции с увеличением длины волны регистрации (рис. 1) [55].



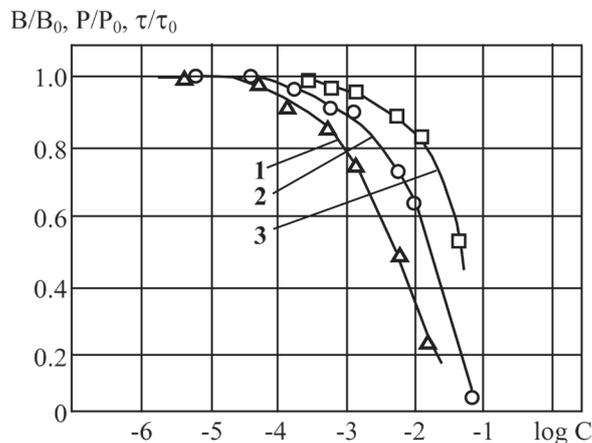
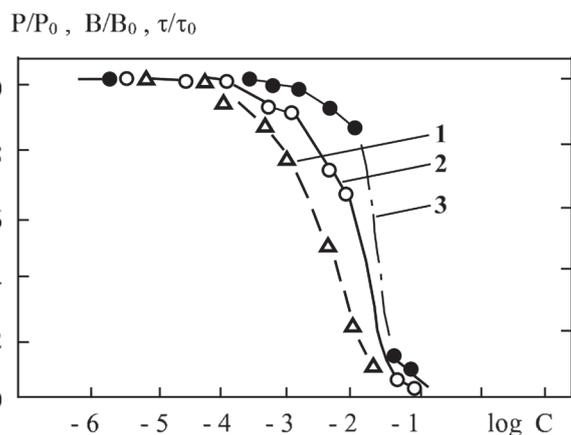
**Рис. 1.** «Мгновенные» спектры флуоресценции (1, 2, 3 и 1', 2') и длительности свечения (4 и 4') растворов хлорофилла «а» (А) и феофитина «а» (Б) в пленках поливинилбутирала при стоковом возбуждении ( $\lambda_{\text{возб}}=337$  нм,  $T=293$  К)

1 –  $C=10^{-3}$  М, временная задержка  $\theta=10$  нс,  $\lambda_{\text{макс}}=677$  нм;  
 2 –  $C=4 \times 10^{-2}$  М,  $\theta=2.5$  нс,  $\lambda_{\text{макс}}=680.5$  нм; 3 –  $C=4 \times 10^{-2}$  М,  
 $\theta=15$  нс,  $\lambda_{\text{макс}}=683.5$  нм; 1' –  $C=10^{-3}$  М, временная задержка  
 $\theta=2.5$  нс,  $\lambda_{\text{макс}}=678$  нм; 2' –  $C=4 \times 10^{-2}$  М,  $\theta=15$  нс,  $\lambda_{\text{макс}}=682$  нм.  
 Зависимости 4 и 4' получены при концентрации пигментов  
 $C=4 \times 10^{-2}$  М

Совокупность приведенных фактов, в соответствии с теорией универсальных межмолекулярных взаимодействий [56], однозначно указывает на то, что в растворах существует ориентационное уширение уровней энергии молекул пигментов, обусловленное различной энергией взаимодействия с молекулами растворителя в объеме окружающего сольвата. Соответственно, при  $C \geq 10^{-3}$  М усиливающееся диполь-дипольное взаимодействие между мономерными молекулами пигментов приводит к направленному синглет-синглетному переносу энергии от «синих» сольватов к «красным», имеющих более низкий уровень  $S_1$  в шкале энергий. Эти факты учитываются ниже при анализе возможных причин концентрационного тушения флуоресценции пигментов в растворах.

### 3. Концентрационная деполаризация флуоресценции пигментов в вязких растворах

На рис. 2 в сравнительном плане показаны концентрационные зависимости поляризации флуоресценции  $P/P_0$  (КДФ), относительного квантового выхода  $V/V_0$  и времени жизни  $\tau_s/\tau_{s0}$  флуоресценции (отражающие концентрационное тушение флуоресценции, КТФ) Хл «а» в касторовом масле при 293 К. Аналогичные зависимости для Хл «б», Фео «а» и Пхл «а» также исследованы нами и приведены в [9, 57].



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости степени поляризации  $P/P_0$  (1), квантового выхода  $V/V_0$  (2) и времени жизни  $\tau/\tau_0$  (3) флуоресценции мономеров хлорофилла «а» в касторовом масле при 293 К ( $\lambda_{\text{возб}}=409, 435$  нм,  $\lambda_{\text{рег}}=675$  нм)

В соответствии с [51-53], КДФ пигментов в вязких растворах, исключая диффузию и вращение молекул за времена  $\tau_s$ , отражает взаимодействие между одинаковыми молекулами и является важным источником информации о механизме

безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения (ПЭ). Поскольку  $S_0 \rightarrow S_1$  переходы (поглощение) молекул пигментов разрешены в дипольном приближении, то это дает основание провести на основании поляризационных измерений сопоставление экспериментальных и теоретических значений критических расстояний ПЭ  $R_0$ , при которых ПЭ и дезактивация  $S_1$  состояний равновероятны. Расчет теоретических значений  $R_0^{теор}$  проводился на основании теории индуктивного резонанса Ферстера-Галанина [51-53]:

$$(R_0^{теор})^6 = \frac{9000 \ln 10 k^2 B_D^0}{128 \pi^5 n^4 N_A} \times \int_0^\infty f_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}, \quad (1)$$

где  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ M}^{-1}$  – число Авогадро,  $B_D^0$  – квантовый выход свечения донора (D) в отсутствие ПЭ,  $n$  – показатель преломления растворителя ( $n=1.48$  для касторового масла),  $k^2=0.476$  среднее значение ориентационного фактора в жестких изотропных

растворах,  $J(\nu) = \int_0^\infty f_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}$  – интеграл пе-

рекрытия спектров флуоресценции D и поглощения акцептора в масштабе волновых чисел. Экспериментальные значения  $R_0^{эксп}$  были определены из экспериментальных кривых КДФ по методике, не связанной с выбором механизма ПЭ и изложенной в работе [58]. Сравнительные результаты, полученные для всех исследованных пигментов впервые [9], приведены в табл. 1.

Хорошее соответствие значений  $R_0^{теор}$  и  $R_0^{эксп}$  для всех пигментов указывает на адекватность описания процессов ПЭ в рамках теории индуктивного резонанса в области средних концентраций. Сопоставление теории и эксперимента по КДФ пигментов во всем диапазоне концентраций позволяет установить границы применимости этой модели к пигментам *in vivo* и *in vitro*. Такой анализ был выполнен нами впервые [9, 57]. В теоретическом

плане [52, 59, 60] проблема КДФ сводится к нахождению зависимости вероятности испускания флуоресценции  $P_A^{теор}$  первично возбужденными молекулами как функции концентрации C хромофоров в растворе:  $P_A = f(\beta)$ , где  $\beta = C/C_0$ ,  $C_0$  – критическая концентрация. Экспериментальные значения  $P_A^{эксп}$  по измеренным значениям степени поляризации флуоресценции P для каждой концентрации рассчитывались с использованием поляризационной функции

$$P_A^{эксп} = \frac{G(P)}{G(P_0)} = \frac{(1/P - 1/3)^{-1}}{1/P_0 - 1/3)^{-1}} \quad (2)$$

по методике, изложенной в [9, 57]. Теоретические зависимости  $P_A^{теор} = f(\gamma)$  в интервале  $0.1 \leq \gamma \leq 10$  без учета КТФ были рассчитаны по моделям КДФ, изложенным в работах [61, 62], а также методом Монте-Карло [63, 64]. Рис. 3 показывает, что совпадение теории и эксперимента оказывается достаточно хорошим вплоть до концентраций пигментов  $C \sim 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Следовательно, при высоких концентрациях перенос энергии электронного возбуждения по мономерным молекулам пигментов не является парным, т.е. захват возбуждения мономеров агрегатами, приводящими к КТФ, осуществляется после многократной миграции по мономерам.

Как видно из рис. 3, хорошее соответствие экспериментальных и теоретических зависимостей  $P_A = f(\gamma)$  сохраняется для Фео «а» вплоть до  $C = 2.0 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ , тогда как для Хл «а» и Пхл «а» при  $C > 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  теоретические кривые  $P_A^{теор}$  идут заметно круче по сравнению с экспериментальными значениями  $P_A^{эксп}$ .

Основной причиной этих различия для Хл «а» и Пхл «а» является концентрационное тушение флуоресценции, не учитываемое в теоретических моделях КДФ, которое для Хл «а» и Пхл «а» при до  $C = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  составляет почти два порядка, тогда как для Фео «а» всего лишь один порядок [16,

Таблица 1

Основные параметры ПЭ для молекул пигментов в касторовом масле при 293 К

Пигмент	$\varepsilon_A^{max}, \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$B_0$	$J(\nu) = \int_0^\infty f_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}, \text{ cm}^6 \cdot \text{M}^{-1}$	$R_0^{эксп}, \text{ нм}$	$R_0^{теор}, \text{ нм}$
Хл «а»	77500	0.35	5.5	5.0±0.3	5.1±0.3
Хл «б»	47000	0.15	3.3	4.3±0.3	4.1±0.1
Фео «а»	50300	0.21	3.2	5.2±0.4	4.4±0.1
Пхл «а»	31300	0.11	1.8	4.0±0.3	3.9±0.1

Примечание:  $\varepsilon_A^{max}$  – молярный десятичный коэффициент экстинкции в максимуме Q(0,0) полосы поглощения.

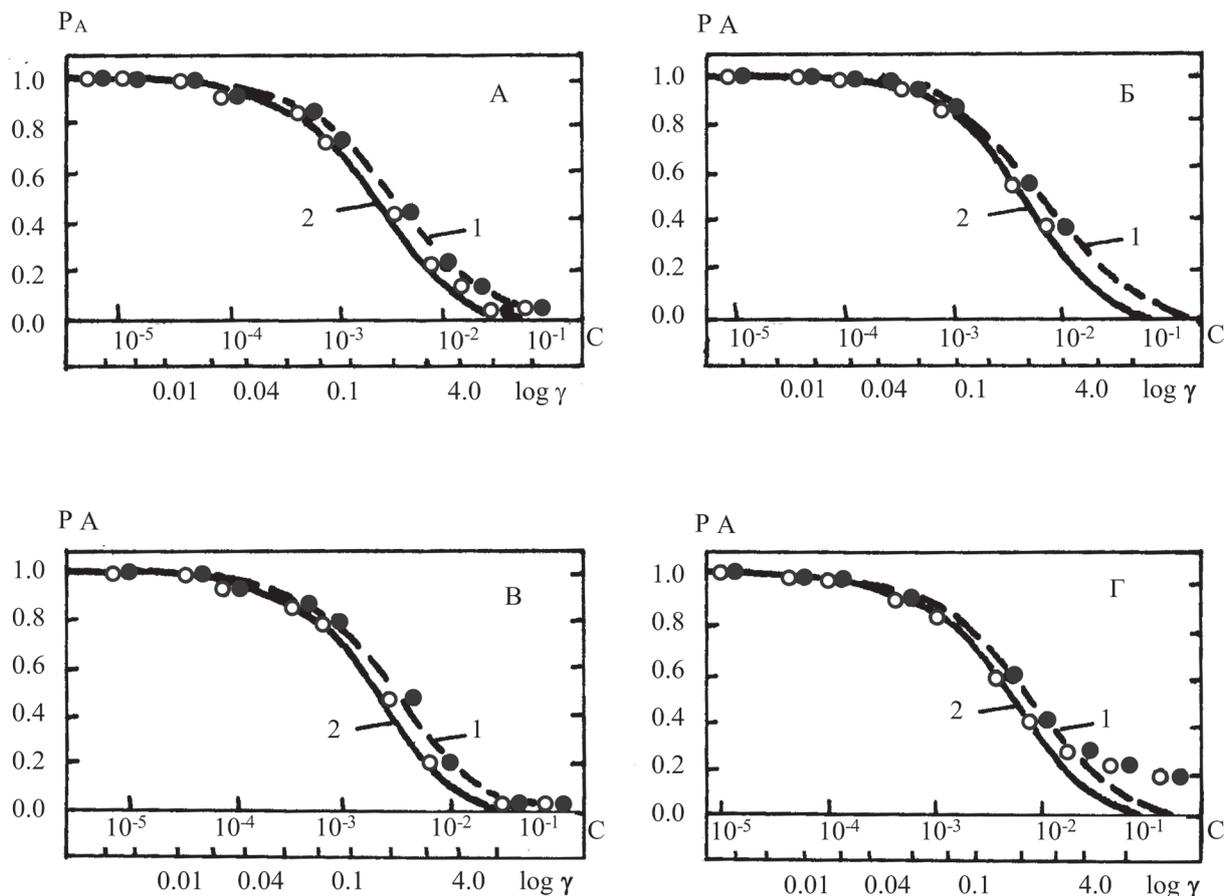


Рис. 3. Сопоставление теоретических расчетов и экспериментальных данных по концентрационной деполаризации флуоресценции хлорофилла «а» (А), хлорофилла «б» (Б), феофитина «а» (В) и 4-винил-протохлорофилла «а» (Г) в касторовом масле при 293 К

1 – расчет по теории Ферстера-Оре-Яблонского-Нокса-Крэвера [62] для значений  $R_0^{экср}$ . 2 – расчет по теории Бодунова [63] для значений  $R_0^{теор}$ . Точки  $^{\circ}$  и  $\bullet$  – экспериментальные значения вероятностей  $P_A^{экср}$  для величин критических расстояний переноса  $R_0^{экср}$  и  $R_0^{теор}$ , соответственно

46, 57]. Строгий учет влияния КТФ на деполаризацию флуоресценции (как следствие переноса энергии по прыжковому механизму [59] от мономеров на агрегаты в условиях отсутствия квантовых потерь), выполненный нами для гомогенного Пхл «а» → Пхл «а» и гетерогенного Пхл «а» → Хл «а» переноса энергии, показал в этом случае хорошее соответствие экспериментальных данных и теоретических расчетов во всем диапазоне использованных концентраций пигментов, когда миграция энергии по мономерам с последующим захватом возбуждения образующимися в малом количестве агрегатами является необратимой [65].

Таким образом, КТФ пигментов в вязких растворах вплоть до расстояний  $R \sim 1.5$  нм количественно описывается в рамках современных подходов, базирующихся на модели колебательно-релаксационного индуктивно-резонансного переноса энергии.

#### 4. Концентрационное тушение низших возбужденных синглетных $S_1$ и триплетных $T_1$ состояний пигментов

Сложность, многообразие и селективность межмолекулярных взаимодействий в конденсированной фазе позволяют констатировать, что случае молекул фотосинтетических пигментов концентрационное тушение флуоресценции (КТФ) может быть обусловлено как известными причинами (агрегация и ПЭ на агрегаты [66]), так и проявлением специфических факторов, характерных для данного класса соединений, обладающих, с одной стороны, набором возбужденных состояний различной мультиплетности, а с другой, – склонных к межмолекулярным взаимодействиям различной природы. Соответственно, для выяснения причин КТФ в растворах Хл «а» и его аналогов были проведены концентрационные спектрально-

кинетические исследования характеристик синглетных  $S_1$  и триплетных  $T_1$  состояний при вариации температуры и условий возбуждения (преимущественно в растворах касторового масла, в котором исключены процессы КТФ за счет диффузионных механизмов, а само тушение развивается при существенно более высоких концентрациях по сравнению с маловязкими растворителями). Основные результаты этого цикла исследований состоят в следующем.

**Ассоциационный механизм КТФ в изотропных растворах Хл «а».** Как видно из рис. 2, на начальном этапе КТФ наблюдается непараллелизм хода концентрационных кривых  $V/V_0$  и  $\tau_s/\tau_{s0}$ , что можно объяснить статистическими флуктуациями распределения молекул Хл «а» в вязком растворителе. Температурные эксперименты, выполненные для Хл «а» [67], показывают, что переход от 293 К к 77 К заметно не влияет на ход кривых КТФ ( $V/V_0$ ). Лишь при  $C > 3.0 \cdot 10^{-2}$  М понижение  $T$  до 77 К приводит к небольшому возрастанию малоинтенсивной длинноволновой флуоресценции агрегатов (димеров) за счет подавления безызлучательной конверсии электронного возбуждения в них. Концентрационная зависимость кинетики затухания флуоресценции мономеров Хл «а» ( $\tau_s/\tau_{s0}$ ) также слабо зависит от температуры и вплоть до  $C = 10^{-2}$  М является моноэкспоненциальной ( $\tau_{s0} = 5.95$  нс при 295 К и  $\tau_{s0} = 6.9$  нс при 77 К) при регистрации в двух полосах флуоресценции ( $\lambda_{\text{макс}} = 677$  и 730 нм). С дальнейшим ростом  $C$  обнаруживается неэкспоненциальность затухания флуоресценции растворов при 293 К, связанная с проявлением свечения димеров Хл ( $\tau_{\text{дмм}} \approx 0.07$  нс). При 77 К кинетика свечения димеров удлиняется ( $\tau_{\text{дмм}} \approx 0.4$  нс), что отражает уменьшение вероятности безызлучательной конверсии в агрегатах пигментов с понижением температуры [67].

Особенности КТФ Хл «а» и Фео «а» в касторовом масле при  $C_{\text{дмм}} \ll C_{\text{мон}}$  были нами [16, 57] теоретически проанализированы в рамках диффузионной модели [68], в которой возбуждение посредством случайных блужданий (в условиях статистического усреднения по расстояниям) мигрирует без квантовых потерь по мономерам и необратимо захватывается совершенной ловушкой-димером. Для каждой концентрации расчет квантового выхода флуоресценции мономеров ( $V$ ) проводился по формуле  $V(C) = \langle t \rangle / \tau_c$ , где  $\tau_c$  – естественное время жизни возбужденного мономера, а  $\langle t \rangle = \int_0^\infty dt \int_a^b \rho(r, t) dV$  – среднее время дезактивации возбуждения, которое находилось по методике [68] с учетом конкретных расстояний между молекулами и теоретических параметров парного переноса, определенных по теории индуктив-

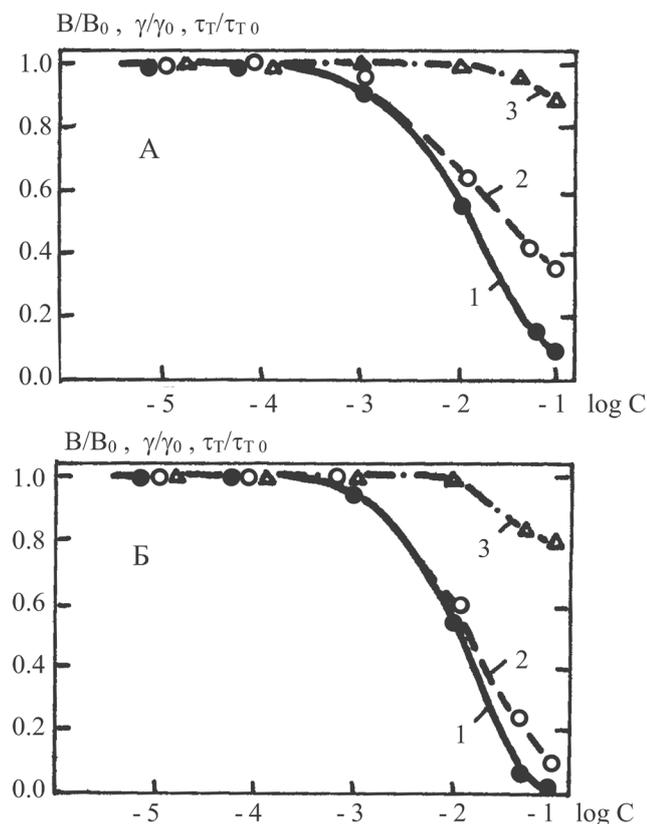
ного резонанса для молекул Хл «а» и Фео «а» (см. Табл. 1). Проведенный анализ показал удовлетворительную корреляцию экспериментальных значений и теоретически рассчитанных величин  $V(C)$  для квантовых выходов флуоресценции этих пигментов лишь в области и концентраций  $C > 10^{-2}$  М. Это позволяет заключить, что с ростом концентрации Хл «а» и Фео «а» наряду с тушением флуоресценции Хл «а» и Фео «а» за счет ПЭ на образующиеся в малом количестве слабофлуоресцирующие димеры, следует предположить существование дополнительных процессов тушения иной природы.

**Эффекты неоднородного уширения в растворах пигментов.** Как отмечалось выше, на основании спектрально-кинетических экспериментов, выполненных для Хл «а» и Фео «а» в касторовом масле и пленках поливинилбутираля (см. рис. 1), было обосновано, что в условиях неоднородного уширения электронных уровней усиление диполь-дипольных взаимодействий между мономерами с ростом  $C \geq 10^{-3}$  М приводит к направленному переносу энергии по мономерным молекулам с ориентационным уширением электронных спектров – от сольватов с высокими значениями частоты электронного перехода к сольватам с ее низким значением. В результате, возбуждение попадает на длинноволновые, «красные» сольваты, для которых, как правило [69], вероятность безызлучательных переходов увеличивается. Дополнительными аргументами, не исключающими существование такого канала КТФ, являются экспериментальные факты (падение квантового выхода флуоресценции и сокращение времен  $\tau_s$  и  $\tau_T$  Хл «а» [70, 71] при антистоксовом возбуждении) и теоретические расчеты [72, 73]. Отметим, наконец, что такой направленный ПЭ был количественно исследован нами методами селективной лазерной спектроскопии для этан-биспорфиринов при  $1.8 \div 10$  К в условиях неоднородного уширения (рассматривается ниже).

**Концентрационная дезактивация синглетных и триплетных состояний пигментов.** Большинство теоретических моделей КТФ предполагает неизменность вероятностей внутримолекулярных переходов взаимодействующих мономеров. Однако при  $C \geq 10^{-2}$  М пигментов, когда межцентровые расстояния сравнимы с размерами самих хромофоров, можно ожидать существенного возрастания энергии взаимодействия между мономерами и, как следствие, изменения вероятностей внутримолекулярных переходов. Для экспериментального выяснения этого предположения нами были выполнены параллельные исследования концентрационного тушения флуоресценции ( $V/V_0$ ),

образования триплетных состояний (т.е. квантовых выходов интеркомбинационной конверсии  $\gamma/\gamma_0$ ) и времени жизни триплетных состояний ( $\tau_T/\tau_{T0}$ ) для индивидуальных пигментов (Хл «а» и Фео «а») в диапазоне концентраций  $C=1.0 \cdot 10^{-4} \div 1.0 \cdot 10^{-1}$  М в касторовом масле при низких температурах (183 и 77 К) и малых интенсивностях возбуждения, исключающих взаимодействие двух соседних возбужденных хромофора [46, 47, 49, 71, 74]. Совокупность данных, представленных на рис. 4, отражает процессы, связанные с дезактивацией возбужденных синглетных  $S_1$  и триплетных  $T_1$  состояний пигментов с ростом концентрации. Как видно из рис. 4, в области концентраций  $C=1.0 \cdot 10^{-4} \div 1.0 \cdot 10^{-2}$  М ход кривых  $V/B_0$  и  $\gamma/\gamma_0$  практически совпадает для каждого их пигментов, соответственно.

Однако при более высоких  $C=1.0 \cdot 10^{-2} \div 1.0 \cdot 10^{-1}$  М кривые  $V/B_0$  идут круче по сравнению зависимостями  $\gamma/\gamma_0$  и наблюдается небольшое сокращение времени жизни триплетных состояний  $\tau_T$ . Сово-



**Рис. 4. Концентрационные зависимости относительных квантовых выходов флуоресценции  $V/B_0$  (1), интеркомбинационной конверсии  $\gamma/\gamma_0$  (2) и времени жизни триплетных состояний  $\tau_T/\tau_{T0}$  (3) феофитина «а» (А) и хлорофилла «а» (Б) в касторовом масле**

Измерения величин  $V$  и  $\gamma$  проводились при  $T=183$  К, измерения величин  $\tau_T$  – при  $T=77$  К. Условия регистрации Т-Т поглощения:  $\lambda_{рег}=453$  нм (А) и  $\lambda_{рег}=472$  нм (Б)

купность приведенных фактов позволяет предположить, что эти различия в ходе кривых тушения  $S_1$  и  $T_1$  состояний для Хл «а» и Фео «а» при  $C \geq 10^{-2}$  М обусловлены изменением вероятностей внутримолекулярных переходов в мономере в условиях сильных межмолекулярных взаимодействий. На основании рассуждений, приведенных в нами в [49, 57], можно рассчитать две вероятности безызлучательных переходов из синглетного возбужденного состояния  $S_1$ , т.е. интеркомбинационной конверсии  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  (вероятность  $r$ ) и внутренней конверсии  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  (вероятность  $d$ ), для молекул пигментов при каждой концентрации:

$$r = \frac{f \times \gamma}{B} \quad d = \frac{f}{B} (1 - B - \gamma),$$

$$\text{т.е.} \quad \left( \frac{\gamma}{\gamma_0} \right) / \left( \frac{B}{B_0} \right) = \frac{r}{r_0}, \quad (3)$$

где  $f=f_0=\text{const}(C)$  – не зависящая от концентрации вероятность флуоресценции. Анализ экспериментальных кривых  $V/B_0$  и  $\gamma/\gamma_0$  с учетом соотношений (2) показывает, что в области концентраций  $C=1.0 \cdot 10^{-4} \div 1.0 \cdot 10^{-2}$  М вероятности  $r$  и  $d$  безызлучательных переходов остаются постоянными как для Хл «а», так и для Фео «а» ( $r \sim 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ ,  $d \sim 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ). Однако дальнейший рост  $C$  приводит к увеличению вероятности  $r$  в  $5 \div 8$  раз и  $d$  на  $2 \div 3$  порядка для обоих пигментов. Наблюдаемое при этом небольшое сокращение времени жизни триплетных состояний  $\tau_T$  объясняется двумя причинами: 1) направленным ПЭ по мономерам в условиях неоднородного уширения на «красные» сольваты с большими значениями вероятностей безызлучательной дезактивации  $T_1$  состояний ( $T_1 \rightsquigarrow S_0$ ), и 2) непосредственным возрастанием вероятности процессов  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  в мономере, вызванного усилением межхромофорных взаимодействий. Вклад этих факторов существенно меньше по сравнению с ростом вероятностей  $r$  и  $d$  безызлучательных переходов  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  и  $S_1 \rightsquigarrow S_0$ , соответственно.

Таким образом, основными причинами уменьшения квантовых выходов флуоресценции ( $V$ ) и образования триплетных состояний ( $\gamma$ ) с ростом концентрации пигментов являются релаксационные процессы дезактивации, развивающиеся с участием преимущественно возбужденных  $S_1$  состояний.

**Синглет-триплет-триплетный перенос энергии в концентрированных растворах пигментов.** Применение методов кинетической спектроскопии к исследованию пигментных систем *in vivo* позволило идентифицировать бимолекулярные аннигиляционные процессы с участием возбужденных синглетных и триплетных молекул Хл «а» и каротиноидов [75, 76]. Однако

выяснение механизма таких процессов и сопоставление теоретических и экспериментальных результатов оказалось затруднительным из-за сложности и многообразия процессов, протекающих в комплексах *in vivo* в условиях мощного импульсного возбуждения.

Теория индуктивного резонанса предсказывает возможность дистанционного ПЭ от синглетно-возбужденных молекул донора (D) на триплетно-возбужденные молекулы акцептора (A) по схеме:



Как известно [11, 15, 17, 18], для молекул фотосинтетических пигментов (хлорофиллы, феофитины) разрешенные в дипольном приближении спектры T-T поглощения лежат в видимой области и перекрываются с собственными спектрами флуоресценции. Экспериментальное обнаружение такого синглет-триплет-триплетного (S-T-T) переноса энергии возможно лишь при изучении изменений спектрально-кинетических характеристик (интенсивности и кинетики свечения) синглетно-возбужденного донора. Такая серия измерений (с использованием флеш-фотолиза  $t_{1/2} = 2 \times 10^{-5}$  с и учета реабсорбции) была выполнена для твердых прозрачных растворов Хл «а» и Фео «а» в касторовом масле при низкой температуре ( $T=183$  К), когда все диффузионные процессы, приводящие к дезактивации возбужденных триплетных состояний, полностью устранены, а термически активированная замедленная флуоресценция пигментов отсутствует [74, 77, 78].

Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 5 для Хл «а», позволяют заключить, что в разбавленных растворах ( $C \leq 1.0 \cdot 10^{-4}$  М) зависимость относительных квантовых выходов интеркомверсии ( $\gamma/\gamma_0$ ) и флуоресценции ( $V/B_0$ ) от интенсивности возбуждающего света отсутствует.

Однако в высококонцентрированных растворах Хл «а» относительные квантовые выходы  $V/B_0$  и  $\gamma/\gamma_0$  зависят от интенсивности возбуждающего света  $I_{\text{возб}}$ . Как видно из рис. 5, они возрастают при  $I_{\text{возб}} \rightarrow 0$ , причем крутизна экспериментальных кривых увеличивается при повышении концентрации пигмента в растворе. Отметим, что приведенные зависимости отражают изменение характеристик именно мономеров Хл «а». Кроме того, постоянство времени жизни мономеров Хл «а» в триплетном состоянии ( $\tau_T$ ) при вариации интенсивности возбуждающего света на два порядка для образцов различной концентрации свидетельствует о том, что вплоть до  $C=1.0 \cdot 10^{-1}$  М бимолекулярные процессы с участием  $T_1$  состояний и последующей их дезактивацией (T-T перенос на посторон-

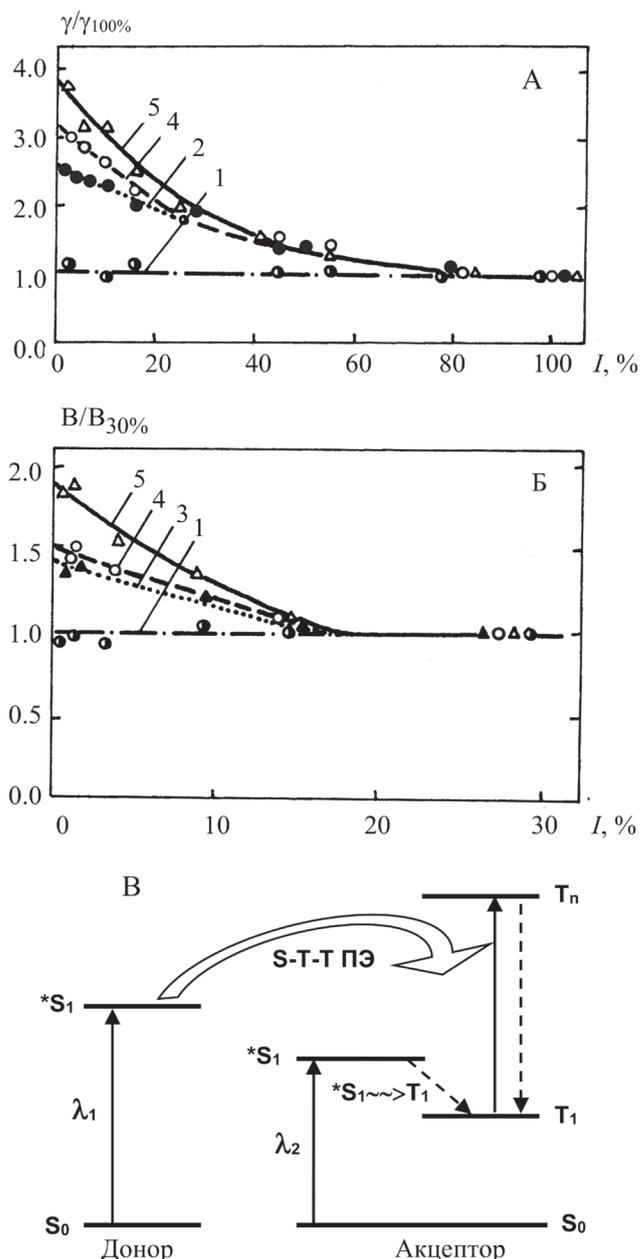


Рис. 5. Зависимости относительных квантовых выходов интеркомбинационной конверсии  $\gamma/\gamma_{100\%}$  (А) и флуоресценции  $V/B_{30\%}$  (Б) хлорофилла «а» в касторовом масле от импульсного возбуждения для различных концентраций растворов при 186 К:

$I - 1 \cdot 10^{-4}$  М, 2 -  $1 \cdot 10^{-3}$  М, 3 -  $1 \cdot 10^{-2}$  М, 4 -  $5 \cdot 10^{-2}$  М, 5 -  $1 \cdot 10^{-1}$  М.  
 В - Комбинирующие состояния донора и акцептора и схема дальнего действующего S-T-T переноса энергии

ний акцептор, концентрационное тушение  $T_1$  состояний) в рассматриваемых системах не реализуется. Аналогичные результаты были получены и для Фео «а».

Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет заключить, что безызлучательный гомогенный S-T-T перенос энергии от синглетно-возбужденных молекул Хл «а» на триплетно-

возбужденные молекулы этого же пигмента при мощном световом возбуждении концентрированных растворов играет определяющую роль в обнаруженных эффектах. Для теоретической оценки влияния такого S-T-T ПЭ на квантовый выход флуоресценции концентрированных растворов Хл «а» ( $V/V_0$ ) была использована модифицированная модель индуктивно-резонансного ПЭ, учитывающая миграцию энергии в системе донорных синглетно-возбужденных молекул без квантовых потерь с последующим захватом триплетно-возбужденными молекулами:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{1 - \sqrt{\pi} \cdot \beta \cdot e^{\beta^2} \cdot [1 - \operatorname{erf}(\beta)]}{1 - \alpha_0 \cdot \sqrt{\pi} \cdot \beta_D \cdot e^{\beta^2} [1 - \operatorname{erf}(\beta)]},$$

$$\beta = \beta_D + \beta_A = \frac{\sqrt{\pi B_0}}{2} \left( \frac{C_D}{C_{D0}} \right) + \left( \frac{C_A^T}{C_{A0}^{STT}} \right), \quad (4)$$

где  $C_D, C_A^T$  – концентрации донора и триплетно-возбужденных молекул акцептора;  $C_{D0}, C_{A0}$  – критические концентрации, соответствующие двум типам переноса энергии  $D^* \rightarrow D$  и  $D^* \rightarrow {}^3A^*$  с критическими расстояниями переноса  $R_0^{SS}=5.1$  нм и  $R_0^{STT}=4.0$  нм;  $\alpha_0=0.95$  – коэффициент квантовых потерь,  $\operatorname{erf}(\beta)$  – интеграл ошибок.

Хорошее соответствие экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов (среднеквадратичное отклонение  $\chi^2/\text{DoF}=0.012$  [57]) свидетельствует о том, что гомогенный индуктивно-резонансный дистанционный S-T-T перенос, описываемый схемой (3) и реализуемый в высококонцентрированных растворах Хл «а» при мощном импульсном возбуждении, является основной причиной, определяющей зависимость относительных квантовых выходов флуоресценции и интерконверсии от интенсивности возбуждающего света, и является дополнительным каналом, приводящим к концентрационному тушению флуоресценции растворов Хл «а» и Фео «а». Для агрегированных систем и пигментных комплексов *in vivo* такой канал маловероятен из-за низкой концентрации триплетных молекул.

В целом, результаты этого раздела показывают, что для изотропного распределения молекул пигментов в растворе ПЭ осуществляется в результате случайных блужданий, а механизм парного переноса является индуктивно-резонансным вплоть до  $C=1.0 \cdot 10^{-1}$  М и развивается после колебательной релаксации возбужденных состояний. Проявление экситонных эффектов и миграция энергии в ходе колебательной релаксации реализуются в системах с более сильными межхромомформными взаимодействиями и будет рассмотрено ниже.

## Фотоника структурно-организованных мультипорфириновых систем

К настоящему времени супрамолекулярная химия рассматривается как одно из направлений современной нанотехнологии и представляет собой постоянно развивающуюся область фундаментальных и прикладных исследований, связанных с изучением физико-химических свойств молекулярных комплексов, в которых отдельные молекулы или молекулярные блоки связаны за счет взаимодействий различной природы (ковалентные, нековалентные или их комбинация) [4-7, 79-86].

Начало таких исследований с использованием тетрапиррольных соединений относится к 1972 г., когда впервые были синтезированы химические димеры порфиринов и изучена их фотофизика [87]. В СССР первые работы по химии димеров и тримеров стерически затрудненных порфиринов относятся к 1982 г. [88]. В это же время в научной группе Г.П. Гуриновича были успешно синтезированы химические димеры порфиринов и хлоринов, которые стали предметом систематических спектрально-люминесцентных и теоретических исследований [89-92]. Определяющая заслуга и несомненный приоритет этих исследований связаны с именем А.М. Шульги, выдающегося эксперта в химии тетрапиррольных соединений и глубокого специалиста в области оптической и ЯМР-спектроскопии сложных молекул. За прошедшие годы в группе были успешно решены вопросы химического синтеза симметричных и смешанных димеров порфиринов и хлоринов с различной природой спейсеров, исследованы их спектрально-энергетические характеристики и обоснованы механизмы межхромомформных взаимодействий в интервале температур  $4.2 \div 300$  К, определяющих дезактивацию электронного возбуждения [6, 7, 93-99]. Принципиальной особенностью использования ковалентно-связанных димеров является полное исключение скоростно-лимитирующих диффузионных стадий в реакциях переноса энергии и фотоиндуцированного переноса электрона, что в сочетании с данными по структуре и геометрии взаимодействующих макроциклов обеспечивает строгое сопоставление экспериментальных данных и результатов теоретического моделирования релаксационных процессов различной природы.

В области супрамолекулярной химии достигнут также значительный прогресс в формировании сложных мультипорфириновых комплексов и надмолекулярных наноансамблей на их основе, обеспечивающих высокоэффективное и в ряде случаев направленное преобразование световой энергии [4-7, 80, 81, 84-86]. В этом направлении нами

разработана и реализована методология формирования супрамолекулярных структур на основе тетрапиррольных соединений, основанная на одновременном использовании как ковалентного связывания, так и нековалентной самосборки [100-105]. Такой комбинированный подход позволяет направленно формировать самособирающиеся наноразмерные ансамбли разного строения и контролируемого числа взаимодействующих компонент с требуемыми спектрально-энергетическими и окислительно-восстановительными свойствами, что существенно расширяет возможности и перспективы их использования как систем, моделирующих первичные стадии фотосинтеза *in vivo*, при детальном анализе закономерностей и механизмов дезактивации и трансформации энергии электронного возбуждения [6, 7, 99, 106-113].

В данном разделе представлен краткий анализ результатов комплексного экспериментального (при 4.2÷300 К) и теоретического исследования ряда структурно-организованных мультипорфириновых наноансамблей различной морфологии и направленно изменяемыми структурными и физико-химическими параметрами, в которых безызлучательный перенос энергии (ПЭ) и фотоиндуцированный перенос электрона (ФПЭЛ) играют доминирующую роль в релаксационных процессах.

### 1. Релаксация возбужденных состояний и перенос энергии в химических димерах порфиринов

Не рассматривая всю совокупность многочисленных результатов по димерам тетрапиррольных соединений, полученных в различных научных центрах, остановимся лишь на тех (полученных нами), которые носят приоритетный характер и имеют определенное отношение к проблемам фотосинтеза.

На основании сопоставления и анализа спектрально-энергетических параметров (табл. 2) мономеров и соответствующих симметричных (гомо-) димеров на их основе, (в которых отсутствует значительное перекрытие тетрапиррольных макроциклов, см. рис. 6) можно выделить следующие основные факты и закономерности [90-93, 95-97]:

1) Q-полосы в поглощении и флуоресценции димеров порфиринов батохромно смещены на ~1÷10 нм, однако сохраняют индивидуальные особенности соответствующих мономеров. Это означает, что ковалентная связь в димерах, определяемая природой спейсера, является слабым возмущающим фактором, а энергия  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий связанных макроциклов также не велика, что в целом не возмущает электронную структуру взаимодействующих хромофоров.

2) В полосах Core (B-полосы) симметричных димеров порфиринов и хлоринов наблюдается заметное расщепление ( $\Delta E_0 \approx 1000 \text{ см}^{-1}$ ), которое в рамках диполь-дипольного приближения [99] с учетом вибронной связи в димерах [114] обусловлено двумя эффектами: экситонным взаимодействием дипольных моментов переходов двух мономеров ( $\epsilon$ ) и межмолекулярным электронно-колебательным заимствованием ( $\lambda$ ):

$$\Delta E_0 = E_0^+ - E_0^- = 2V \left[ 1 + \lambda^2 (\epsilon^2 + 1) \right],$$

$$\lambda = l \times \left( 2M_A \omega^3 \frac{h}{2\pi} \right)^{-1/2}, \quad \epsilon = \frac{2\pi V}{h\omega}, \quad V = \frac{e^2 M^2 \times k}{n^2 R^3 hc} \quad (5)$$

На основании критерия Фултона-Гоутермана такая ситуация соответствует случаю промежуточной связи, для которого характерно перераспределение интенсивностей положительной и отрицательной компонент расщепления, обусловленное электронно-колебательными взаимодействиями. Вибронная связь в димерах практически не влияет на вероятности внутримолекулярных переходов в каждом из ковалентно-связанных макроциклов.

3) В случае симметричных димеров октаэтилхлоринов ( $\text{ZnOEtCh}_2$ ) (см. структуру II Рис. 6), в отличие от димеров порфиринов, кроме расщепления полосы Core ( $\Delta\nu=900 \text{ см}^{-1}$ ) обнаруживается наличие двух компонент в области Q(0,0)-перехода в поглощении и флуоресценции ( $(\Delta\nu=280 \text{ см}^{-1})$ ). Это расщепление обусловлено экситонным взаимодействием длинноволновых электронных переходов двух связанных макроциклов, поскольку молярные десятичные коэффициенты экстинкции Q(0,0)-полос в Zn-хорианах ( $\epsilon_{\text{хл}} \sim 10^5 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) существенно выше таковых для порфиринов ( $\epsilon_{\text{порф}} \sim 10^3 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$ ).

4) На основании совокупности экспериментальных данных по структуре и спектрально-энергетическим параметрам, полученным для симметричных (гомо-) и смешанных (гетеро-) димеров в сочетании с теоретическими расчетами строго обоснована применимость модели индуктивного резонанса для описания всех закономерностей синглет-синглетного переноса энергии.

5) Впервые обнаружена и теоретически обоснована способность целых классов свободных оснований порфиринов с несимметричным замещением (в том числе природных объектов и химических димеров) существовать при  $T=100\div 500 \text{ К}$  в виде равновесной смеси двух NH-таутомеров, имеющих инверсные интенсивности  $Q_x(0,0)$  и  $Q_y(0,0)$  переходов в поглощении и излучении. Обосновано, что фотоиндуцированная миграция протонов

Параметры возбужденных состояний химических димеров порфиринов и хлоринов и соответствующих замещенных мономеров

Соединение	$V_0$ 295 К	$V_0$ 77К	$\tau_s$ , нс 295 К	$\tau_s$ , нс 77 К	$\tau_T$ , мкс 295 К	$\tau_T$ , мкс 77 К	$\tau_{\text{фосф}}$ , мкс) 77 К	$V_{\text{фосф}}$ 77 К
Замещенные мономеры (компоненты димеров)								
ОЕР-мезоCH <sub>3</sub>	0.03	0.04	10.7	15.5	1000	7600	8600	0.0002
ОЕР-мезоPh	0.05	0.09	16.0	21.0	4.0	11100	13500	0.0002
ZnОЕР-мезоCH <sub>3</sub>	0.015	0.02 <sup>d</sup>	1.7	2.3	1200	31400	35000	0.007
ZnОЕР-мезоPh	0.02	0.03	1.6	2.3	5.8	32000	39000	0.03
CuОЕР	--	--	--	--	0.120	65	72	0.14
CuОЕР-мезоCH <sub>3</sub>	--	--	--	--	0.025	160	150	0.04
CuОЕР-мезоPh	--	--	--	--	0.025	40	48	0.05
TRP	0.09		12.2	16.0	1000	4900	5800	0.00006
ZnTRP	0,02	0.03	1.7	2.1	1200	30000	25000	0.007
Zn-хлорин-мезоCH <sub>3</sub>	0.015	0.02	1.0	1.0	--	--	--	--
CuОЕР-цикл	--	--	--	--	--	160	180	0.13
CuОЕР-цикл=CH <sub>2</sub>	--	--	--	--	--	220	200	0.02
ОЕР-цикл	0.05	0.10	16.0	22.4	--	19500	--	--
ОЕР-цикл=CH <sub>2</sub>	0.04	0.09	15.0	21.1	--	23000	--	--
ZnОЕР-цикл	0.015	0.02	1.9	2.9	--	72500	--	--
ZnОЕР-цикл=CH <sub>2</sub>	0.025	0.05	1.8	3.5	--	44500	--	--
Этан-биспорфирины и этан-бисхлорины с –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> – спейсером								
(OPP) <sub>2</sub>	0.025	0.035	8.2	11.6	1100	6300	7600	0.00002
(ZnOPP) <sub>2</sub>	0.02	0.03	1.5	2.3	1150	33900	41000	0.015
(CuOPP) <sub>2</sub>	--	--	--	--	0.25	130	80	0.02
(Cu+H <sub>2</sub> )(OPP) <sub>2</sub>	0.0013	0.0018	--	--	0.9	350	300	0.003
(Cu+Zn)(OEP) <sub>2</sub>	0.0002	0.0004	--	--	0.7	7900/1100	9200/1900	0.04
(Ni+H <sub>2</sub> )OEP) <sub>2</sub>	0.0001	--	0.4	--	--	--	--	--
(ZnOEPCh) <sub>2</sub>	0.015	0.02	1.1	1.2	--	--	--	--
Циклодимеры с ковалентной связью через изоциклы								
3',5'-циклодимер	0.04	0.10	15.0	22.5	--	21600	--	--
Zn-3',5'-циклодимер	0.03	0.04	1.8	3.0	--	57400	--	--
Cu-3',5'-циклодимер	--	--	--	--	--	170	190	0.02
Химические димеры с фенильным спейсером								
(OEP) <sub>2</sub> Ph	0.06	0.08	11.2	16.0	2.45	3900	7600	0.00003
(ZnOEP) <sub>2</sub> Ph	0.015	0.025	1.2	2.1	2,85	27000	38000	0.01
(CuOEP) <sub>2</sub> Ph	--	--	--	--	0.015	0.28	0.24	0.01
(Cu+H <sub>2</sub> )(OEP) <sub>2</sub> Ph	0.002	0.0025	--	--	0.035	108	100	0.008
(ZnНТРР) <sub>2</sub>	0.02	0,03	1.3	1.7	16.0	22300	14500	0.002

Примечания:  $V_0$  и  $\tau_s$  квантовый выход и время жизни флуоресценции;  $\tau_T$  and  $\tau_{\text{фосф}}$  – времена жизни триплетных состояний, измеренных по T-T поглощению и затуханию фосфоресценции, соответственно;  $V_{\text{фосф}}$  – квантовый выход фосфоресценции. При 295 К величины  $V_0$ ,  $\tau_s$  и  $\tau_T$  были измерены для обескислороженных растворов в толуоле или метилциклогексане.

не конкурирует с процессами дезактивации  $S_1$  и  $T_1$  состояний и происходит в термически неравновесном основном  $S_0$  состоянии. Показано, что в химических димерах свободных оснований циклопентанпорфиринов (см. Рис. 6, структура III) S-S перенос определяет направленный характер NH-таутомерии [91, 115-117].

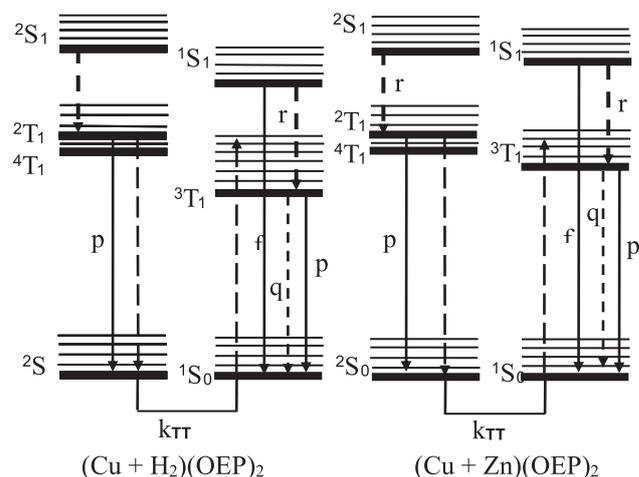
6) Впервые показано, что стерические взаимодействия и динамическая непланарность мезо-фенил-замещенных  $\beta$ -алкил-порфиринов и их химических димеров с фенильным спейсером (свободные основания и металлокомплексы, см. структуру IV для (ОЭП)<sub>2</sub>Ph и (ZnОЭП)<sub>2</sub>Ph, Рис. 6) приводят к значительному росту безызлучательной дезактивации триплетных состояний и способствуют эффективному фотоиндуцированному переносу электрона по механизму "through-space" [98, 118-121]. Увеличение степени непланарности за счет усиления стерических взаимодействий проявляется и в тушении синглетных возбужденных состояний тетрапиррольных соединений [122-126]. В структурах *in vivo* молекулы нативных тетрапирролов (хлорофилл, гем) находятся, как правило, в непланарных лабильных конформациях, обусловленных специфическими взаимодействиями с активными группировками микроокружения. Поэтому не исключено, что одной из возможных причин нефотохимического тушения флуоресценции хлорофилла в природных фотосинтезирующих комплексах [34, 35] является именно динамическая непланарность молекул пигментов.

7) В рассмотренных типах химических димеров порфиринов и хлоринов при слабом перекрытии ковалентно-связанных  $\pi$ -сопряженных макроциклов и межцентровых расстояниях  $R \approx 0.55 \div 1.26$  нм полностью отсутствует концентрационное тушение флуоресценции, известное при таких же средних расстояниях  $R$  между мономерами в изотропных растворах фотосинтетических пигментов (как рассматривалось выше). Можно полагать, что в высококонцентрированных растворах Хл «а» и его аналогов термодинамика образования агрегатов обусловлена сильным перекрытием  $\pi$ -сопряженных макроциклов, приводящим к сильному батохромному смещению спектров и существенному росту вероятностей безызлучательной релаксации электронного возбуждения.

Следует отметить, что в ковалентно-связанных димерах порфиринов и хлоринов с управляемой структурой и свойствами нам впервые удалось реализовать и детально исследовать механизмы ряда специфических процессов, протекающих в таких комплексах. Некоторые примеры таких эффектов рассмотрены ниже.

**Релаксационные процессы и обменные эффекты в димерах с участием Си-порфиринов.**

Представляет интерес рассмотреть вначале специфику дезактивации энергии электронного возбуждения в смешанных димерах этан-биспорфиринов ( $H_2P+CuP$ ), ( $ZnP+CuP$ ), содержащих ион Си(II) в одном из макроциклов (структура I, Рис. 6). Первые работы [87] в этом направлении были выполнены Гоутерманом с сотрудниками. Мы расширили эти исследования в широком диапазоне температур с привлечением методов кинетической спектроскопии (см. табл. 2) [90-93, 127], затем в ряде других научных центров смешанные димеры различной структуры с участием центрального иона меди были также предметом всесторонних исследований [128-131]. В отличие от порфиринов с диамагнитными центральными ионами металлов [Zn(II) или Mg(II)], фотофизика порфиринов, содержащих парамагнитный ион Си(II), достаточно сложна из-за наличия неспаренного электрона на  $d_{x^2-y^2}$  орбитали центрального иона Си(II). Наличие этой орбитали в мономерном Си-порфирине приводит к резкому сокращению времен жизни возбужденных состояний за счет перемешивания состояний различной мультиплетности (возникновение «синглетного»  $^2S_1$ , «триплетного»  $^2T_1$  и «триплетного»  $^4T_1$  состояний). Это означает, что в смешанных димерах, содержащих ион меди в одном



**Рис. 7. Схема электронных состояний и релаксационных процессов в смешанных димерах мезо, мезо'-этанбис-октаэтилпорфиринов ( $H_2P+CuP$ ) и ( $ZnP+CuP$ )**

Вероятности соответствующих процессов указаны стрелками:  $p$  – фосфоресценция,  $f$  – флуоресценция,  $q$  – безызлучательная внутренняя конверсия,  $r$  – безызлучательная интеркомбинационная конверсия,  $k_{TT}$  – безызлучательный обменно-резонансный триплет-триплетный перенос энергии

из связанных макроциклов, можно ожидать дополнительное тушение люминесценции макроцикла, не содержащего ион меди. При этом в зависимости от структуры электронных состояний компонент димеров в них возможно проявление различных каналов безызлучательной релаксации энергии электронного возбуждения (перенос энергии и обменные d-π эффекты), которые могут носить дальнедействующий характер.

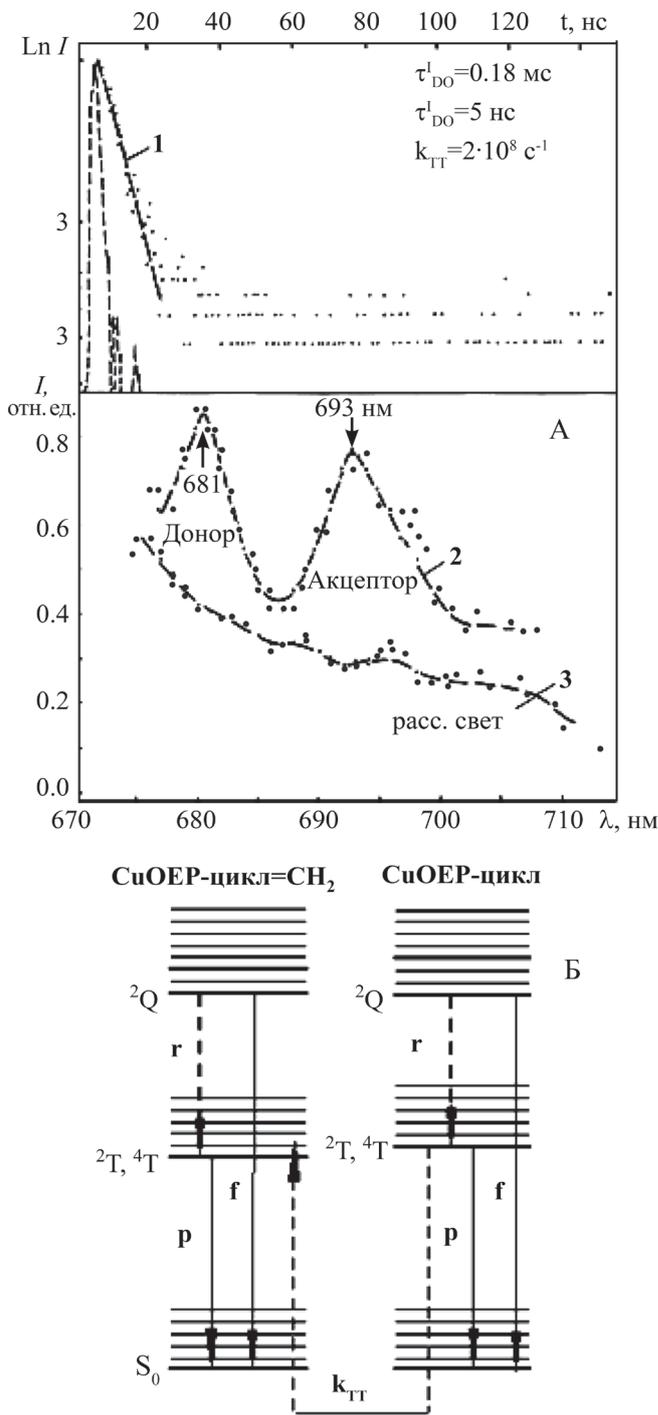
Именно эти эффекты были нами исследованы и проанализированы в смешанных димерах этанбиспорфиринов ( $H_2P+CuP$ ), ( $ZnP+CuP$ ), содержащих ион  $Cu(II)$  в одном из макроциклов (рис. 7). Основные выводы этого цикла работ состоят в следующем. Наличие  $Cu$ -содержащего порфирина в смешанных ( $H_2P+CuP$ ) или ( $ZnP+CuP$ ) димерах (характеризующихся межцентровыми расстояниями  $R \approx 1.0 \div 1.2$  нм и малым перекрытием π-сопряженных макроциклов) проявляется при 77–293 К в существенном росте безызлучательной дезактивации  $S_1$  состояния для компоненты димера, не содержащей центрального иона меди (см. табл. 2). Этот рост однозначно обусловлен дистанционными обменными d-π взаимодействиями неспаренного d-электрона  $Cu$ -содержащей компоненты димера с системой π-электронов второй компоненты (свободное основание или  $Zn$ -комплекс). Отметим, что в смешанных этанбиспорфиринах  $CuP+H_2P$  или  $CuP+ZnP$  безызлучательный синглет-синглетный перенос энергии  $CuP^1 \rightarrow H_2P$  или  $CuP^1 \rightarrow ZnP$  маловероятен по сравнению с быстрым (<1 пс) интеркомбинационным переходом  ${}^2S_1 \rightarrow {}^2T_1$  в медной компоненте димера. С другой стороны, при 77 К фосфоресценция  $CuP$  в смешанных димерах этанбиспорфиринов ( $H_2P+CuP$ ) или ( $ZnP+CuP$ ) сильно потушена за счет направленного обменно-резонансного триплет-триплетного переноса энергии  $CuP^3 \rightarrow H_2P^3$  или  $CuP^3 \rightarrow ZnP^3$  с вероятностью  $k_{\text{ПЭ}}^{\text{ТТ}} \geq 2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ .

В случае  $Cu$ -циклодимеров, связанных через изоциклы при слабом перекрытии π-сопряженных макроциклов ( $R \approx 1.23$  нм, структура III, рис. 6), оказывается возможной прямая регистрация обменно-резонансного триплет-триплетного переноса энергии при 77 К [94, 132]:

1) в спектрах возбуждения фосфоресценции акцептора (А) энергии наблюдаются полосы, принадлежащие в поглощении донору (D);

2) в «мгновенных» спектрах фосфоресценции при вариации времени задержки регистрации по отношению к импульсу возбуждения фиксируются спектры фосфоресценции донора (рис. 8), что позволяет прямо определить вероятность Т-Т переноса ( $k_{\text{ТТ}}^{\text{экср}} = 2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$  [57]). Вероятность такого

обменно-резонансного ПЭ описывается в рамках модели Декстера [133]:



**Рис. 8. Релаксационные процессы III в  $Cu$ -комплексах 3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup> циклодимера с ковалентной связью через изоциклы в смеси тетрагидрофуран-толуол (3:1) при 77 К**

А: Кинетика затухания (1,  $\lambda_{\text{возб}} = 380 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{рег}} = 680 \text{ нм}$ ), спектр фосфоресценции (2, время задержки  $\theta = 3.8 \text{ нс}$ ,  $t_{1/2} = 2.5 \text{ нс}$ ).  
 Б: Схема электронных состояний и релаксационных процессов в димере. Вероятности соответствующих процессов определены в подписи к рис. 7

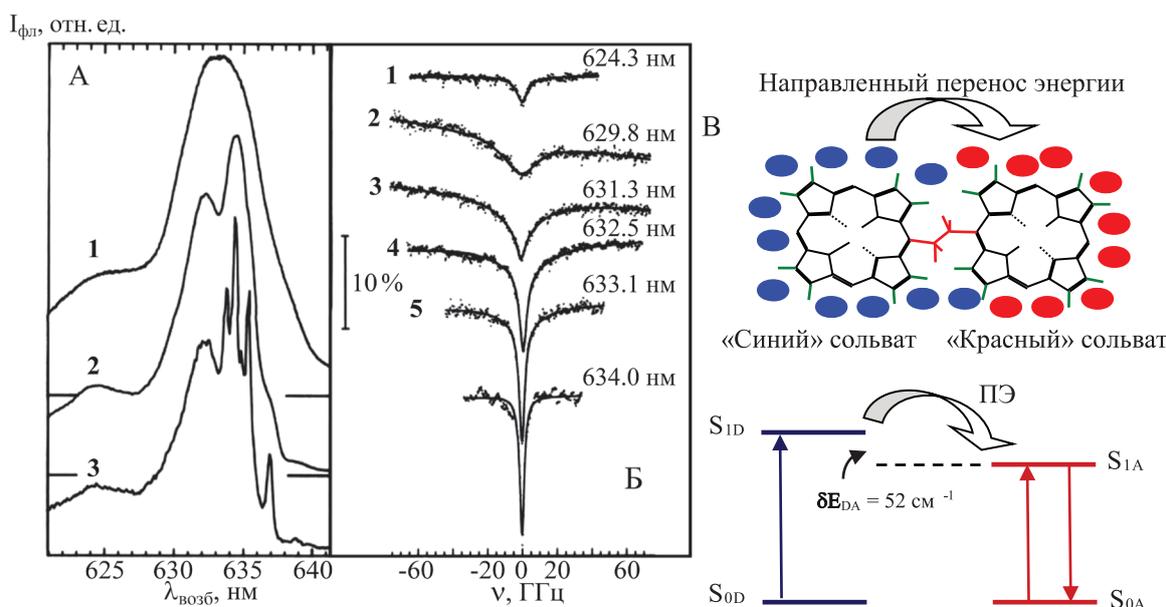
$$k_{\text{ТТ}}^{\text{обмен}} = (4\pi^2/h) \cdot Z \cdot \exp(-2R/L) \frac{\int f_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) d\nu}{\int f_D(\nu) d\nu \cdot \int \varepsilon_A(\nu) d\nu}, \quad (6)$$

где  $L$  – средний эффективный ван-дер-ваальсовый радиус начального и конечного состояний  $D$  и  $A$ ,  $Z$  – константа с размерностью энергии,  $R$  – межцентровое  $D$ - $A$  расстояние, последний член – нормированный интеграл перекрытия спектров флуоресценции  $D$  и поглощения  $A$ . Теоретические оценки вероятности Т-Т ПЭ в  $\text{Cu}$ -циклодимерах составляют  $k_{\text{ТТ}}^{\text{теор}} \geq 8 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ , что находится в удовлетворительном соответствии с величиной  $k_{\text{ТТ}}^{\text{эксп}}$  и оказывается существенно выше вероятности дезактивации триплетного состояния  $D$  ( $k_{\text{T}}^0 = 6.7 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ ).

**Изучение переноса энергии в химических димерах порфиринов и хлоринов методами селективной лазерной спектроскопии при 4 К.** В последние годы спектроскопия высокого спектрального и пространственного разрешения широко применяется для изучения электронной структуры и динамических свойств одиночных светособирающих комплексов бактериального фотосинтеза и антенных комплексов растений [27, 134, 135]. В этом плане несомненный интерес представляют результаты, полученные в нашей группе методами селективного лазерного возбуждения (СЛВ) и выжигания спектральных провалов (ВСП) для димеров тетрапиррольных соединений) [6, 136-138] при гелиевых температурах, поскольку для них

можно направленно изменять природу межхромофорных взаимодействий и моделировать ряд факторов, характерных для систем *in vivo* (неоднородность окружения, делокализация и дефазировка экситонных состояний и т.д.

В симметричном димере этан-биспорфиринов (ОЕР)<sub>2</sub> при низких температурах реализуется «заторможенная» конформация с межцентровым расстоянием  $R=1,06 \text{ нм}$  (см. структуру 1А рис. 7). Для этого димера методами СЛВ и ВСП обнаружен ряд закономерностей (рис. 9): 1) при широкополосном возбуждении полуширина его  $Q(0,0)$ -полосы в спектрах флуоресценции в 1,5 раза меньше по сравнению с таковой для  $Q(0,0)$ -полосы в спектрах возбуждения флуоресценции; 2) спектры флуоресценции (ОЕР)<sub>2</sub> с набором БФЛ наблюдаются только при СЛВ на длинноволновом краю  $Q(0,0)$ -полосы поглощения (рис. 9А); 3) при ВСП на длинноволновом крае  $Q(0,0)$ -полосы поглощения регистрируются узкие провалы с полушириной  $\delta_{\text{пр}} = 2,4 \text{ ГГц}$ , однако при СЛВ на коротковолновом краю этой же полосы эффективность ВСП падает на порядок и растет полуширина выжигаемых провалов  $\delta_{\text{пр}} = 30 \text{ ГГц}$  (рис. 9Б). Наблюдаемые эффекты обусловлены двумя типами релаксационных процессов. В каждом димере из-за различного взаимодействия двух одинаковых порфиринов с локальным сольватным окружением один макроцикл выступает в качестве донора энергии ( $D$ ) или «синего» сольвата, а другой – акцептора ( $A$ ) или «красного»



**Рис. 9.** Спектральные характеристики (А, Б) и схема направленного переноса энергии (В) для этан-биспорфирина (ОЕР)<sub>2</sub> в смеси тетрагидрофуран-толуол (3:1) при 1.8 К

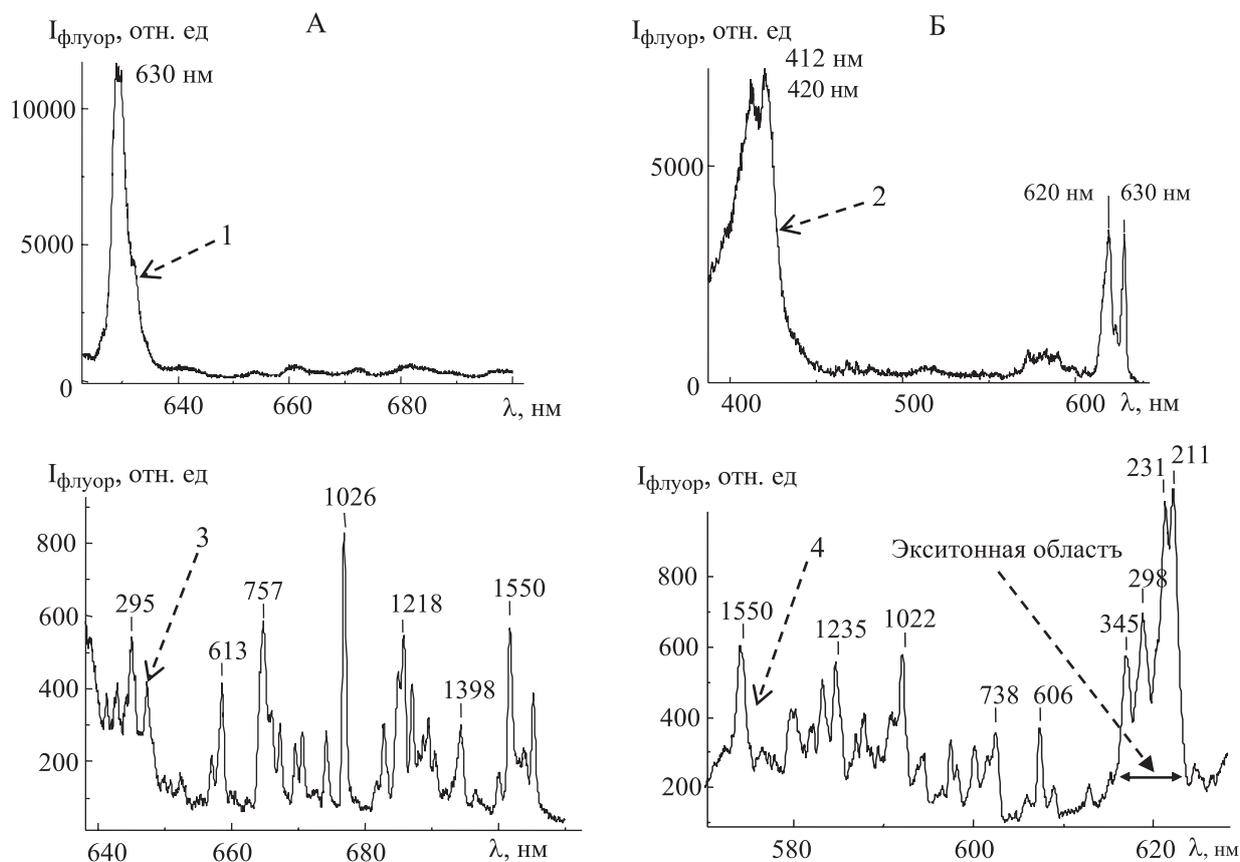
А: Спектры возбуждения флуоресценции при 4,2 К в области  $Q(0,0)$ -полосы поглощения при разных условиях регистрации (1 – широкополосный отрезающий светофильтр ( $\lambda_{\text{пропуск}} > 650 \text{ нм}$ ), 2 – монохроматор с  $\Delta\lambda_{\text{рез}} = 1,1 \text{ нм}$ , 3 – монохроматор с  $\Delta\lambda_{\text{рез}} = 0,23 \text{ нм}$ ). Б: Зависимость эффективности и полуширины выжигаемого провала от длины волны возбуждения (указана в нм)

сольвата (рис. 9В). Соответственно, в условиях неоднородного уширения необратимый ПЭ от D на А при отсутствии корреляции между 0-0 переходами в D-A парах приводит к тушению свечения D и сенсбилизации свечения А, что и проявляется в эффектах 1, 2. Такой ПЭ, приводящий к сокращению времени жизни флуоресценции  $\tau_S^D$  «синего» сольвата является основной причиной снижения эффективности ВСП и роста полуширины выжигаемого провала  $\delta_{пр}$  (эффект 3). На основании полученных результатов установлено, что вероятность направленного ПЭ между идентичными макроциклами в этан-биспорфинах(OEP)<sub>2</sub> при 4,2 К составляет  $k^{экспер}=1/\tau_S^D=10^{11} \text{ с}^{-1}$  и существенно превышает значения  $k^{теор}$ , рассчитанные по интегралам перекрытия бесструктурных спектров.

В симметричном димере Zn-октаэтилхлорина (ZnOЕCh)<sub>2</sub> (см. рис. 6, структура III), как отмечалось выше, наличие расщепления Q(0,0)-полосы в поглощении ( $2\nu_{12}=280 \text{ см}^{-1}$  при 293–77 К) обусловлено экситонным взаимодействием сильных длинноволновых электронных переходов двух макроциклов, которое не изменяет величину  $\tau_S$  димера по сравнению с мономером (см. табл. 2). При 10 К

в условиях неселективного возбуждения Q(0,0)-полоса флуоресценции димера является однокомпонентной (свечение нижележащего экситонного S<sub>1</sub>-состояния), а в спектрах возбуждения флуоресценции наблюдается наличие расщепленных компонент (рис. 10).

Однако в условиях СЛВ в области длинноволновой экситонной компоненты спектр флуоресценции димера является тонкоструктурным. Кроме того, при узкополосной регистрации в полосе свечения длинноволновой экситонной компоненты ( $\lambda_{пер}=631 \text{ нм}$ ) обнаруживается необычное проявление БФЛ-структуры в спектрах возбуждения флуоресценции димера (ZnOЕCh)<sub>2</sub> в условиях СЛВ в области вибронных переходов ( $\lambda_{возб}<600 \text{ нм}$ ) и обеих экситонных электронных компонент ( $615 \text{ нм} \leq \lambda_{возб} \leq 628 \text{ нм}$ ). Такого рода эффекты не наблюдались для некогерентного ПЭ при гелиевых температурах для рассмотренных выше димеров этан-биспорфиринов (OEP)<sub>2</sub>. Наблюдаемую БФЛ-структуру в спектрах возбуждения флуоресценции димера (ZnOЕCh)<sub>2</sub> можно связать с преимущественной ролью экситонных взаимодействий (делокализованный экситон), а формирование



**Рис. 10.** Селективная лазерная спектроскопия Zn-комплексов 3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup> циклодимера с ковалентной связью через изоциклы в смеси тетрагидрофуран-толуол (3:1) при 10 К

А: Спектры флуоресценции при неселективном (1,  $\lambda_{возб}=620 \text{ нм}$ ) и селективном (2,  $\lambda_{возб}=630 \text{ нм}$ ) возбуждении.

Б: Спектры возбуждения флуоресценции при неселективной (1,  $\lambda_{рег}=660 \text{ нм}$ ) и селективной (2,  $\lambda_{возб}=631 \text{ нм}$ ) регистрации

последовательности бесфононных линий – с вкладом франк-кондоновских факторов соответствующих вибронных состояний [139].

## 2. Динамика и механизмы релаксационных процессов в самособирающихся мультипорфириновых комплексах

Стратегия направленного формирования мультипорфириновых комплексов основана на одновременном использовании как ковалентного связывания (синтез химических димеров и тримеров Zn-октаэтилпорфиринов с мезо-фенильным спейсером), так и самосборки нековалентного характера путем двухточечного координационного взаимодействия (Zn...N) димеров и тримеров с молекулами лиганда (мезо-пиридил-замещенных порфиринов и хлоринов) по принципу “замок-ключ” [101, 103, 104] (рис. 11, структуры I, II, III, IV, V). В кооперации с представителями Института физики Технического университета г. Хемнитца (Германия, группа профессора К. фон Борцисковски) методами стационарной, лазерной кинетической и селективной спектроскопии экспериментально обоснованы и теоретически проанализированы механизмы перенос-зарядовых, индуктивно-резонансных,

обменных, экситонных и электрон-фононных взаимодействий, играющих принципиальную роль в таких наноансамблях при вариации их морфологии, параметров взаимодействующих субъединиц, а также физико-химических свойств окружающей среды [6, 7, 99, 101, 103-106, 112]. В этом разделе кратко рассмотрим часть результатов этих исследований, которые представляют интерес для анализа механизмов и моделирования первичных стадий запасаения и преобразования энергии световых квантов в химическую энергию разделенных зарядов, протекающих с участием хлорофилла *in vivo*.

**Триады порфиринов.** Как видно из рис. 11, структуры триад I и II одинаковы, однако в качестве экстра-лиганда в триаде присутствует дипиридил-дифенил-порфирин ( $H_2P$ ), тогда как в триаде III – его аналог с пентафторированными фенильными кольцами ( $H_2PF$ ). В основном  $S_0$  состоянии взаимодействие между компонентами в триадах I и II мало и их спектры поглощения сохраняют свою индивидуальность. Известно, что порфирин  $H_2PF$  является сильным акцептором электрона, тогда как его спектрально-флуоресцентные параметры и энергия  $S_1$  и  $T_1$  состояний практически не изменяются по сравнению с  $H_2P$  [108, 110, 111]. Поэтому при фотовозбуждении динамика

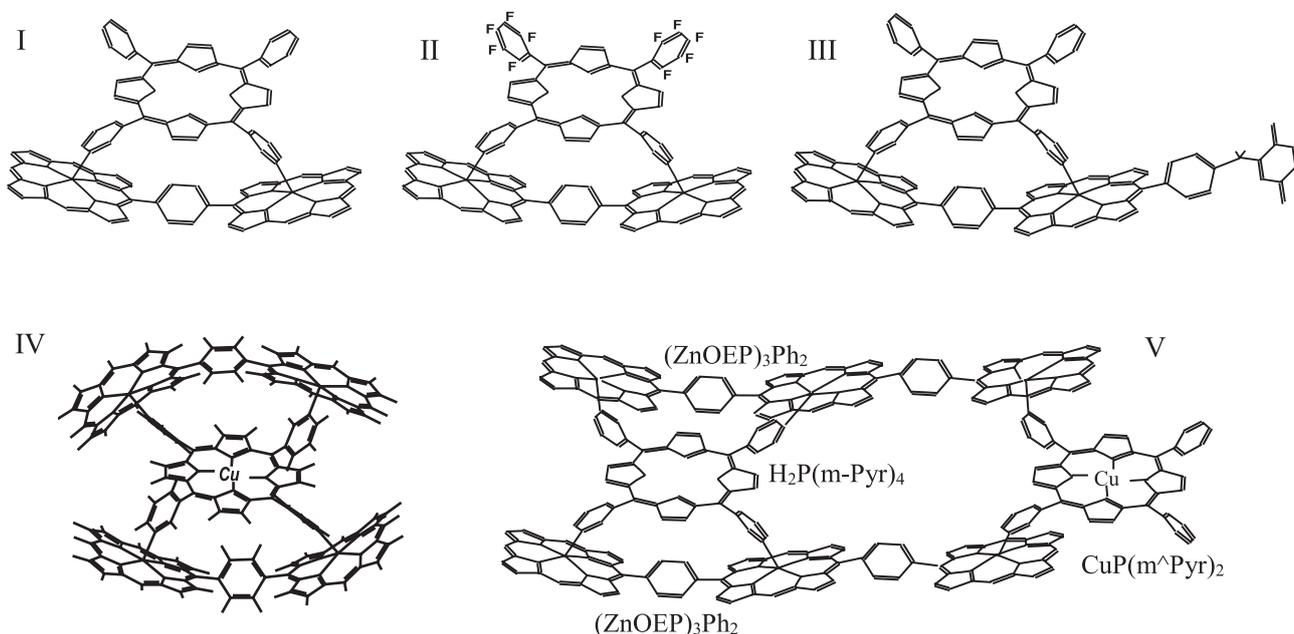


Рис. 11. Оптимизированные (HyperChem, release 4.0, полуэмпирический метод PM3) структуры самособирающихся мультипорфириновых комплексов на основе химических димеров  $(ZnOEP)_2Ph$  или тримеров  $(ZnOEP)_3Ph_2$  и пиридил-замещенных тетрапиррольных экстра-лигандов:

I – триада  $(ZnOEP)_2 \otimes H_2P(m^{\wedge}Pyr)_2$ ; II – триада с фторированным экстра-лигандом  $(ZnOEP)_2 \otimes H_2P(m^{\wedge}Pyr)_2(5F-Ph)_2$ ; III – триада с ковалентно-связанным акцептором электрона (Q)  $(ZnOEP)_2Ph-Q \otimes H_2P(m^{\wedge}Pyr)_2$ ; IV – пентада на основе димера и медного комплекса экстра-лиганда  $2(ZnOEP)_2Ph \otimes CuP(m-Pyr)_4$ ; V – октада на основе тримера  $(ZnOEP)_3Ph_2$  и двух экстра-лигандов.  $\beta$ -этильные заместители в димере  $(ZnOEP)_2Ph$  и тримере  $(ZnOEP)_3Ph_2$  не указаны. Символ  $\otimes$  показывает, какие субъединицы включены в состав комплексов

и механизм релаксационных процессов в триаде **I** принципиально различаются по сравнению с триадой **II** [108].

При формировании обеих триад **I** и **II** наблюдается сильное уменьшение интенсивности флуоресценции димера, которое сопровождается существенным сокращением времени жизни его  $S_1$  состояния (с  $\tau_0=1.25$  нс до  $\tau\sim 0.7\div 1.7$  пс). Мы показали, что при 293 К тушение возбужденных  $S_1$  состояний димера в составе триады **I** обусловлено двумя конкурирующими процессами: S-S переносом энергии (ПЭ) ферстеровского типа  $\text{димер}^* \rightarrow \text{H}_2\text{P}$  ( $R_{\text{ДА}}=0.88$  нм,  $R_0^{\text{теор}}=19.4$  Å,  $k_{\text{ПЭ}}^{\text{теор}}=1\cdot 10^{11}$  с $^{-1}$ ) и фотоиндуцированным переносом электрона (ФПЭЛ)  $\text{димер} \rightarrow \text{H}_2\text{P}$ , вклад которых зависит от полярности растворителя. В спектрах флуоресценции триады **I** доминирующим является свечение лиганда  $\text{H}_2\text{P}$ , время жизни которого, однако, сокращено с 9.3 до 7.7 нс в толуоле и становится еще короче при добавлении полярного ацетона. Этот эффект связан с фотоиндуцированным переносом «дырки» с возбужденного лиганда на димер, динамика которого описывается методом редуцированной матрицы плотности [7, 109] в рамках модели Маркуса [140, 141].

В то же время в толуоле при 295 К флуоресценция фторированного экстра-лиганда  $\text{H}_2\text{PF}$  в составе триады **II** потушена на  $\geq 2$  порядка, свечение димера также сильно потушено, однако перенос энергии  $\text{димер}^* \rightarrow \text{H}_2\text{PF}$  экспериментально не обнаруживается. Данные фемтосекундной транзентной спектроскопии для триады **II** (рис. 12А) показывают, что убыль поглощения нейтрального экстра-лиганда  $\text{H}_2\text{PF}$ , происходящая за время

$\tau_1=700\pm 100$  фс, сопровождается появлением в этом же диапазоне времен ( $\tau_2=700\pm 100$  фс) поглощения ион-радикальных форм димера  $\text{димер}^+$  и фторированного экстра-лиганда  $\text{H}_2\text{PF}^-$ . Эти результаты однозначно свидетельствуют о том, что в триаде **TF** причиной тушения синглетных локально-возбужденных  $S_1$ -состояний как димера, так и  $\text{H}_2\text{PF}$  является процесс ФПЭЛ, приводящий к образованию ион-радикальных форм и формированию состояния с переносом заряда ПЗ:  $[\text{димер}^+ \dots \text{H}_2\text{PF}^-]$ . В случае триады **I** (рис. 12Б) в толуоле при 295 К также реализуется ФПЭЛ  $\text{димер} \rightarrow \text{H}_2\text{P}$ , однако за более длинные времена ( $\tau_1=1\div 3$  пс и  $\tau_2=25$  пс).

Процессы ФПЭЛ в триадах **I** и **II** можно описать в рамках полуклассической теории Маркуса, развитой для неадиабатических реакций переноса электрона [140, 141]:

$$k_{\text{ФПЭЛ}} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \frac{(H_{12})^2}{(4\pi\lambda k_{\text{B}}T)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (7)$$

$$\Delta G^* = \frac{(\Delta G_0 + \lambda)^2}{4\lambda},$$

$$\Delta G_0 = E(\text{ПЗ}) - E(S_1^{\text{D}}) = e(E_{\text{D}}^{\text{ox}} - E_{\text{A}}^{\text{red}}) + \Delta G_{\text{S}} - E(S_1^{\text{D}}),$$

где  $k_{\text{ФПЭЛ}}$  – вероятность эндотермического переноса электрона в “нормальной” области;  $H_{12}$  – матричный элемент электронного взаимодействия;  $\Delta G^*$  – активационный барьер,  $\Delta G_0$  – свободная энергия Гиббса,  $\lambda=(\lambda_{\text{вн}} + \lambda_{\text{раств}})=0.42$  эВ – полная энергия реорганизации,  $E_{\text{D}}^{\text{ox}}$  – одноэлектронный потенциал окисления D,  $E_{\text{A}}^{\text{red}}$  – потенциал восстановления A,  $E(\text{ПЗ})$  – энергия состояния с пере-

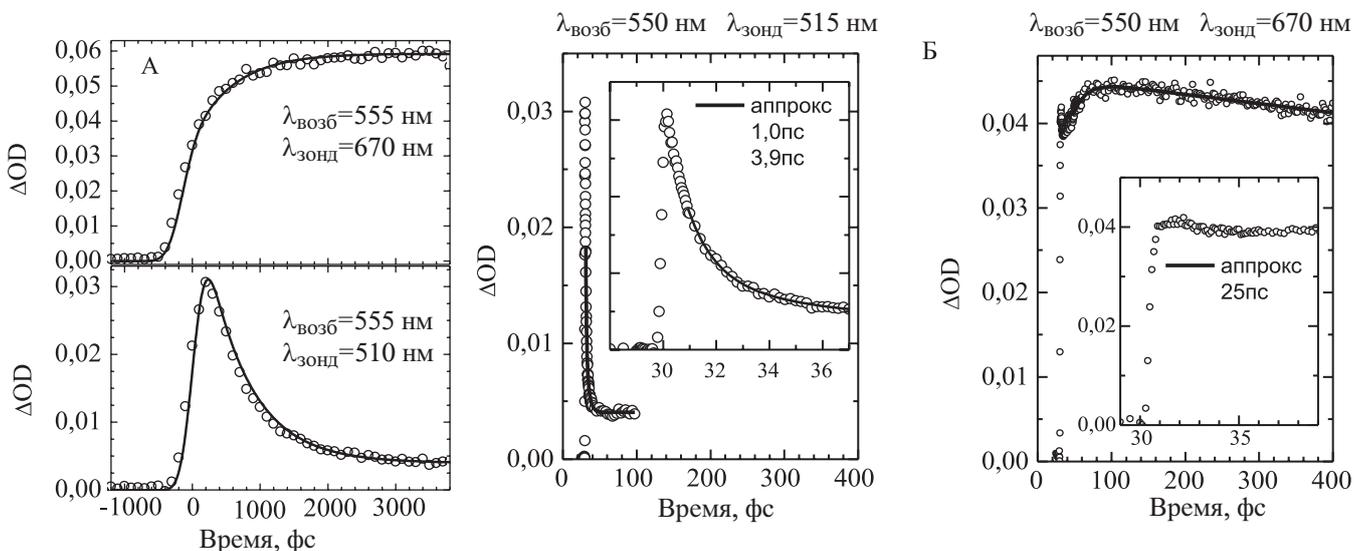
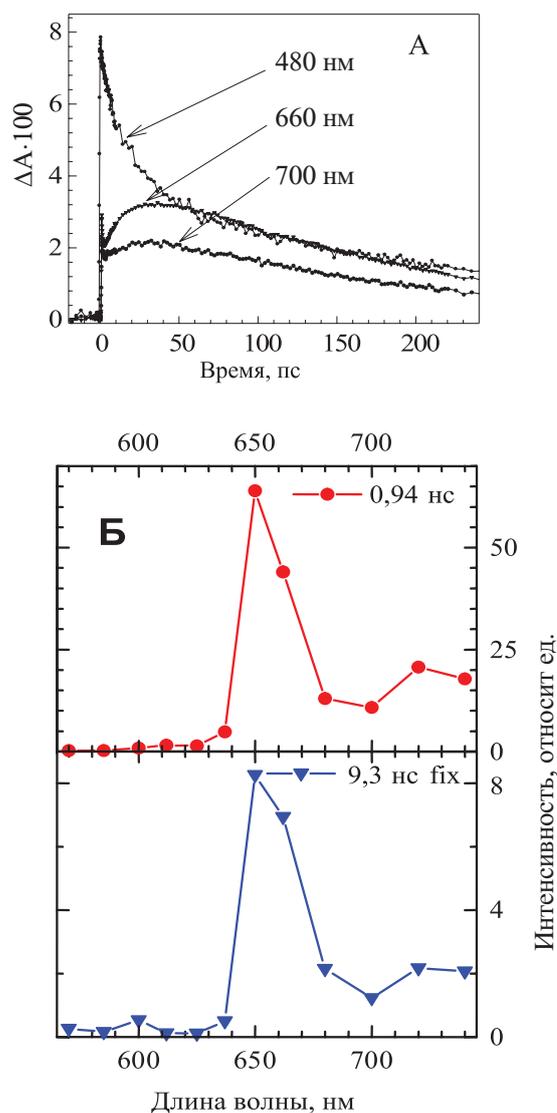


Рис. 12. Кинетики затухания наведенного поглощения ( $\lambda_{\text{возб}}=555$  нм) при двух длинах волн зондирования для триады **I** с порфириновым экстра-лигандом  $(\text{ZnOEP})_2 \otimes \text{H}_2\text{P}(\text{m}^{\wedge}\text{Pyr})_2$  (А) и триады **II** с фторированным экстра-лигандом  $(\text{ZnOEP})_2 \otimes \text{H}_2\text{P}(\text{m}^{\wedge}\text{Pyr})_2(\text{SF-Ph})_2$  (Б) в толуоле при 295 К

носом заряда. Выполненные нами расчеты [108, 110] показали, что в триаде II ПЗ состояние лежит ниже локально-возбужденных  $S_1$  состояний димера и фторированного лиганда  $H_2PF$ , а величина активационного барьера  $\Delta G^*$  оказывается существенно меньше по сравнению с таковой для триады I. В итоге, с энергетической точки зрения, в триаде II процесс ФПЭЛ оказывается более эффективным по сравнению с триадой I. Отметим еще одну редкую особенность процессов ФПЭЛ в триаде II: перенос электрона остается очень эффективным даже при понижении температуры до 120 К. Такая же редкая ситуация безбарьерного ФПЭЛ известна для реакционных центров фотосинтеза *in vivo* [142].

**Триады порфиринов с акцепторами электрона различной природы.** Наличие в триадах порфиринов дополнительных акцепторов электрона (хинона Q или пиромеллитимида Pim), ковалентно связанных относительно жестким фенил-содержащим спейсером в мезо-положении димера (см. структуру III рис. 12), не изменяет спектры поглощения триад. Однако в этой триаде свечение и димера, и лиганда  $H_2P$  потушено значительно сильнее по сравнению с триадой I, не содержащей Q или Pim. Исследования спектров возбуждения триады III, содержащей хинон, показали, что синглет-синглетный ПЭ димер\* $\rightarrow H_2P$  полностью отсутствует, что указывает на конкурирующие процессы релаксации возбуждения в димере. Прямые фемтосекундные абсорбционные данные показывают, что для триады III наблюдается небольшой рост поглощения около 660 нм, принадлежащего катион-радикалу димер $^+$ , и соответствующее ему затухание в других спектральных диапазонах (рис. 13А) [7, 108, 110]. Характеристическое спектральное проявление полос поглощения ион-радикальных форм однозначно указывает на протекание процессов ФПЭЛ при фотовозбуждении триады. В толуоле при 293 К ФПЭЛ димер $\rightarrow Q$  в триаде III развивается за  $\sim 0.9$  пс, а обратный перенос заряда оказывается медленнее ( $t_{ПЗ}=180$  пс), что подтверждает сильные электронно-акцепторные свойства Q.

Неожиданным результатом явилась регистрация в толуоле при 293 К очень сильного сокращения времени жизни порфиринового лиганда  $H_2P$  в триаде III ( $\tau=0.94$  нс, рис. 13Б) по сравнению с  $\tau_0=7.7$  нс для этого лиганда в триаде I, не содержащей хинон. При этом обнаруженное тушение флуоресценции экстра-лиганда усиливается при увеличении полярности среды и ослабляется при понижении температуры. Этот же эффект наблюдался для экстра-лигандов другой природы (хлорин, тетрагидрохлорин) во всех триадах, содержащих Q или Pim (табл. 3). На основании анализа сово-



**Рис. 13. Спектрально-кинетические проявления динамики релаксационных процессов в триаде III ( $ZnOEP$ ) $_2$ Ph-Pim $\otimes H_2P(m^{\wedge}Pyr)_2$ (iso-PrPh) $_2$  с ковалентно-связанным акцептором электрона (пиромеллитимид, Pim) в толуоле при 293 К**

А: Кинетика наведенного поглощения ( $\lambda_{возб}=555$  нм, ( $\lambda_{рег}=515$  нм), результаты двухэкспоненциального фитирования —  $\tau_1=0.9$  пс ( $A_1=0.029$ ) и  $\tau_2=5.4$  пс ( $A_2=0.015$ ).  
Б: Амплитудное распределение времен затухания флуоресценции триады ( $\lambda_{возб}=546$  нм, коррелированный счет одиночных фотонов, анализ Global Fit)

купности спектрально-кинетических данных, полученных для триад III [108, 110], было обосновано, что необычно быстрая дезактивация  $S_1$  состояния экстра-лигандов обусловлена несколькими конкурирующими релаксационными процессами (рис. 14): дистанционным ( $R_{DA}=1.8-2.4$  нм) ФПЭЛ от лиганда на удаленный акцептор Q или Pim по механизму «суперобмена» и фотоиндуцированным переносом «дырки» от лиганда на димер с последующими процессами ФПЭЛ по механизму

Измеренные и рассчитанные параметры дистанционного переноса электрона Лиганд→Акцептор по механизму «суперобмена» в триадах с акцепторами электрона (толуол, 293 К)

Донор	«Мост»	Акцептор	$E(S_1^D)$ , эВ	$r_{DB}$ , нм	$r_{DA}$ , нм	$E_D^{ox}$ , эВ	$E_{D^+B^-A}$ , эВ	$\tau_{S_0}^D$ , нс	$\tau_S^D$ , нс	$k_{ET}/10^8, c^{-1}$
$H_2P(m-Pyr)_2-(iso-PrPh)_2$	$(ZnOEP)_2Ph$	Q	1.91	0.82	1.8.	1.10	3.08	6.2	0.94	9.0
$H_2Chl(m-Pyr)_2$	$(ZnOEP)_2Ph$	Q	1.89	0.82	1.8.	1.07	3.05	6.6	1.24	6.5
$H_2THP(m-Pyr)_2$	$(ZnOEP)_2Ph$	Q	1.66	0.82	1.8.	1.09	3.07	4.3	1.04	7.3
$H_2P(m^{\wedge}Pyr)_2-(iso-PrPh)_2$	$(ZnOEP)_2Ph$	Q	1.91	0.91	2.08	1.10	3.08	7.7	0.95	9.2
$H_2P(m^{\wedge}Pyr)_2-(iso-PrPh)_2$	$(ZnOEP)_2Ph$	Pim	1.91	0.91	2.42	1.10	3.08	7.7	2.67	2.5

когерентного «суперобмена» на низколежащие ПЗ-состояния.

Общая структура III триады приведена на рис. 12.  $E(S_1^D)$  – энергия локально возбужденных  $S_1$  состояний экстра-лиганда.  $r_{DB}$  и  $r_{DA}$  межцентровые расстояния донор-«мост» и донор-акцептор.  $E_D^{ox}$  – потенциалы окисления экстра-лиганда.  $E_{D^+B^-A}$  энергия виртуального состояния  $|D^+B^-A\rangle$  «моста», т.е. димера  $(ZnOEP)_2Ph$  (см. Рис. 14).

$\tau_{S_0}^D$  – времена жизни флуоресценции экстра-лиганда в триаде типа III, не содержащей акцептор электрона.  $\tau_S^D$  – времена жизни флуоресценции экстра-лиганда в триаде III, содержащей акцептор электрона.  $k_{ET}=(\tau_S^D)^{-1}-(\tau_{S_0}^D)^{-1}$  – рассчитанная вероятность дальнего действующего переноса электрона по механизму «суперобмена».

Как известно, дистанционный перенос электрона механизму «суперобмена» происходит

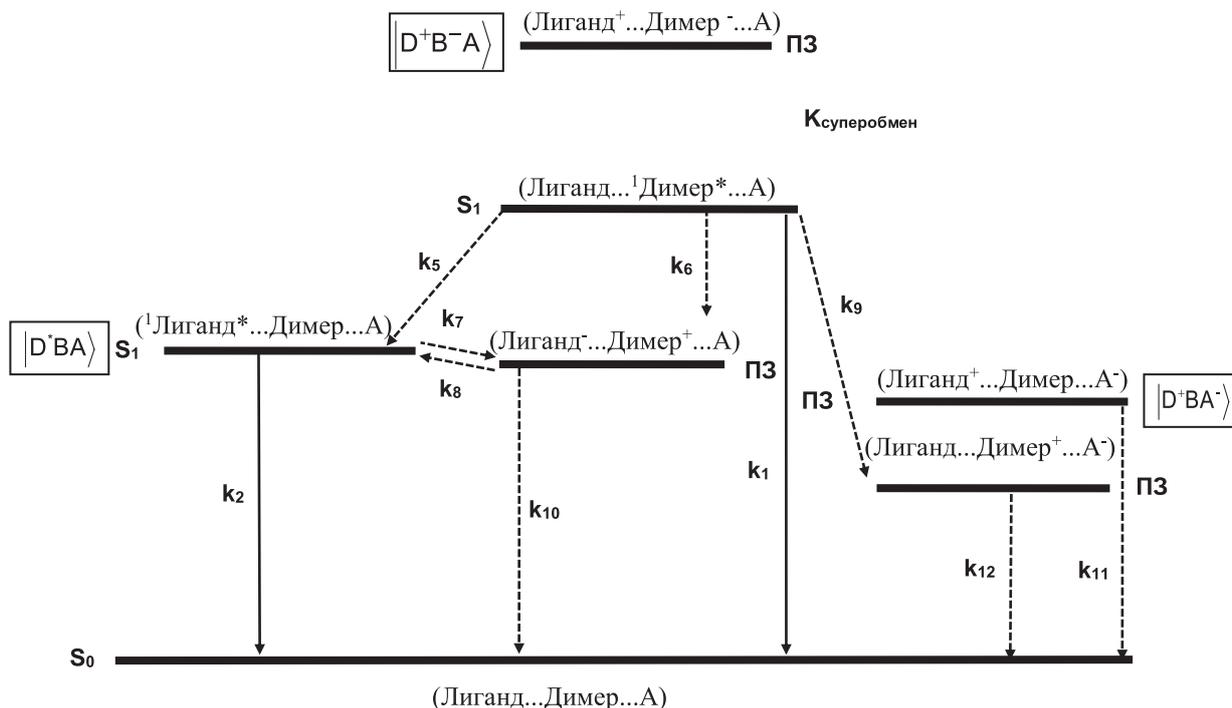


Рис. 14. Схема энергетических состояний триады III  $(ZnOEP)_2Ph-Pim \otimes H_2P(m^{\wedge}Pyr)_2-(iso-PrPh)_2$  с ковалентно-связанным акцептором электрона (пиромеллитимид, Pim) в толуоле при 293 К

Вероятности соответствующих релаксационных процессов указаны стрелками:  $k_1$  – флуоресценция и безызлучательная дезактивация димера;  $k_2$  – флуоресценция и безызлучательная дезактивация экстра-лиганда;  $k_5$  – безызлучательный S-S перенос энергии  $^1Димер^* \rightarrow Лиганд$ ;  $k_6$  – фотоиндуцированный перенос электрона  $(Лиганд...^1Димер^*...A) \rightarrow (Лиганд...^1Димер^+...A)$ ;  $k_7$  – фотоиндуцированный перенос «дырки»  $(^1Лиганд^*...Димер...A) \rightarrow (Лиганд...^1Димер^+...A)$ ;  $k_8$  – термически активированная рекомбинация зарядов с формированием локально-возбужденного  $S_1$  состояния экстра-лиганда;  $k_9$  – фотоиндуцированный перенос электрона на пиромеллитимид  $(Лиганд...^1Димер^*...A) \rightarrow (Лиганд...Димер^+...A)$ ;  $k_{10}$ ,  $k_{11}$ ,  $k_{12}$  – рекомбинация зарядов из различных ПЗ-состояний с последующим формированием основного  $S_0$  состояния триады;  $k_{суперобмен}$  – дистанционный перенос электрона через «мост» (димер) по механизму суперобмена  $(^1Лиганд^*...Димер...A) \rightarrow (Лиганд...Димер...A^+)$ .

вследствие квантово-механического смешивания трех или большего числа возбужденных состояний системы [38]. В случае рассматриваемой нами триады III это означает (см. энергетическую схему рис. 14), что донор электрона (лиганд) может обмениваться зарядом с удаленным не контактирующим акцептором (Q или Pim) через так называемый «мост» (димер), т.е. высоко лежащее и не заселяемое прямо виртуальное состояние  $|D^+B^-A\rangle$  усиливает перенос электрона с состояния донора  $|D^*BA\rangle$  на ПЗ-состояние ион-радикальной пары  $|D^+BA^-\rangle$ . В рамках модели «суперобмена» скорость разделения зарядов  $k_{\text{суперобмен}} \sim (V_{12} \cdot V_{23} / \delta E)$ , где  $V_{12}$  и  $V_{23}$  матричные элементы электронного взаимодействия соответствующих состояний,  $\delta E$  – энергетическая разность виртуального и ПЗ-состояний.

Следует отметить, что в рассмотренных в этом разделе триадах порфиринов с ковалентно связанным хиноном последовательные стадии фотоиндуцированного переноса электрона «димер → лиганд → хинон» полностью соответствуют последовательности электронного транспорта в фотосинтетических реакционных центрах *in vivo*. Не исключено, что в некоторых мутантах растительных объектов фотоиндуцированный перенос электрона может реализоваться также по механизму когерентного «суперобмена».

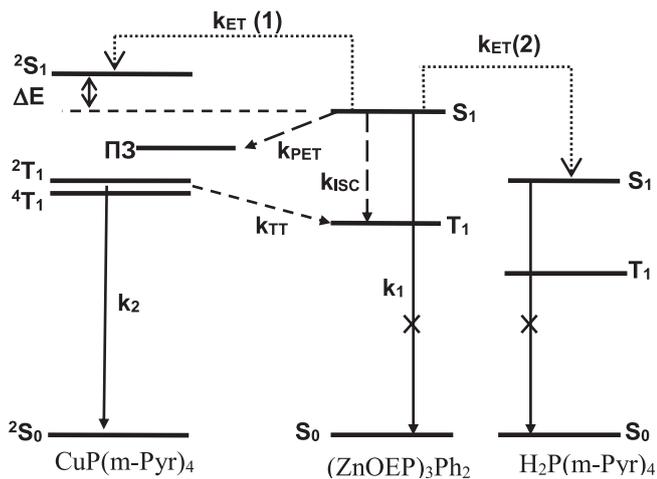
**Пентады и октады порфиринов.** На базе синтезированных ковалентно-связанных димеров Zn-октаэтилпорфирина нами были оптимизированы условия, при которых реализуется самосборка пентад порфиринов, в которых два димера связаны двухточечной координацией с порфириновым экстра-лигандом (структура IV, рис. 12). Кроме того, синтез тримеров Zn-октаэтилпорфирина, ковалентно-связанных фенильными спейсерами, дал возможность создать и исследовать самособирающиеся октады порфиринов, содержащие два тримера, координационно связанные двумя порфириновыми лигандами с различающимися спектральными и редокс-свойствами (структура V, рис. 12). На основе стационарных и лазерных кинетических спектроскопических методик в сочетании с теоретическими расчетами обосновано [7, 82, 99, 111], что в таких мультикомпонентных комплексах имеет место конкуренция между синглет-синглетным переносом энергии (димер\*, тример\* → лиганды) и процессами ФПЭЛ. Отметим, что наиболее эффективный ФПЭЛ (происходящий в фемтосекундном диапазоне времен на расстояниях  $R_{DA} = 0.82 \pm 0.88$  нм и свободной энергии Гиббса  $\Delta G^0 \approx -0.25$  эВ) характерен для пентад и октад, содержащих порфириновые экстра-лиганды  $H_2PF$  с пентафторированными фенильными кольцами. Эффективность процессов ПЭ и ФПЭЛ, опреде-

ляющих направление и скорость безызлучательной релаксации энергии электронного возбуждения в самособирающихся мультипорфириновых наноансамблях, можно управлять, изменяя свойства взаимодействующих хромофоров, места их связывания в ансамбле, а также варьируя полярность и температуру среды. Мы показали также [99, 111], что дистанционные обменные d-π эффекты (рассмотренные выше для смешанных димеров этан-биспорфиринов) реализуются и в самособирающихся пентадах и октадах порфиринов.

В качестве примера кратко рассмотрим пути и механизмы релаксационных процессов в октаде (структура V, рис. 12). При 293 К в толуоле формирование октады, как правило, проводилось в две стадии. На первом промежуточном этапе титрованием получался комплекс  $2(ZnOEP)_3Ph_2 \otimes H_2P(m-Pyr)_4$ , не содержащий Cu-порфирина. Как и в случае триад, флуоресценция тримера  $(ZnOEP)_3Ph_2$  в комплексе оказывается сильно потушенной за счет двух конкурирующих процессов (см. энергетическую схему на рис. 15): S-S переноса тример →  $H_2P(m-Pyr)_4$  и переноса заряда ( ${}^1$ тример\*...лиганд) → (тример<sup>+</sup>...лиганд). Флуоресценция экстра-лиганда  $H_2P(m-Pyr)_4$  также заметно потушена в результате двух процессов переноса заряда и формирования нижележащих ПЗ-состояний: ( ${}^1$ тример\*...лиганд) → (тример<sup>+</sup>...лиганд) и (тример...<sup>1</sup>лиганд\*) → (тример<sup>+</sup>...лиганд-) [82, 109, 110, 113]. На втором этапе путем добавления в раствор второго лиганда  $CuP(m-Pyr)_2$  происходит самосборка октады  $H_2P(m-Pyr)_4 \otimes 2(ZnOEP)_3Ph_2 \otimes CuP(m^{\wedge}Pyr)_2$ .

Отметим, что присутствие второго нелюминесцирующего лиганда  $CuP(m^{\wedge}Pyr)_2$  в комплексе  $H_2P(m-Pyr)_4 \otimes 2(ZnOEP)_3Ph_2 \otimes CuP(m^{\wedge}Pyr)_2$  проявляется в дальнейшем тушении флуоресценции как тримера  $(ZnOEP)_3Ph_2$ , так и порфиринового лиганда  $H_2P(m-Pyr)_4$ , что является общим эффектом, наблюдаемым для таких комплексов различной морфологии и состава [6, 7, 99, 111]. Это дополнительное тушение, которое оказывается существенным и при низких температурах ( $T \leq 100$  К) в жестких матрицах, является следствием дистанционных обменных d-π эффектов. Действительно, как видно из энергетической схемы рис. 15, в октаде  $H_2P(m-Pyr)_4 \otimes 2(ZnOEP)_3Ph_2 \otimes CuP(m^{\wedge}Pyr)_2$  фотоиндуцированный перенос электрона  $H_2P(m-Pyr)_4 \rightarrow CuP(m^{\wedge}Pyr)_2$  не возможен по термодинамическим причинам (свободная энергия Гиббса  $\Delta G^0 > 0$ ). Кроме того, термически индуцированный диполь-дипольный перенос энергии  $H_2P(m-Pyr)_4 \rightarrow CuP(m^{\wedge}Pyr)_2$  маловероятен по энергетическим соображениям, т.к.  $\Delta E = E_{2s1}(CuP) - E_{s1}(H_2P) \approx 1950$  см<sup>-1</sup> при 293 К. Следовательно, единственной причиной, приводящей к тушению флуоресценции

тримера  $(\text{ZnOEP})_3\text{Ph}_2$  и порфиринового лиганда  $\text{H}_2\text{P}(\text{m-Pyr})_4$  в октаде, является усиление вероятности безызлучательной интеркомбинационной конверсии  $S_1 \rightsquigarrow T_1$ , вызванное смешиванием состояний различной мультиплетности в этих компонентах октады за счет возмущающего дистанционного действия неспаренного d-электрона центрального иона  $\text{Cu}(\text{II})$  в лиганде  $\text{CuP}(\text{m}^{\wedge}\text{Pyr})_2$  при слабом перекрывании  $\pi$ -сопряженных макроциклов, входящих в состав рассматриваемого мультипорфиринового комплекса.



**Рис. 15. Схема электронных состояний и релаксационных процессов в октаде  $\text{V}(\text{ZnOEP})_3\text{Ph}_2 \otimes \text{H}_2\text{P}(\text{m-Pyr})_4 \otimes \text{CuP}(\text{m-Pyr})_4$ .**

Вероятности соответствующих релаксационных процессов указаны стрелками:  $k_f$  – флуоресценция и безызлучательная дезактивация тримера или экстралиганда;  $k_{ISC}$  – интеркомбинационная конверсия  $S_1 \rightsquigarrow T_1$ ;  $k_2$  – радиационная и безызлучательная дезактивация возбужденных триплетных состояний лиганда  $\text{CuP}(\text{m-Pyr})_4$ ;  $k_{ET}$  – термически активированный безызлучательный  $S-S$  перенос энергии Тример  $\rightarrow$  Лиганд;  $k_{TT}$  – безызлучательный обменно-резонансный  $T-T$  перенос энергии  $\text{CuP}(\text{m-Pyr})_4 \rightarrow$  Тример;  $k_{PET}$  – фотоиндуцированный перенос электрона с формированием ион-радикальной пары [Тример $^+$ ... $\text{CuP}^-$ ];  $\Delta E$  – энергетическая разность между синглетными возбужденными состояниями соответствующих компонент октады.

### Релаксационные процессы в полимерных упорядоченных агрегатах фотосинтетических пигментов

Склонность хлорофилла и его производных к образованию ассоциатов различного типа обусловлена тем, что эти соединения имеют необычную комбинацию электроно-донорных и электроно-акцепторных свойств, связанных с наличием неподеленной электронной пары в кето-груп-

пе в положении С-9 и в эфирной  $\text{C}=\text{O}$  группе в положении С-10, а также с координационной насыщенностью центрального иона  $\text{Mg}$  [143]. Ассоциаты сложных молекул занимают промежуточное положение между растворами и молекулярными кристаллами, и их исследование расширяет имеющиеся знания о влиянии специфических взаимодействий на спектрально-люминесцентные и энергетические параметры молекул, образующих совместные комплексы. Ассоциаты Хл «а» и его аналогов, формирующиеся спонтанно в различных растворителях, пленках и монослоях, содержат смесь различных по составу и свойствам форм и, как правило, являются нефлуоресцирующими или слабо флуоресцирующими [16,49, 67, 143-148]. Это создает определенные экспериментальные трудности в исследовании механизмов дезактивации синглетных и триплетных возбужденных состояний, а также взаимосвязи структуры и энергетики ассоциированных форм пигментов. В работах минской школы показано [49, 67, 147, 148], что в сухом петролейном эфире для ассоциатов Хл «а» и Бхл «а» квантовый выход флуоресценции близок к нулю, квантовый выход образования триплетов составляет  $\sim 0.1 \div 0.3$ , а квантовый выход внутренней конверсии равен  $\sim 0.7 \div 0.9$ . В этих ассоциатах при межцентровых расстояниях  $R \sim 0.5$  нм возрастание вероятности интеркомбинационных переходов  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  связывается с усилением донорно-акцепторных взаимодействий, а рост вероятности безызлучательной внутренней конверсии  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  обусловлен несколькими причинами: появлением новых колебательных степеней свободы, вызывающих безызлучательную дезактивацию  $S_1$  состояния, общим понижением энергии состояния  $S_1$ , обратимый перенос электрона в ассоциате. Квантово-механические расчеты в рамках экситонной модели в сочетании с методами молекулярной механики позволяют достоверно описать структурные и спектральные свойства некоторых агрегатов Хл «а» и бактериохлорофилла «а» (Бхл «а») [149, 150], однако механизмы безызлучательных релаксационных процессов выяснены не в полном объеме.

Мы показали в совместных исследованиях с представителями химического факультета университета г. Ювяскиля (Финляндия, группа профессора Й. Корппи-Томмола), что в бинарных смесях растворителей (вода-диоксан 4:1 и 3-метилпентан-диоксан  $10^4:1$ ) при комнатной температуре и концентрациях  $C \sim (1 \div 2.5) \cdot 10^{-5}$  М и удается получать спектрально чистые ассоциаты пигментов (Хл «а», Пхл «а», Бхл «а»), присутствующие в растворах в виде одной формы и обладающие флуоресцентной способностью [151-154].

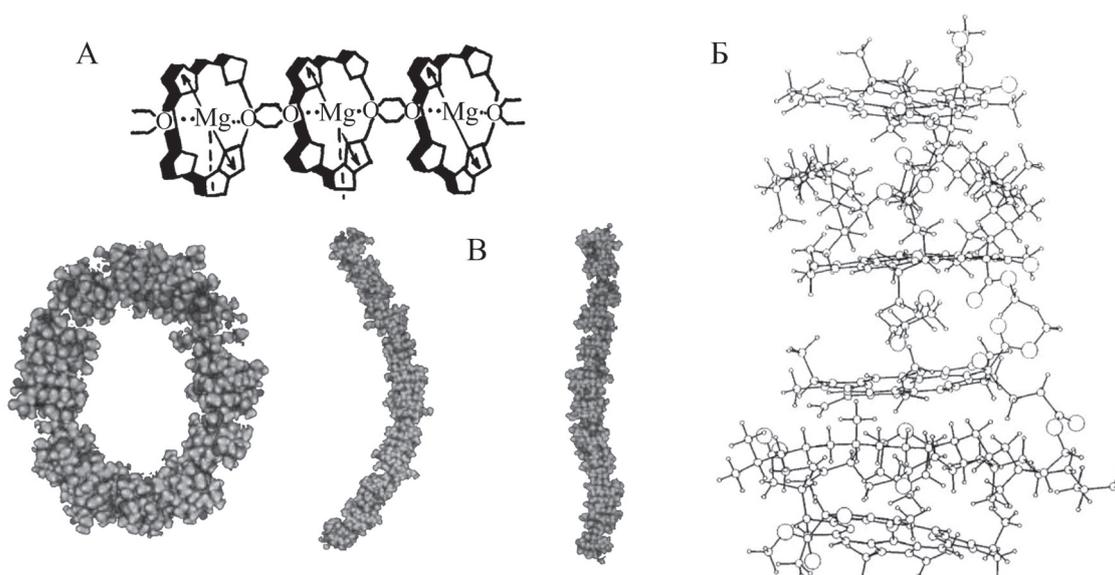
Определяющим фактором в формировании этих агрегатов в бинарных растворах является взаимодействие координационно ненасыщенного центрального иона металла в тетрапиррольном макроцикле и молекулы диоксана как бифункционального лиганда, выполняющего роль спейсера в агрегированных структурах. В данных условиях обнаружена способность пигментов к образованию смешанных агрегатов с варьируемым соотношением компонент, имеющих различные спектральные и энергетические параметры, что позволило исследовать закономерности переноса энергии в таких системах [155-157], а также исследовать их структурную динамику при мощном пикосекундном возбуждении [158, 159]. Кроме того, использование 3-метилпентана позволило впервые провести исследования свойств и энергетики ассоциатов при 77 К в жестких прозрачных матрицах [160, 149, 150, 99]. Рассмотрим кратко основные результаты этого цикла работ.

На основании результатов экспериментальных исследований (высокая поляризация флуоресценция,  $\psi$ -эффекты в спектрах кругового дихроизма, перенос энергии в смешанных ассоциатах) и теоретических расчетов (методы квантовой механики и молекулярной динамики) обосновано, что в бинарных смесях растворителей Хл «а», Пхл «а» и Бхл «а» образуют упорядоченные полимерные агрегаты на основе димерной элементарной ячейки с параллельным расположением дипольных моментов переходов (рис. 16). Такие агрегаты характеризу-

ются межцентровым расстоянием  $R_{Mg...Mg} = 0.65 - 0.75$  нм, энергией связи  $E_{cb} = 59.9 \div 112.8$  кДж/моль, могут содержать до  $\sim 300$  мономеров и достигать размеров до нескольких сотен нм. Расчеты показывают, что при  $n > 26$  линейный агрегат преобразуется в кольцевую структуру, которая хорошо моделирует структуру светособирающей антенны LH2 850 *Rh. Acidophila*, в которой, однако, межцентровые расстояния больше и составляют  $R_{Mg...Mg} = 0.89 - 0.96$  нм [22, 23, 27].

По сравнению с соответствующими мономерами для агрегатов такого типа характерны следующие спектральные и энергетические характеристики (рис. 17А, Б):

- 1) значительный батохромный сдвиг электронных спектров на 20-26 нм;
- 2) сильное уменьшение квантовых выходов флуоресценции (на 1-2 порядка);
- 3) существенное сокращение времени жизни возбужденных синглетных состояний и неэкспоненциальность затухания ( $\tau_1 = 110$  пс,  $\tau_2 = 5.4$  нс) и его независимость от температуры;
- 4) триплетные возбужденные состояния агрегатов не регистрируются;
- 5) оптическая активность возрастает более чем на два порядка, в спектрах кругового дихроизма в области Q-полос поглощения наблюдается расщепление на компоненты противоположных знаков с проявлением эффектов  $\psi$ -типа;
- 6) даже в маловязких растворителях при 293 К степень поляризации флуоресценции в области



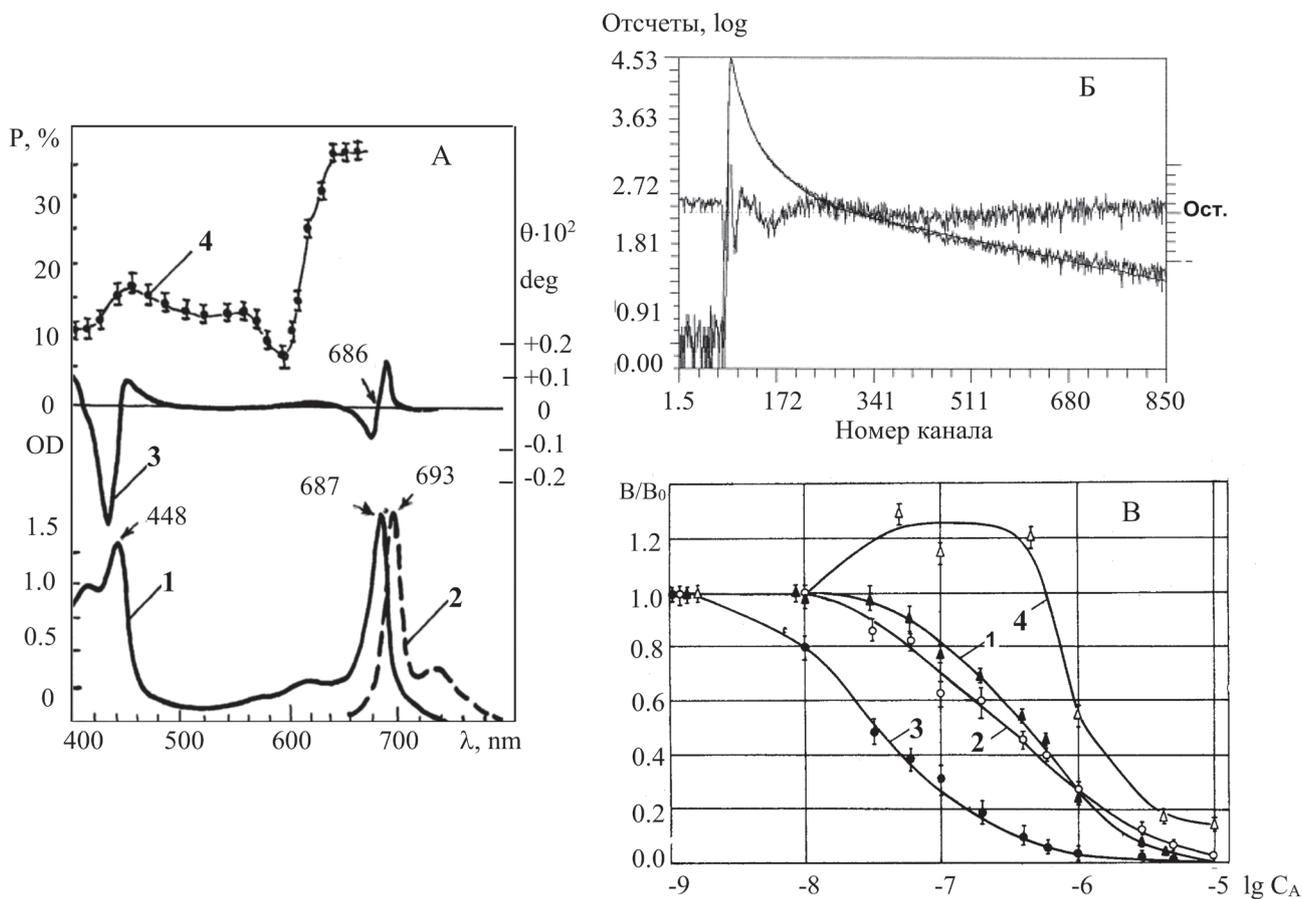
**Рис. 16. Структура полимерных упорядоченных агрегатов хлорофилла «а» с участием молекул диоксана**

А – эмпирическая модель на основании экспериментальных исследований. [152-154]. Б – Оптимизированная структура двух повторяющихся тетрамеров Хл «а». В – Минимизированные по энергии структуры агрегатов (Хл «а»-диоксан)<sub>24</sub>. При  $n > 26$  линейный агрегат преобразуется в кольцевую структуру, являясь моделью структуры светособирающей антенны. Оптимизация методами молекулярной механики (CHARMm force field, Newton Raphson [149-150])

Q-полос поглощения не равна нулю, а достигает предельных значений, причем структура поляризационного спектра сохраняется при переходе к 77 К [151, 152, 160].

Анализ полученных результатов показывает, что вероятность флуоресценции в расчете на одну молекулу пигмента в агрегате практически не меняется, тогда как вероятность безызлучательной внутренней конверсии  $S_1 \sim S_0$  существенно возрастает. Причины возрастания внутренней конверсии могут быть такими же, как и для ассоциатов в сухих неполярных растворителях (рассмотрены выше). Кроме того, поскольку плоскости макроциклов и дипольные моменты переходов практически параллельны, в этом случае возрастает роль резонансных эффектов, усиливающих перекрытие потенциальных гиперповерхностей основного и возбужденного состояний агрегата, а также способствуют перемешиванию состояний раз-

личной мультиплетности из-за экситонного расщепления уровней мономеров при ассоциации. В этой связи следует отметить, что в нативной светособирающей антенне LH2 850, для которой межцентровые расстояния ( $R_{Mg...Mg} = 0.89-0.96$  нм [22, 23]) существенно больше, чем в рассматриваемых агрегатах ( $R_{Mg...Mg} = 0.65-0.75$  нм), процессы безызлучательной дезактивации возбужденных синглетных состояний существенно подавлены. Как было рассмотрено выше, в химических димерах порфиринов и хлоринов при слабом перекрытии ковалентно-связанных  $\pi$ -сопряженных макроциклов и межцентровых расстояниях  $R \approx 0.55 \div 1.26$  нм возрастание вероятностей каналов безызлучательной дезактивации возбужденных синглетных состояний также не обнаруживается. Эти факты позволяют заключить, что взаимное перекрытие  $\pi$ -сопряженных макроциклов в агрегатах и расстояния между ними определяют сильное батохромное



**Рис. 17. Спектрально-люминесцентные, кинетические и энергетические характеристики полимерных агрегатов фотосинтетических пигментов в бинарных смесях растворителей**

А: Спектры поглощения (1), флуоресценции (2), кругового дихроизма (3) и поляризации флуоресценции (4,  $\lambda_{\text{pec}} = 693$  нм) агрегатов Хл «а» в смеси диоксан-вода (1:4) при 293 К. Б: Кинетика и результаты фитирования затухания флуоресценции и агрегатов Хл «а» в смеси диоксан-3-метилпентан (1:10<sup>4</sup>) при 77 К ( $\lambda_{\text{возб}} = 460$ , нм  $\lambda_{\text{pec}} = 713$  нм, время-коррелированный счет одиночных фотонов при окне регистрации 11 нс и  $\Delta t_{1/2} = 50$  пс). В: Изменение относительного квантового выхода флуоресценции Пchl «а» ( $C_0 = 10^{-5}$  M = const) в смешанных ассоциатах при возрастании относительной концентрации различных акцепторов, Хл «а» (1), PdFео «а», SiFео «а» (3) и Bchl «а» в смеси диоксан-вода (1:4) при 293 К

смещение спектров (за счет сильных экситонных взаимодействий резонансных Q-переходов) и значительное возрастание вероятностей безызлучательной конверсии.

Из спектров кругового дихроизма агрегатов следует, что энергия экситонных взаимодействий с учетом франк-кондоновского фактора составляет  $U_{12} \approx 40 \div 120 \text{ см}^{-1}$ , т.е. соответствует случаю «локализованного экситона», при котором вероятности парного переноса энергии в агрегатах оцениваются величинами  $k_{\text{ПЭ}} = 4\pi U_{12}/h \approx (1.4 \div 2.6) \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$  [57]. Это означает, что время парного прыжка возбуждения по синглетным уровням сравнимо с временами внутримолекулярной колебательной релаксации  $\tau_p \approx 0.1 \div 1 \text{ пс}$  [112, 161]. Поэтому, в соответствии с теорией Хижнякова-Техвер [162], ПЭ в упорядоченных полимерных агрегатах фотосинтетических пигментов (а также в смешанных агрегатах «Пхл-Хл», «Пхл-Бхл», «Пхл-RdФео», «Пхл-CuФео» и «Хл-Бхл» (рис. 17В) может быть отнесен к случаю некогерентной «горячей» миграции в условиях сильной электрон-фононной связи при отсутствии динамической корреляции между донором и акцептором. Выполненные нами расчеты по этой модели показывают [57, 99], что время миграции энергии по агрегату на 1–2 порядка больше времен парного «горячего» переноса и радиус некогерентной «горячей» миграции может достигать значений  $R_M \approx 20 \div 24 \text{ нм}$ . С реализацией миграции энергии в ходе колебательной релаксации в моноагрегатах и в смешанных агрегатах пигментов являются следующие экспериментальные факты: 1) независимость кинетики флуоресценции агрегатов от температуры (77–293 К); 2) перенос энергии возбуждения  $D \rightarrow A$  происходит без квантовых потерь; 3) эффективность захвата возбуждения акцептором зависит как от условий резонанса, так и от вероятности дезактивации возбуждения акцептором (рис. 17В).

Отметим, наконец, что в смешанных агрегатах этого типа обнаруживаются специфические эффекты тушения флуоресценции одной компоненты (Хл «а» или Пхл «а») за счет обменных d-π эффектов с участием иона Cu или за счет внешнего эффекта тяжелого атома Pd, находящихся в центре макроцикла второй компоненты (см. Рис. 17В) [57, 99, 156, 157]. Проявление этих эффектов, как было рассмотрено выше, характерно для смешанных химических димеров порфиринов и самособирающихся мультипорфириновых наноансамблей, они также обнаруживаются в гетерокомплексах на основе полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS и Cu-порфиринов [99, 163] и могут реализоваться в нативных комплексах [164].

### Взаимодействие возбужденных состояний мультипорфириновых наноансамблей с молекулярным кислородом в растворах

Это направление в минской группе связано с использованием метода импульсного фотолиза, разработанного Нобелевскими лауреатами Р. Норришем и Дж. Портером [165]. Пройдя стажировку в лаборатории Дж. Портера, Г.П. Гуринович был руководителем работ по созданию необходимых экспериментальных комплексов и изучению процессов взаимодействия молекул тетрапиррольных соединений с молекулярным кислородом [15, 17–19, 166]. Принципиальным моментом в этих исследованиях явилась разработка и совершенствование спектрально-кинетических методов прямой регистрации свечения синглетного кислорода [21, 167–173]. При этом минской группой впервые было выполнено исследование взаимодействия с молекулярным кислородом возбужденных состояний димеров тетрапиррольных соединений [148, 174, 175] и структурно-организованных мультипорфириновых наноансамблей [175, 176], а также изучена генерация ими синглетного кислорода.

Известно [148], что тушение  $T_1$  состояния органической молекулы (М) молекулярным кислородом ( $O_2$ ) в рамках модели столкновительного комплекса  $[M \dots O_2]$  с последующим образованием молекулы синглетного кислорода ( $^1\Delta_g$ ) протекает по механизму:

В этом случае константа скорости тушения  $k_T$  триплетного состояния кислородом, определяемая по длительности триплетного состояния молекулы  $\tau_T$  в максимуме T–T поглощения (для порфиринов и хлоринов  $\lambda_{\text{макс}}^{T-T} = 430 \text{–} 470 \text{ нм}$ ) и концентрации растворенного кислорода в данном растворителе  $[O_2]$  имеет вид:

Если учесть, что спин-статистический фактор  $g_1 = 1/9$ , то  $k_T = 1/9 k_d$ . Обычно за величину  $k_d$  принимают константу скорости тушения  $S_1$  состояния молекулярным кислородом ( $k_s$ ). В этом случае при тушении  $T_1$  состояния по механизму генерации синглетного кислорода отношение  $k_T/k_s = 1/9$ .

В результате, на основании экспериментально найденных эффективностей генерации синглетного кислорода и констант скоростей тушения  $k_T$  триплетного состояния мономеров и мультипорфириновых комплексов (димеров, триад и пентад) кислородом в жидких растворах при 293 К и их анализа с учетом структуры комплексов, положения  $T_1$  уровня макроцикла в шкале энергий (роль франк-кондоновского фактора), наличия вблизи  $T_1$  уровня состояний с переносом заряда ( $E_{\text{ПЭ}}$ ) можно сделать следующие выводы (табл. 4) [148, 174–176]:

Времена жизни и бимолекулярные константы скорости тушения молекулярным кислородом возбужденных синглетных ( $k_s$ ) и триплетных ( $k_T$ ) состояний индивидуальных мономеров порфиринов (экстра-лиганды, компоненты димеров) и в составе, димеров, триад и пентад, а также квантовые выходы генерации синглетного кислорода ( $\gamma_\Delta$ ) (метилциклогексан, тлуоле, 295 К)

Соединение	$\tau_s$ нс	$\tau_s^0$ нс	$k_s \times 10^9$ М <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$\tau_T$ нс	$k_T \times 10^9$ М <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$\gamma_\Delta$
<b>мезо-замещенные мономеры (Zn-комплексы)</b>						
ZnOEP-мезоPh	1.4	1.4	--	360	1.0	0.85
ZnOECh-мезоCH <sub>3</sub>	1.2	1.2	--	270	2.0	0.75
<b>пиридил-замещенные свободные основания порфиринов (экстра-лиганды)</b>						
H <sub>2</sub> P(m-Pyr) <sub>2</sub> (Ph) <sub>2</sub>	8.7	11.3	10.1	270	1.4	0.65
H <sub>2</sub> P(m <sup>^</sup> Pyr) <sub>2</sub> (iso-PrPh) <sub>2</sub>	8.7	11.4	10.5	260	1.5	0.68
H <sub>2</sub> P(p <sup>^</sup> Pyr) <sub>2</sub> (Ph) <sub>2</sub>	8.7	11.2	10.0	290	1.3	0.66
H <sub>2</sub> P(m-Pyr) <sub>4</sub>	8.3	10.5	9.7	290	1.3	0.60
<b>химические димеры порфиринов и хлоринов (Zn-комплексы)</b>						
(ZnOEP) <sub>2</sub> Ph	1.2	1.2	--	490	1.1	0.80
(ZnHTPP) <sub>2</sub>	1.3	1.3	--	500	1.1	0.85
Zn-3',5'-циклодимер	2.5	2.6	--	300	1.9	0.80
(ZnOECh) <sub>2</sub>	1.2	1.2	--	290	1.9	0.75
(ZnOEP) <sub>2</sub>	1.2	1.2	--	435	1.8	0.88
<b>триады</b>						
(ZnHTPP) <sub>2</sub> ⊗H <sub>2</sub> P(m-Pyr) <sub>2</sub> (Ph) <sub>2</sub>	8.3	10.0	7.9	400	0.9	0.65
(ZnHTPP) <sub>2</sub> ⊗H <sub>2</sub> P(m <sup>^</sup> Pyr) <sub>2</sub> (iso-PrPh) <sub>2</sub>	8.4	10.2	8.1	380	1.0	0.65
(ZnOEP) <sub>2</sub> Ph⊗H <sub>2</sub> P(m <sup>^</sup> Pyr) <sub>2</sub> (iso-PrPh) <sub>2</sub>	7.7	9.3	8.5	370	1.0	0.68
(ZnHTPP) <sub>2</sub> ⊗H <sub>2</sub> P(p <sup>^</sup> Pyr) <sub>2</sub> (Ph) <sub>2</sub>	8.2	10.5	10.0	330	1.2	0.68
<b>пентада</b>						
2(ZnOEP) <sub>2</sub> Ph⊗H <sub>2</sub> P(m-Pyr) <sub>4</sub>	--	--	--	680	0.5	0.64

**Примечание:**  $\tau_s$  и  $\tau_T$  – времена жизни возбужденных S<sub>1</sub> и T<sub>1</sub> состояний в присутствии молекулярного кислорода,  $\tau_s^0$  время жизни флуоресценции в дегазированном растворе.

1) В рамках совместного проекта INTAS с группами проф. А.Ф. Миронова (МИТХТ, г. Москва, Россия) и проф. Р. Боннетта (колледж королевы Марии, г. Лондон, Англия) экспериментально обосновано, что модифицированные формы хлорина *p*<sub>6</sub> и пурпурина 18, имеющие высокую растворимость, характеризуются высокими значениями квантовых выходов  $\gamma_\Delta$  генерации синглетного кислорода. Эти характеристики модифицированных форм в сочетании с интенсивной полосой поглощения в красной области спектра (660–700 нм) делают их перспективными сенсibilizаторами синглетного кислорода для целей фотодинамической терапии [166].

2) Для симметричных этан–биспорфиринов и этан–бисхлоринов (структуры I, IA, IB, II, рис. 7)

величины констант скоростей тушения возбужденных S<sub>1</sub> и T<sub>1</sub> состояний ( $k_s$  и  $k_T$ ) практически совпадают с таковыми для соответствующих мономеров и зависят только от потенциалов окисления мономеров. Для симметричных химических димеров порфиринов, связанных фенильным спейсером (структуры IV, V, рис. 7), характерно сильное уменьшение величин  $k_T$ , однако введение электроно–донорных гексильных заместителей в пара–положения мезо–фенильных колец препятствует такому уменьшению. В пиридинатных комплексах димеров (ZnOEP)<sub>2</sub> и с гибким этановым спейсером возрастание константы скорости  $k_T$  обусловлено их конформационной динамикой (переход от запертой к заторможенной конформации, см. рис. 7, структуры IA, IB).

3) Экспериментально обосновано, что в ряду химических димеров порфиринов и хлоринов Zn-циклодимер  $\rightarrow (ZnOEP)_2Ph \rightarrow (ZnOEP)_2 \rightarrow (ZnHTPP)_2 \rightarrow (ZnOEChl)_2$  с последовательным понижением энергии  $S_1$  и  $T_1$  состояний экстра-лигандирование пиридином не влияет на параметры флуоресценции, однако приводит к возрастанию вероятности безызлучательной дезактивации триплетных состояний

4) Мезо-замещенные производные и симметричные химические димеры этан-биспорфиринов являются хорошими тушителями люминесценции синглетного кислорода (эффективность тушения  $\sim$  на порядок выше, чем у исходных мономеров). В смешанных димерах этан-биспорфиринов ( $CuP+H_2P$  и  $CuP+ZnP$ ) эффективность тушения люминесценции синглетного кислорода зависит как от состава димера, так и от природы центрального иона металла. Эффективность генерации синглетного кислорода  $^1\Delta_g$  смешанными металлосодержащими димерами определяется конкуренцией двух процессов – внутрикомплексной безызлучательной дезактивацией электронного возбуждения и тушением молекулярным кислородом низших возбужденных состояний.

5) Константы скорости кислородного тушения возбужденных электронных  $S_1$  и  $T_1$  состояний мультипорфириновых комплексов (триад и пентад) зависят от их строения и состава (см. структуры I и IV рис. 12), а также от стерических препятствий, создаваемых димерами («эффекты экранирования») для контактных взаимодействий  $\pi$ -сопряженной системы свободного основания (экстра-лиганда) с молекулярным кислородом. Эффекты экранирования экстра-лигандов молекулами димеров Zn-порфиринов, уменьшающие константы скорости кислородного тушения  $k_s$  и  $k_T$ , практически не влияют на значения квантовых выходов генерации синглетного кислорода  $\gamma_\Delta$ .

Кроме того, высокие экспериментальные значения квантовых выходов генерации синглетного кислорода  $\gamma_\Delta$  служат доказательством того факта, что в жидких растворах при 293 К низшим возбужденным состоянием триад и пентад порфиринов является триплетное состояние. Следует отметить, что аналогичные эффекты, связанные с уменьшением константы скорости кислородного тушения  $k_T$  при неизменном квантовом выходе генерации синглетного кислорода  $\gamma_\Delta$  наблюдались ранее при исследовании характера и мест локализации (типы сайтов) водорастворимого катионного 5,10,15,20-тетракис(4-метилпиридил)порфирина ( $H_2TMPuP^{4+}$ ) в комплексах с ДНК [177], а также хлорина  $e_6$  с полимерным носителем поливинилпирролидоном (PVP) [173] и были объяснены за-

трудненным доступом кислорода к встроенной молекуле тетрапиррольного макроцикла.

5) Для биоконъюгатов на основе полупроводниковых нанокристаллов CdSe/ZnS с поверхностно связанными молекулами мезо-тетрапиридилпорфирина измерены квантовые выходы генерации синглетного кислорода  $\gamma_{\Delta(\text{макс})}=0.12$ . Уменьшение величин  $\gamma_\Delta$  при возрастании мощности лазерного возбуждения связывается с тушением экситонной люминесценции нанокристаллов за счет внутреннего эффекта Оже. Впервые установлена строгая количественная корреляция между эффективностями  $\Phi_{DA}^{\text{эксп}}$  переноса энергии нанокристалл  $\rightarrow$  порфирин в биоконъюгатах и величинами квантового выхода генерации синглетного кислорода  $\gamma_\Delta$ . Этот факт является экспериментальным обоснованием механизмов релаксационных процессов и генерации синглетного кислорода биоконъюгатом «нанокристалл CdSe/ZnS – порфирин» [178, 179].

Результаты этого цикла исследований следует учитывать при формировании и отборе многокомпонентных систем, обеспечивающих эффективный перенос энергии и/или электрона, а также при анализе темновых и фотоиндуцированных процессов, протекающих с участием мультипорфириновых комплексов и молекулярного кислорода в природных условиях (фотодинамическая терапия и генерация синглетного кислорода в опухолях и тканях).

## Заключение

Исследования, выполненные минской группой в области спектроскопии и биофизики хлорофилла, его ближайших аналогов и тетрапиррольных соединений различных классов, носят фундаментальный характер. Результаты по фотонике основных фотосинтетических пигментов, полученные в широком диапазоне концентраций вплоть до  $C=2 \cdot 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-1}$  М, когда средние расстояния между взаимодействующими хромофорами ( $R \approx 3 \div 1$  нм) сравнимы с таковыми, известными для природных объектов, позволили детально изучить целый комплекс релаксационных процессов с участием возбужденных состояний фотосинтетических пигментов и количественно обосновать их механизмы. Эти результаты еще раз подтверждают тот факт, что благодаря своим удивительным и разносторонним химическим, оптическим и фотохимическим свойствам именно хлорофилл был выбран Природой в качестве ключевого звена, определившего возникновение и возможность жизни на Земле.

С другой стороны, работы различных научных групп в мире, включая и белорусских исследова-

дователей, показали, что молекулы фотосинтетических пигментов и тетрапиррольные соединения различных классов обладают широким набором уникальных и направленно варьируемых свойств (структура, малый НОМО-LUMO интервал, оптические и редокс характеристики, и т.д.), что позволяет создавать на их основе перспективные мультикомпонентные наноструктуры различной морфологии не только для моделирования первичных стадий фотосинтеза, но и для создания искусственных светособирающих и светопреобразующих элементов. Такой подход созвучен со словами Нобелевского лауреата академика Н.Н. Семенова: «Не копируя природу, но используя некоторые её принципы, мы сможем со временем в гораздо более простом виде осуществить любой химический процесс, который идет в организме» [180].

В настоящее время исследование и использование принципов направленного формирования мультикомпонентных наноструктур на основе фотостабильных тетрапиррольных соединений с управляемыми электроно-транспортными свойствами и контролируемой конформационной подвижностью являются основой для разработки элементной базы в современной молекулярной электронике, фотонике, медицине и нанобиотехнологиях.

\* \* \*

Исследования, результаты которых представлены и обсуждены в обзоре, выполнялись в течение многих лет. Соавторами ряда работ были представители не только белорусской школы, но и ученые из России, Украины, Германии, Финляндии и Польши. Считаю своим приятным долгом выразить благодарность всем соавторам (высококвалифицированным специалистам в области химии, спектроскопии и фотоники объектов различной природы), совместная работа с которыми была интересной и плодотворной.

В последние годы эти исследования были поддержаны национальными проектами в рамках Государственной комплексной программы научных исследований «Нanomатериалы и нанотехнологии 6.18 – Светособирающие антенные системы на основе самоорганизованных ансамблей из полупроводниковых наночастиц»; Государственной программы научных исследований «Конвергенция» 3.2.08 – Фотофизика нанобиоконъюгатов, полупроводниковых и металлических наноструктур и супрамолекулярных комплексов и их биомедицинские применения»; Государственной программы научных исследований «Конвергенция», Задание: Конвергенция-2020 3.03 – Исследовать свойства интегрированных наноструктур, и разрабо-

тать методы диагностики и предложения по их использованию», а также рядом международных грантов в рамках Международного проекта Фольксвагена №1/79 435 «Самоорганизация одиночных молекул на одиночных квантовых точках»; Гранта Немецкого общества академических обменов (DAAD) №A/08/08573 «Спектроскопия одиночных нанообъектов, фиксированных на гетерогенных поверхностях»; Международного проекта DFG Priority Unit FOR 877, Sachsischen Forschungsgruppe ««Управляемая диффузия в наноматериалах»; Международного проекта H2020-MSCA-RISE-2014-METCOPH (Grant №645628) «Металлокомплексы макроциклических соединений для фотонных устройств»; Международного проекта ECO-NET, программа №18905YD «Электронные свойства светособирающих протеинов».

#### Литература

1. *Battersby A.R.* Tetrapyrroles: The Pigments of Life. Nat. Prod. Rep. 2000, v. 17, p. 507–526.
2. *Kundu S., Patra A.* Chem. Rev., **2017**, v. 117, № 2, p. 712–757.
3. *Taniguchi M., Lindsey J.S.* Chem. Rev., 2017, v. 117, p. 344–535.
4. *Lee S.-H., Blake I.M., Larsen A.G., McDonald J.A., Ohkubo K., Fukuzumi S., Reimers J.R., Crossley M.J.* Chem. Sci., 2016, v. 7, p. 6534–6550.
5. *Wibmer L., Lourenco L.M.O., Roth A., Katsukis G., Neves M.G.P., Cavaleiro J.A.S., Tom'e J.P.C., Torres T., Guldi D.M.* Nanoscale, 2015, v. 7, p. 5674–5682.
6. *Multiporphyrin Arrays: Fundamentals and Applications.* Ed. D. Kim. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2012. 775 p.
7. *Zenkevich E.I., von Borczyskowski C.* In: Handbook of Porphyrin Science with Application to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine. Volume 22 – Biophysical and Physicochemical Studies of Tetrapyrroles. Eds. K. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2012, v. 4, Chapter 104, p. 68–159.
8. *Годнев Т.Н.* Хлорофилл. Его строение и образование в растениях. Минск: Наука и техника, 1963, 320 с.
9. *Хлорофилл.* Ред. А.А. Шлык. Минск: Наука и техника, 1974, 416 с.
10. *Фотобиология и мембранная биофизика.* Ред. И.Д. Вологовский. Минск: Технопринт, 1999, 222 с.
11. *Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.* Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968, 517 с.
12. *Соловьев К.Н., Гладков Л.Л., Старухин А.С., Шкирман С.Ф.* Спектроскопия порфиринов: Колебательные состояния. Минск: Наука и техника, 1985, 415 с.
13. *Гуринович Г.П., Шульга А.М.* Биофизика, 1968, т. 13, № 1, с. 42–48.
14. *Гуринович Г.П., Субоч В.П., Лосев А.П., Севченко А.Н.* Докл. АН СССР, 1970, т. 194, №3, с. 723–726.

15. Гуринович Г.П., Джагаров Б.М., Сагун Е.И. Журн. прикл. спектроскопии, 1971, т. 15, №3, с. 476–480.
16. Зенькевич Э.И., Лосев А.П., Гуринович Г.П. Миграция энергии между пигментами фотосинтетического аппарата растений. Минск: Препринт ИФ АН БССР, 1971, с. 1–60.
17. Гуринович Г.П., Гуринович И.Ф., Ксенофонтова Н.М., Терехов С.Н. Журн. прикл. спектроскопии, 1985, т. 43, №1, с. 75–82.
18. Сагун Е.И., Лосев А.П., Кочубеева Н.Д. Журн. прикл. спектроскопии, 1985, т. 42, №5, с. 719–785.
19. Гуринович Г.П., Джагаров Б.М., Сагун Е.И., Бондарев С.Л. Биофизика, 1977, т. 22, №4, с. 565–570.
20. Гуринович Г.П., Джагаров Б.М., Тиминский Ю.В., Чирвоный В.С. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, №3, с. 728–731.
21. Byteva I.M., Gurinovich G.P., J. Luminescence, 1979, v. 21, p. 17–20.
22. Blankenship R.E. Molecular Mechanisms of Photosynthesis. Oxford: Wiley-Blackwell, 2002, 312 p.
23. Parson W.W., Warshel A. In: The Purple Prototropic Bacteria. Dordrecht: Springer, 2009, 355 p.
24. Gall A., Sogalia E., Gulbinas V., Ilioaia O., Robert B., Valkunas L. Biochim. Biophys. Acta, 2010, v. 1797, p. 1465–1469.
25. Valkunas L., Trinkunas G., Chmeliov J., Ruban A.V. Phys. Chem. Chem. Phys., 2009, v. 11, p. 7576–7584.
26. Freiberg A., Trinkunas G. In: Unraveling the Hidden Nature of Antenna Excitations. Eds. A. Laisk, L. Nedbal, Govindjee. Amsterdam: Springer Science+Media B.V., 2009, p. 55–82.
27. Unterkofler S., Pflöck T., Southall J., Cogdell R.J., Koehler J. Chem. Phys. Chem., 2011, v. 12, p. 711–716.
28. Krüger T.P.J., Ilioaia C., Valkunas L., van Grondelle R. J. Phys. Chem. B, 2011, v. 115, p. 5083–5095.
29. Yoneda Y., Katayama T., Nagasawa Y., Miyasaka H., Umena Y. J. Amer. Chem. Soc., 2016, v. 138, №36, p. 11203–11210.
30. Ivashin N.V., Shchupak E.E. Optics and Spectroscopy, 2016, v. 121, №2, p. 181–189.
31. Cheng Y.C., Fleming G.R. Annual Rev. Phys. Chem., 2009, v. 60, p. 241–262.
32. Van Grondelle R., Novoderezhkin V.I. Spectroscopy and Dynamics of Excitation Transfer and Trapping in Purple Bacteria. In: Advances in Photosynthesis and Respiration. V. 28: The Purple Phototropic Bacteria. Eds. C.N. Hunter, F. Daldal, M.C. Thurnauer, T. Beatty. The Netherlands: Springer Science + Business Media B.V., 2009, p. 231–252.
33. Jordanides X.J., Scholes G.D., Fleming G.R. J. Phys. Chem. B, 2001, v. 105, p. 1652–1669.
34. Johnson M.P., Pérez-Bueno M.L., Zia A., Horton P., Ruban A.V. Plant Physiol., 2009, v. 149, №2, p. 1061–1075.
35. Dall'Osto L., Cazzaniga S., Bressan M., Paleček D., Židek K., Niyogi K.K., Fleming G.R., Zigmantas D., Bassi R. Nature Plants, 2017, v. 73, p. 17033. DOI: 10.1038/nplants.2017.33.
36. Bixon M., Jortner J., Michel-Beyerle M.E. Chem. Phys., 1995, v. 97, p. 389–404.
37. Davis W.B., Ratner M.A., Wasielewski M.R. J. Amer. Chem. Soc., 2001, v. 123, №32, p. 7877–7886.
38. Kilin D., Kleinekathofer U., Schreiber M. J. Phys. Chem. A, 2000, v. 104, p. 5413–5421.
39. Dorfman K.E., Zhang Y., Mukamel S. Proc. Natl. Acad. Sci. U S A, 2016, v. 113, №36, p. 10001–10006.
40. Kelly A.R., Porter G. Proc. Roy. Soc., 1970, v. 315, №1, p. 149–161.
41. Kelly A.R., Patterson L.K. Proc. Roy. Soc., 1971, v. A324, №1, p. 117–126.
42. Beddard G.S., Porter G. Nature, 1976, v. 260, №5549, p. 366–367.
43. Trosper T., Park R.B., Sauer K. Photochem. Photobiol., 1968, v. 7, №3, p. 451–454.
44. Godik V., Urbanova M., Borisov A.Yu., Vacek K. Studia Biophys., 1981, v. 82, p. 179–184.
45. Лосев А.П., Зенькевич Э.И. Журн. прикл. спектр., 1968, т. 9, №1, с. 144–150.
46. Лосев А.П., Зенькевич Э.И., Сагун Е.И. Журн. прикл. спектр., 1977, т. 27, №2, с. 244–247.
47. Gurinovich G.P., Losev A.P., Zenkevich E.I. Spectroscopy Letts., 1978, v. 11, №7, p. 493–511.
48. Зенькевич Э.И., Сагун Е.И., Лосев А.П., Гуринович Г.П. Опт. и спектр., 1980, т. 49, №5, с. 896–902.
49. Сагун Е.И., Гуринович Г.П., Лосев А.П., Зенькевич Э.И. Изв. АН Эстонии. Сер. физ., мат., 1982, т. 32, №2, с. 170–173.
50. Зенькевич Э.И., Сагун Е.И., Лосев А.П., Гуринович Г.П. Журн. прикл. спектр., 1980, т. 32, №6, с. 1047–1055.
51. Foerster T. In: Modern Quantum Chemistry, Ed. Sinanoglu O. New York: Academic Press, 1965, v. III, p. 93–137.
52. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Ленинград: Наука, 1977, 311 с.
53. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Москва: Наука, 1978, 381 с.
54. Zenkevich E.I. In Progress and Trends in Applied Spectroscopy. Eds. D. Fassler, K.-H. Feller, B. Wilgelmi. BSB B.G. Leipzig: Teubner-Texte zur Physik, 1987, p. 270–281.
55. Rubinov A.N., Zenkevich E.I., Nemkovich N.A., Tomin V.I. J. of Luminesc., 1982, v. 26, №4, p. 367–376.
56. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Ленинград: Наука, 1973, 265 с.
57. Зенькевич Э.И. Фотофизика концентрированных растворов пигментов и структурно-организованных молекулярных систем с их участием. Докт. дисс. Минск: ИФ АН БССР, 1990, 333 с.
58. Wojarski C., Kowski A. Ann. der Physik, 1959, v. 5, №1–2, s.31–34.
59. Wojarski C., Kusba J., Obermuller G. Acta Phys. Pol., 1975, v. A48, №1, p. 85–92.
60. Бодунов Е.Н., Малышев В.А., Шахвердов Т.А. Опт. и спектр., 1986, т. 60, №1, с. 86–92.
61. Ore A. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, №2, p. 442–443.
62. Craver F.W., Knox R.S. Molec. Phys., 1971, v. 22, №3, p. 385–402.

63. Бодунов Е.Н. Журн. прикл. спектроскопии, 1977, т. 26, №6, с. 1123–1125.
64. Бодунов Е.Н. Опт. и спектр., 1981, т. 50, №5, с. 1007–1009.
65. Зенькевич Э.И., Лосев А.П. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1975, т. 39, №9, с. 1845–1850.
66. Левшин В.Л., Гринева Ю.И. Журн. прикл. спектроскопии, 1968, т. 9, №4, с. 631–636.
67. Гуринович Г.П., Зенькевич Э.И., Лосев А.П., Сагун Е.И. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1983, т. 47, №7, с. 1410–1413.
68. Bay Z., Pearlstein R.M. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1963, v. 50, №6, p. 1071–1077.
69. Генри Б., Каша М. УФН, 1972, т. 108, №1, с. 113–141.
70. Лосев А.П., Зенькевич Э.И., Сагун Е.И. Журн. прикл. спектр., 1977, т. 27, №2, с. 244–247.
71. Зенькевич Э.И., Сагун Е.И., Лосев А.П., Гуринович Г.П. Опт. и спектр., 1980, т. 49, №5, с. 896–902.
72. Гулис И.М., Комяк А.И. Журн. прикл. спектроскопии, 1980, т. 32, №5, с. 897–902.
73. Бодунов Е.Н., Малышев В.А., Яковлев С.В. Опт. и спектр., 1980, т. 48, №5, с. 903–911.
74. Лосев А.П., Зенькевич Э.И., Сагун Е.И. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1980, т. 44, №4, с. 783–788.
75. Breton J., Geacintov N.E. Biochim. Biophys. Acta, 1980, v. 594, №1, p. 1–32.
76. Gruber J.M., Chmeliov J., Krüger T.P.J., Valkunas L., van Grondelle R., Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, v. 17, p. 19844–19853.
77. Гуринович Г.П., Зенькевич Э.И., Сагун Е.И. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1980, т. 44, №4, с. 693–701.
78. Gurinovich G.P., Zenkevich E.I., Sagun E.I. J. of Luminesc., 1982, v. 26, №3, p. 297–317.
79. Lehn, J.-M. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1990**, 29, 1304–1319.
80. Sakurai T., Tashiro K., Honsho Y., Saeki A., Seki S., Osuka A., Muranaka A., Uchiyama M., Kim J., Ha S., Kato K., Takata M., Aida T. J. Am. Chem. Soc., 2011, v. 133, p. 6537–6540.
81. Colvin M.T., Ricks A.B., Scott A.M., Smeigh A.L., Carmieli R., Miura T., Wasielewski M.R. J. Am. Chem. Soc. 2011, v. 133, p. 1240–1243.
82. Zenkevich E.I., von Borczyskowski C. In: Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications. Eds. S.K. Tripathy, J. Kumar, H.S. Nalwa. USA: American Scientific Publishers, 2002. v. 2, chapter 11, p. 301–348.
83. Sheinin V.B., Bobritskaya E.V., Shabunin S.A., Koifman O.I. Macroheterocycles, 2014, v. 7, №3, p. 209–217.
84. Nozawa R., Tanaka H., Cha W.-Y., Hong Y., Hisaki I., Shimizu S., Shin J.-Y., Kowalczyk T., Irle S., Kim D., Shinokubo H. Nat. Commun., 2017, v. 7, p. 13620. DOI: 10.1038/ncomms13620.
85. Frigerio C., Santos J.P.G., Quaresma P., Rebelo S.L.H., Gomes A., Eaton P., Pereira E., Carvalho P.A., Shelnutt J.A., Jiang L., Wang H., Medforth C.J. Tetrahedron, 2016, v. 72, p. 6988–6995.
86. Pahl I., Kodis G., Fleming G.R., Moore T.A., Moore A.L., Gust D. J. Phys. Chem. B, **2016**, v. 120, №40, p. 10553–10562.
87. Schwarz F. P., Gouterman M., Muljiami Z., Dolphin D. Bioinorg. Chem., 1972, v. 2, №2, p. 1–32.
88. Bogatskii A.V., Zhilina Z.I. Rus. Chem. Rev., 1982, v. 51, p. 592–604.
89. Зенькевич Э.И., Шульга А.М., Сагун Е.И., Гуринович Г.П. Материалы XIX Всесоюзн. съезда по спектроскопии, часть III “Спектроскопия сложных молекул”, Томск, 1983, с. 102–104.
90. Гуринович Г.П., Зенькевич Э.И., Сагун Е.И., Шульга А.М. Опт. и спектр., 1984, т. 56, №6, с. 1037–1043.
91. Zenkevich E.I., Shulga A.M., Chernook A.V., Gurinovich G.P. Chem. Phys. Lett., 1984, v. 109, №3, p. 306–311.
92. Zenkevich E.I., Shulga A.M., Sagun E.I., Gurinovich G.P. In: Teubner-Texte zur Physik, Band 4. Leipzig. BSB V.G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1985, s. 297–300.
93. Zenkevich E.I., Shulga A.M., Chernook A.V., Gurinovich G.P., Sagun E.I. In: Light in Biology and Medicine. Eds. R.H. Douglas, J. Moan, G. Ronto. New York, London: Plenum Press, 1991, v. 2, p. 337–344.
94. Зенькевич Э.И., Черноок А.В., Шульга А.М., Гуринович Г.П., Сагун Е.И., Старухин А.С., Перишкевич П.П. Изв. АН Эстонии. Сер. физ., мат., 1991, т. 40, №3, с. 205–212.
95. Zenkevich E.I., Shulga A.M., Chernook A.V., Sagun E.I., Gurinovich G.P. Proc. of Indian Acad. Sci., Chemical Sciences, 1995, v. 107, №6, p. 795–802.
96. Зенькевич Э.И., Шульга А.М., Сагун Е.И., фон Борцисковски К., Ремпель У., Черноок А. В: «Успехи химии порфиринов». Ред. О.А. Голубчиков. Санкт-Петербург: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 1997, т. 2, глава 12, с. 270–315.
97. Zenkevich E.I., Knyuksho V.N., Shulga A.M., Kuzmitskii V.A., Gael V.I., Levinson E.G., Mironov A.F. J. of Luminescence, 1997, v. 75, №3. p. 229–244.
98. Zenkevich E.I. Macroheterocycles, 2014, v. 7, №2, p. 103–121.
99. Zenkevich E.I. Macroheterocycles, 2016, v. 9, №2, p. 1021–140.
100. Zenkevich E., Shulga A., Diller R., Rempel U., von Borczyskowski C., Stehlik D. Book of Abstr. German Conference “Physics of Condensed State”. Regensburg, 1993, p. 123.
101. Von C. Borczyskowski, Rempel U., Zenkevich E.I., Shulga A.M., Chernook A.V. Proc. of Indian Acad. Sci., Chem. Sci., 1995, v. 107, №6, p. 803–810.
102. Zenkevich E.I., Shulga A.M., Chernook A.V., Rempel U., von Borczyskowski C. J. of Molec. Struct., 1995, v. 348, p. 441–444.
103. Chernook A.V., Shulga A.M., Zenkevich E.I., Rempel U., von Borczyskowski C. J. Phys. Chem., 1996, v. 100, №5, p. 1918–1926.
104. Chernook A.V., Rempel U., von Borczyskowski C., Zenkevich E.I., Shulga A. Chem. Phys. Letters, 1996, v. 254, p. 229–241.
105. Зенькевич Э.И., Шульга А.М., Бачило С.М., Черноок А.В., Ремпель У., фон Борцисковски К. Опт. и спектр., 1997, т. 83, №5, с. 645–655.
106. Chernook A.V., Shulga A.M., Zenkevich E.I., Rempel U., von Borczyskowski C. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1996, v. 100, p.114–118.

107. Knyuksho V., Zenkevich E., Sagun E., Shulga A., Bachilo S. Chem. Phys. Lett., 1999, v. 304, №3–4, с. 155–166.
108. Bachilo S., Willert A., Rempel U., Shulga A.M., Zenkevich E.I., von Borczyskowski Ch. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 1999, v. 126, p. 99–112.
109. Zenkevich E.I., Willert A., Bachilo S.M., Rempel U., Kilin D.S., Shulga A.M., von Borczyskowski Ch. Materials Science and Engineering C, 2001, v. 18, №1–2, p. 99–111.
110. Zenkevich E.I., von Borczyskowski C., Shulga A.M., Bachilo S.M., Rempel U., Willert A. Chem. Phys., 2002, v. 275, №1–3 p. 185–209.
111. Zenkevich E.I., von Borczyskowski C., Shulga A.M. J. of Porphyrins and Phthalocyanines, 2003, v. 7, №11, p. 731–754.
112. Зенькевич Э.И., Тихомиров С.А. Фемтосекундная транзиентная спектроскопия растворов. В: «Теоретические и экспериментальные методы химии растворов». Ред. А.Ю. Цивадзе. Москва: Изд-во «Проспект», 2011, Глава 4, с. 190–254.
113. Kilin D., Zenkevich E., von Borczyskowski C. In Proc. of the International Conference “Nanomeeting-2015”. Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures. Reviews and Short Notes. Eds. V.E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin, C.H. Kam. New Jersey, London: World Scientific Publishing Co., 2015, p. 14–17.
114. Gouterman M. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, №8, p. 2280–2286.
115. Gurinovich G.P., Zenkevich E.I., Shulga A.M. In Proc of Int. Conf. on Excited States and Dynamics of Porphyrins. Eds. M.Gouterman, P.M.Rentzepis and K.D.Straub, Washington: Amer. Chem. Soc. Series, 1986, Book 321, p. 74–93.
116. Зенькевич Э.И., Шульга А.М., Черноок А.В., Гуринович Г.П. Хим. физика, 1987, т. 6, №9, с. 1212–1219.
117. Зенькевич Э.И., Шульга А.М., Черноок А.В., Филатов И.В., Гуринович Г.П. Теоретич. и эксперим. Химия, 1989, т. 25, №3, с. 295–305.
118. Кнюкишто В.Н., Сагун Е.И., Шульга А.М., Бачило С.М., Зенькевич Э.И. Журнал прикл. спектр., 1998, т. 65, №4, с. 471–475.
119. Knyuksho V.N., Zenkevich E.I., Sagun E.I., Shulga A.M., Bachilo S.M. Chem. Phys. Lett., 1998, v. 297, p. 97–108.
120. Кнюкишто В.Н., Сагун Е.И., Шульга А.М., Бачило С.М., Зенькевич Э.И. Хим. Физика, 1999, т. 18, №5, с. 30–39.
121. Зенькевич Э.И., Сагун Е.И., Кнюкишто В.Н., Шульга А.М., Бачило С.М. В: “Успехи химии порфиринов”. Ред. О.А. Голубчиков. Санкт-Петербург: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 2004, т. 4, Глава 4, с. 76–104.
122. Chirvony V.S., van Hoek A., Galievsky V.A., Sazanovich I.V., Schaafsma T.J., Holten D. J. Phys. Chem. B, 2000, v. 104, p. 9909–9917.
123. Retsek J.L., Gentemann S., Medforth C.J., Smith K.M., Chirvony V.S., Fajer J., Holten D. J. Phys. Chem. B, 2000, v. 104, p. 6690–6693.
124. Avilov I.V., Zenkevich E.I., Sagun E.I., Filatov I.V. J. Phys. Chem. A, 2004, v. 108, p. 5684–5691.
125. Röder B., Büchner M., Rückmann I., Senge M.O. Photochem. Photobiol. Sci., 2010, v. 9, p. 1152–1158.
126. Sagun E.I., Zenkevich E.I. Optics and Spectroscopy, 2013, v. 115, p. 727–738.
127. Гуринович Г.П., Зенькевич Э.И., Шульга А.М., Сагун Е.И., Мауринг К., Суйсалу А. Журн. прикл. спектр., 1984, т. 41, №3, с. 446–450.
128. Brookfield R.L., Ellul H., Harriman, A. J. Chem. Soc., Farad. Trans. II, 1985, v. 81, p. 1837–1848.
129. Ohno A., Ogasawara Y., Asano M., Kajii Y., Kaizu Y., Obi K., Kobayashi H. J. Phys. Chem., 1987, v. 91, p. 4269–4273.
130. Mialocq J.C., Gianotti C., Maillard P., Momenteau M. Chem. Phys. Lett., 1984, v. 112, p. 87–93.
131. Hugerat M., Levanon H., Ojadi E., Biczok L., Linschitz H. Chem. Phys. Lett., 1991, v. 181, p. 400–406.
132. Зенькевич Э.И., Черноок А.В., Шульга А.М., Першукевич П.П., Гуринович Г.П., Сагун Е.И. Хим. физика, 1991, т. 10, №9, с. 1183–1191.
133. Dexter D.L. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, №5, p. 836–850.
134. Moerner W.E., Dickson R.M., Cubitt A.B., Tsien R.Y. Nature, 1997, v. 388, p. 355–358.
135. Bopp M.A., Sytnik A., Howard T.D., Cogdell R.J., Hochstrasser R.M. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1999, v. 96, p. 11271–11276.
136. Starukhin A., Zenkevich E., Shulga A., Chernook A. J. of Luminescence, 1996, v. 68, p. 313–323.
137. Mauring K., Suisalu A., Kikas J., Zenkevich E.I., Chernook A.V., Shulga A.M., Gurinovich G.P. J. of Luminesc., 1995, v. 64, p. 141–148.
138. Зенькевич Э.И., Старухин А.С., Шульга А.М. Журн. прикл. спектроскопии, 1999, т. 64, №4, с. 500–504.
139. Peterman E.J.G., Pullerits T., van Grondelle R., van Amerongen H. J. Phys. Chem., 1997, v. 101, p. 4448–4457.
140. Marcus R.A., Sutin N. Biochim. Biophys. Acta, 1985, v. 811, p. 265–322.
141. Fukuzumi S. In: The Porphyrin Handbook. Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. New York: Academic Press, 2000, v.8. p. 115–138.
142. Engel G.S., Calhoun T. R., Read E.L., Ahn T.-K., Maniscalco T., Cheng Y.-C., Blankenship R.E., Fleming G.R. Nature, 2007, v. 446, p. 782–786.
143. Cotton T.M., Janson T.R. In: “The Porphyrins”. Ed. D. Dolphin. New York: Acad. Press, 1978, v. 5, Ch. 9, p. 402–458.
144. Литвин Ф.Ф. В: Биохимия и биофизика фотосинтеза, Москва: Наука, 1965, с. 96–125.
145. Быстрова М.И., Мальгошева И.Н., Красновский А.А. Молек. биол., 1976, т. 10, №1, с. 193–205.
146. Красновский А.А., Лебедев Н.Н., Литвин Ф.Ф. ДАН СССР, 1974, т. 216, №6, с. 1406–1409.
147. Гуринович Г.П., Лосев А.П., Сагун Е.И. Журн. прикл. спектр., 1977, т. 26, №6, с. 1028–1034.
148. Сагун Е.И. Фотофизика молекул тетрапиррольных соединений и их агрегатов. Докт. дисс. Минск: ИФ АН БССР, 1994, 403 с.

149. Linnanto J., Helenius V.M., Oksanen J.A.I., Peltola T., Garaud J.-L., Korppi-Tommola J.E.I. *J. Phys. Chem. A*, 1998, v. 102, p. 4337–4349.
150. Linnanto J., Oksanen J.A.I., Korppi-Tommola J.E.I. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, v. 4, p. 3061–3070.
151. Лосев А.П., Зенькевич Э.И., Гуринович Г.П. *Журн. прикл. спектр.*, 1973, т. 19, №2, с. 262–268.
152. Зенькевич Э.И., Кочубеев Г.А., Лосев А.П., Гуринович Г.П. *Молек. биол.*, 1979, т. 13, №4, с. 888–898.
153. Зенькевич Э.И. Саржевская М.В. Витовцева Т.В. *Журн. прикл. спектр.*, 1982, т. 37, №5, с. 818–823.
154. Зенькевич Э.И., Зенькевич Т.В. *Молек. биол.*, 1984, т. 18, №3, с. 667–675
155. Зенькевич Э.И., Лосев А.П., Гуринович Г.П. *Молек. биол.*, 1975, т. 9, №4, с. 516–523.
156. Zenkevich E.I., Losev A.P., Kochubeev G.A., Gurinovich G.P. *J. Molec. Struct.*, 1978, v. 45, с. 423–436.
157. Зенькевич Э.И., Лосев А.П., Кочубеев Г.А., Гуринович Г.П. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1978, т. 42, №3, с. 573–578.
158. Chirvonyi V.S., Zenkevich E.I., Gadonas R., Krasauskas V., Pelakauskas A. *J. of Luminescence*, 1990, v. 45, №106, p.392–396.
159. Чирвоный В.С., Зенькевич Э.И., Галиевский В.А., Гадонас Р., Красаускас В., Пялакаускас А. *Хим. физика*, 1991, т. 10, №12, с. 1637–1646.
160. Oksanen J.A.I., Zenkevich E.I., Knyukshto V.N., Pakalnis S., Hynninen P.H., Korppi-Tommola J.E.I. *Biochim. Biophys. Acta – Bioenergetics*, 1997, v. 1321, №2, p.165–178.
161. Добриневский С.Ф., Тихомиров С.А., Толсторожов Г.Б. *Журн. прикл. спектр.*, 1988, т. 49, №6, с. 1020–1022.
162. Хижняков В.В., Техвер Ю.И. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1975, т. 39, № 9, с. 1895–1899.
163. Zenkevich E., Stupak A., Göhler C., Krasselt C., von Borczyskowski C. *ACS Nano*, 2015, v. 9, №3, p. 2886–2903.
164. Davis R.C., Knots R.R., Seely G.R., Shaw E.R. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1985, v. 126, №1, p. 610–614.
165. Porter G. *Progress in Reaction Kinetics*. New York: Acad. Press, 1965, 123p.
166. Zenkevich E., Sagun E., Knyukshto V., Shulga A., Mironov A., Efremova O., Bonnett R., Pinda Songca S., Kassem M. J. *Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 1996, v. 33, p. 171–180.
167. Krasnovsky A.A. *Biofizika*, 1976, v. 21, №4, p. 748–749.
168. Salokhiddinov K.I., Byteva I.M., Dzagarov, B.M. *Optika i Spekr.*, 1979, v. 47, p. 881–886.
169. Krasnovsky A.A., Egorov S. Yu., Nasarova O.V. *Stud. Biophys.*, 1988, v. 124, №2–3, p. 123–142.
170. Krasnovsky A.A., Roumbal Yu. V., Ivanov A.V., Ambartzumian R.V. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, v. 430, p. 260–264.
171. Bachilo S.M. *J. Photochem. Photobiol. A.*, 1995, v. 91, p. 111–115.
172. Galievsky V.A., Stasheuski A.S., Kiselyov V.V., Shabusov A.I., Belkov M.V., Dzhagarov B.M. *Instruments and Experimental Techniques*, 2010, 53, №4, p. 568–574.
173. Isakau H.A., Parkhats M.V., Knyukshto V.N., Dzhagarov B.M., Petrov E.P., Petrov P.T. *J. Photochem. Photobiol. B.*, 2008, v. 92, p. 165–174.
174. Сагун Е.И., Ганжа В.А., Дзагаров Б.М., Шульга А.М. *Хим. физика*, 1991, т. 10, №4, с. 477–484.
175. Сагун Е.И., Зенькевич Э.И., Кнюкшито В.Н., Шульга А.М. *Опт. и спектр.*, 2011, т. 110, №2, с. 251–265.
176. Sagun E.I., Zenkevich E.I., Knyukshto V.N., Shulga A.M., Starukhin D.A., von Borczyskowski C. *Chemical Physics*, 2002, v. 275, №1–3, p. 211–237.
177. Kruk N.N., Dzhagarov B.M., Galievsky V.A., Chirvony V.S., Turpin P.Y. *J. Photochem. Photobiol. B.*, 1998, v. 42, №3, p. 181–190.
178. Zenkevich E.I., Sagun E.I., Knyukshto V.N., Stasheuski A.S., Galievsky V.A., Stupak A.P., Blaudeck T., von Borczyskowski C. *J. Phys. Chem. C.*, 2011, v. 115, p. 21535–21545.
179. Zenkevich E., von Borczyskowski C. *Surface Photochemistry of Quantum Dot-Porphyrin Nanoassemblies for Singlet Oxygen Generation*. In: “Photoinduced Processes at Surfaces and in Nanomaterials”. ACS Symposium Series. Ed. D. Kilin. Washington, DC: American Chemical Society, 2015, v. 1196, Chapter 12, p. 235–272
180. Семенов Н.Н. *Об энергетике будущего*. Наука и жизнь, 1972, №11, с. 25–32.