

ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ЗЕРКАЛЬНАЯ СИММЕТРИЯ КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОРФИРИНОВ

I. ПОРФИН

А. Т. Градюшко, К. Н. Соловьев, и А. С. Старухин

Количественно изучена зеркальная симметрия интенсивностей в квазилинейчатых спектрах флуоресценции и поглощения (возбуждения флуоресценции) порфина в н.-гексане и н.-гептане при 77 К. Получены новые детали низкотемпературных поляризационного спектра порфина и зависимости $P(\lambda_{исп.})$, что позволило определить симметрию колебаний, активных в электронных спектрах в области первого электронного перехода. Показано, что приближенная зеркальная симметрия интенсивностей имеет место только для неполносимметричных (B_{1g} группы D_{2h}) колебаний, а для полносимметричных (A_{1g}) наблюдаются значительные отступления от зеркальной симметрии, причем для большинства колебаний A_{1g} интенсивность вибронного перехода в поглощении больше, чем в испускании. Сделан вывод о том, что главной причиной «незеркальности» является наложение герцберг-теллеровского и франк-кондоновского механизмов проявления колебаний.

В в е д е н и е

Благодаря использованию метода Шпольского в последние годы были достигнуты значительные успехи в области электронно-колебательной спектроскопии многоатомных молекул. В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал по частотам колебаний, активных в электронных спектрах, и все большее внимание уделяется количественному исследованию интенсивностей квазилиний, что дает ценную информацию о механизме проявления колебаний.

В настоящей работе представлены количественные данные экспериментального исследования зеркальной симметрии квазилинейчатых спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции порфина, родоначальника биологически важных соединений — порфиринов. Для отнесения колебаний к определенному типу симметрии были вновь выполнены измерения низкотемпературных поляризационных спектров порфина в спиртовом углеводородных стеклах типа ЭПА, что позволило уточнить полученные ранее результаты [1, 2].

На основании выполненного исследования сделаны выводы о природе вибронного заимствования интенсивности для первого электронного перехода в молекуле порфина.

М е т о д и к а э к с п е р и м е н т а

Порфин был получен двумя способами: через хлорин из 2-диметиламинометилпиррола по [3] и из 2-гидроксициметилпиррола по [4] и тщательно очищен хроматографическим методом на окиси алюминия.¹ Квазили-

¹ Авторы благодарны А. М. Шульге за любезно предоставленный порфин, полученный по [4], и Т. Ф. Качуре за порфин, полученный по [3].

нейчатые спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции снимались на светосильной спектрофлуорометрической установке, собранной на базе двух дифракционных монохроматоров с решетками 1200 и 600 штр./мм, имеющими обратную дисперсию 16 А/мм (возбуждение) и 12 А/мм (регистрация). Спектральная ширина щели при записи спектров была $\sim 1 \text{ \AA}$. Монохроматоры были снабжены щелями с кривыми ножами. Все измерения проведены при 77 К.

При записи спектров возбуждения и флуоресценции растворы разбавлялись до тех пор, пока соотношение интенсивностей сильных и слабых квазилиний не переставало зависеть от концентрации растворенного вещества. Спектры флуоресценции были исправлены на спектральную чувствительность установки. Спектры возбуждения флуоресценции с помощью квантового счетчика на растворе родамина В [5] были скорректированы на спектральное распределение источника возбуждающего света (лампа ДКСШ-1000).

Для изучения зеркальной симметрии интенсивностей исправленные спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции были построены в координатах $I^{fl.}/\nu^4$ и $I^{возб.}/\nu$ соответственно и приведены к единице в 0—0-переходе.

С целью точного определения длин волн электронно-колебательных переходов в спектре флуоресценции в качестве источника реперных линий использовалась He—Ne лампа. Для точного определения длин волн квазилиний спектра поглощения использовалась фотографическая методика.

Так как в данной работе определялись площади под квазилиниями, имеющими сравнительно небольшие полуширины ($15\text{--}40 \text{ см}^{-1}$), для контроля была определена ширина аппаратной функции используемых монохроматоров. Измеренная с помощью He—Ne лазера ширина аппаратной функции оказалась примерно одинаковой для возбуждающего и регистрирующего монохроматоров и равной $3,2 \text{ см}^{-1}$ при ширине щели 0,08 и 0,1 мм соответственно. Площади под наиболее узкими квазилиниями, определенные с учетом влияния аппаратной функции приборов и без такого учета, различались незначительно, и поэтому поправки на аппаратную функцию при анализе спектров не вводились. Квазилинейчатые спектры записывались при малых скоростях сканирования, не вносящих искажений в спектральные кривые.

Результаты

Квазилинейчатые спектры порфина в н.-октане и н.-декане при 77 К были исследованы в [6] с помощью фотографической методики. С целью получения наиболее простой мультиплетной структуры квазилинейчатых спектров нами было выполнено исследование мультиплетности в зависимости от природы нормального углеводорода. Использовались нормальные парафины от н.-гексана до н.-декана. Данные для головных мультиплетов, иллюстрирующие результаты этих опытов, представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, наиболее простая мультиплетная структура спектров порфина имеет место в матрицах н.-гексана и н.-гептана.

Спектры порфина в н.-гексане состоят из чрезвычайно резких дублетов с расщеплением между компонентами $\sim 100 \text{ см}^{-1}$. Дублетная структура квазилинейчатых спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции порфина в н.-гексане связана с наличием двух типов центров, обусловленных двумя различными типами внедрения молекулы порфина в кристаллическую матрицу н.-гексана. Это следует из того факта, что спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции для отдельных компонент мультиплета можно зарегистрировать избирательно. С использованием селективного возбуждения и регистрации свечения отдельных центров нам удалось получить практически синглетные спектры флуоресценции и возбуждения порфина, представленные на рис. 2. Описан-

ный характер квазилинейчатых спектров порфина в н.-гексане позволил полностью разрешить колебательную структуру первого электронного перехода.

В матрице н.-гептана, как видно из рис. 1, квазилинейчатые спектры порфина также состоят из дублетов, однако величина расщепления между компонентами невелика ($\sim 25 \text{ см}^{-1}$).

Квазилинейчатые спектры в н.-октане и н.-декане состоят из триплетов в соответствии с данными [6] (рис. 1, в, е). Однако нами было обнаружено, что для растворов порфина в н.-октане (с добавкой хлорбензола) наблюдается зависимость мультиплетности от концентрации вещества. При малых концентрациях (10^{-7} — 10^{-8} моль/л) интенсивность средней компоненты мультиплета уменьшается (рис. 1, з) и спектр становится дублетным.

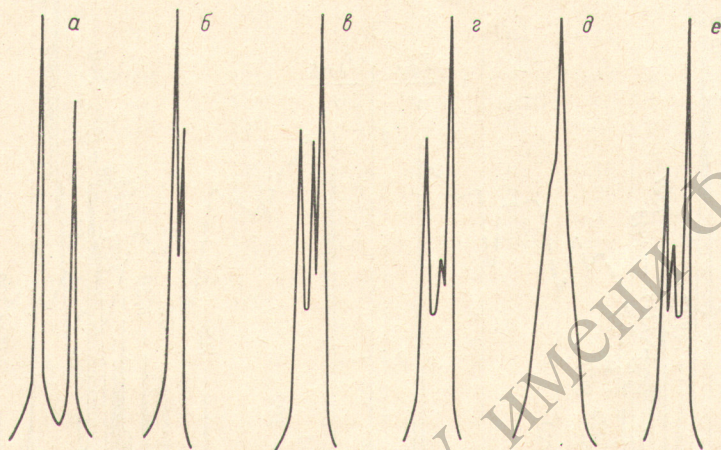


Рис. 1. Структура головных мультиплетов квазилинейчатых спектров порфина в нормальных углеводородах с добавкой хлорбензола.

а — н.-гексан, б — н.-гептан, в — н.-октан (концентрация порфина $\sim 10^{-4}$ моль/л), г — н.-октан (концентрация порфина $\sim 10^{-7}$ — 10^{-8} моль/л), д — н.-нонан, е — н.-декан.

Ранее [6] было показано, что в квазилинейчатых спектрах порфина имеет место приближенная зеркальная симметрия частот. Результаты количественного исследования зеркальной симметрии интенсивностей представлены в таблице. Как видно из таблицы и рис. 2, зеркальная симметрия интенсивностей присуща только некоторым вибронным переходам. К их числу относятся $420, 787, 974, 1178, 1318, 1387, 1616 \text{ см}^{-1}$ (по спектру испускания в н.-гексане). Для остальных переходов характерно значительное нарушение зеркальной симметрии интенсивностей. Случай проявления вибронного перехода только в поглощении, например 1521 см^{-1} рассматривался нами в соответствии с [7, 8] как случай максимальной незеркальности.

Сопоставление данных по зеркальной симметрии с данными поляризационных измерений в спиртово-углеводородных стеклах (рис. 2) позволяет заключить, что зеркальной симметрией интенсивностей обладают неполносимметричные (НПС) колебания (для молекулы порфина, принадлежащей к группе симметрии D_{2h} , это колебания симметрии B_{1g} [9]), тогда как для полносимметричных (ПС) колебаний типа A_{1g} наблюдаются значительные отступления от зеркальной симметрии интенсивностей. На рис. 2 штриховыми линиями нанесены графики зависимости степени поляризации от длины волны поглощения и флуоресценции. Поляризационные кривые соотнесены с квазилинейчатыми спектрами, причем учтено смещение спектров при переходе от среды нормального углеводорода к спиртово-эфирным стеклам. Наши поляризационные ре-

результаты качественно согласуются с результатами [1, 2], однако в отличие от [1, 2], где измерения степени поляризации проводились в максимумах полос частично расщепленных спектров поглощения и флуоресценции, мы измеряли $P(\lambda)$ по спектрам с шагом 1—2 нм, что позволило уточнить ход поляризационных зависимостей и обнаружить ряд новых минимумов на поляризационных кривых.

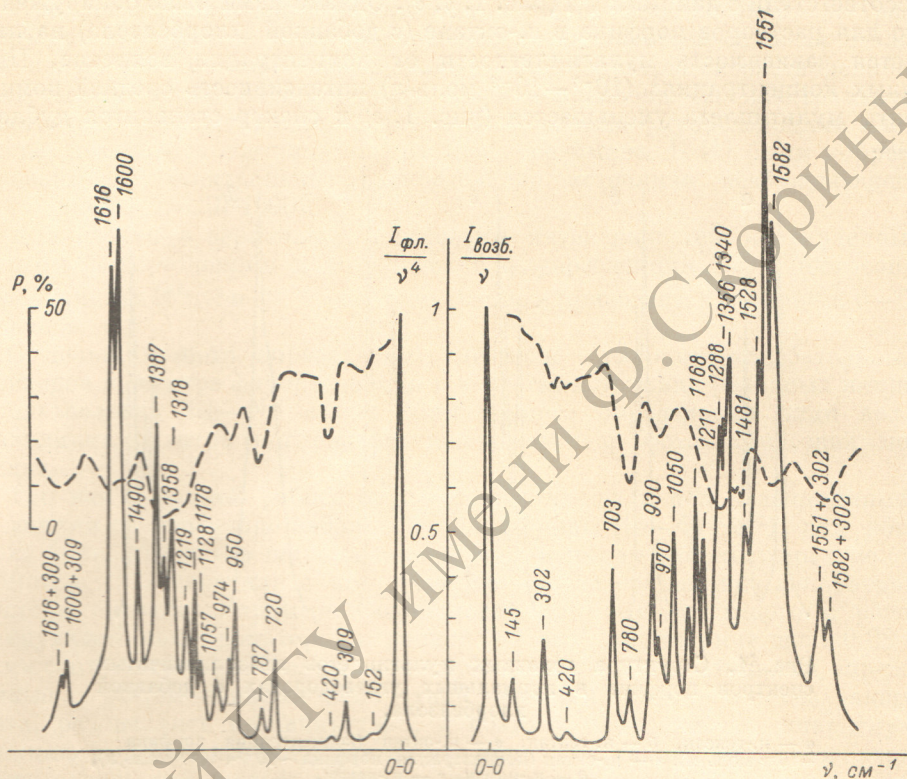


Рис. 2. Нормированные квазилинейчатые спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции порфина в н-гексане с добавкой хлорбензола (сплошные линии).

Штриховыми линиями нанесены зависимости степени поляризации люминесценции порфина от $\lambda_{\text{дон.}}$ и $\lambda_{\text{возб.}}$ в стеклющейся смеси (петролейный эфир, диэтиловый эфир, изопропиловый спирт 5 : 5 : 2) при 77 К.

Совокупность полученных данных позволяет отнести к НПС колебаниям частоты 420, 787, 974, 1178, 1318, 1387, 1616 см^{-1} . Можно отметить, что к НПС типу симметрии B_{1g} в работе [6] на основании сравнения квазилинейчатых спектров порфина и хлорина были отнесены колебания с частотами 790, 1176, 1319, 1605 см^{-1} . Таким образом, в данной работе мы показали, что еще три колебания из активных в электронном спектре порфина являются неполносимметричными и пересмотрели вопрос об отнесении двух наиболее активных колебаний 1600 и 1616 см^{-1} , первое из которых — ПС, а второе НПС.

Обсуждение результатов

Хотя эффект вибронного заимствования был рассмотрен Гердбергом и Теллером в рамках адиабатического приближения в 1933 г. [10, 11], вопрос об электронно-колебательном взаимодействии в многоатомных молекулах интенсивно изучается и в наше время. Поскольку в работах [10, 11] рассматривалось снятие запрета колебанием, а в случае запрета по симметрии возмущающее колебание должно быть неполносимметричным,

**Интенсивности в квазилинейчатых спектрах порфина и параметры
электронно-колебательного взаимодействия**

Флуоресценция			Возбуждение			Тип симметрии	λ_i	α_i	$V_{132,1}$ см ⁻¹	$V_{14,1}$ см ⁻¹
ν_i , см ⁻¹	$I_1^{\text{фл.}*}$	$I_2^{\text{фл.**}}$	ν_i , см ⁻¹	$I_1^{\text{возб.*}}$	$I_2^{\text{возб.**}}$					
152	0.04	0.0009	145	0.14	0.0017	ПС	0.09	0.4	—	530
309	0.14	0.0012	302	0.25	0.0015	ПС	0.06	0.6	—	800
420	0.03	—	420	0.03	—	НПС	—	0.24	325	—
720	0.16	0.004	703	0.36	0.006	ПС	0.1	0.68	—	910
787	0.12	—	780	0.13	—	НПС	—	0.5	660	—
950	0.32	0.0006	931	0.41	0.0009	ПС	0.04	0.75	—	1000
974	0.18	—	970	0.17	—	НПС	—	0.6	800	—
1057	0.16	0.01	1050	0.57	0.02	ПС	0.17	0.73	—	970
1128	0.13	0.003	1122	0.33	0.004	ПС	0.11	0.6	—	800
1178	0.4	—	1168	0.55	—	НПС	—	0.98	1320	—
1219	0.38	0.001	1211	0.48	0.0012	ПС	0.04	0.91	—	1210
1318	0.55	—	1288	0.7	—	НПС	—	1.12	1500	—
1358	0.2	0.001	1340	0.3	0.0012	ПС	0.05	0.66	—	880
1387	0.72	—	1356	0.8	—	НПС	—	1.24	1650	—
1490	0.45	0.15	1481	0.14	0.005	ПС	0.15	0.69	—	925
—	—	—	1521	0.6	0.1	ПС	0.39	0.47	—	620
1600	1.2	0.03	1551	1.65	0.035	ПС	0.1	1.56	—	2080
1616	1.0	—	1582	1.1	—	НПС	—	1.42	4840	—
1904	—	—	1850	—	—	—	—	—	—	—
1600+309	0.26	—	1651+302	0.34	—	—	—	—	—	—
1920	—	—	1888	—	—	—	—	—	—	—
1616+309	0.25	—	1582±302	0.3	—	—	—	—	—	—
2980	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1490×2	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3180	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1600×2	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Интенсивность 0—0-перехода принята за единицу, относительные интенсивности вибронных переходов определены, как указано в тексте.

** Рассчитанные по формулам (1), (2) интенсивности обертонов колебательной структуры.

в литературе укоренилась точка зрения, что эффекты вибронного заимствования связаны с активностью НПС колебаний. В работе [12] для производных бензола и независимо в [9] для порфиринов было обращено внимание на то, что в случае формально разрешенных по симметрии, но мало интенсивных электронных переходов (мы называем этот случай квазизапретом [9]) полностью симметричные колебания могут играть роль возмущающего фактора, снимающего квазизапрет (по механизму вибронного заимствования интенсивности). В работе [9] была предложена интерпретация вибронных спектров порфиринов, согласно которой полосы II и IV в спектре поглощения безметалльного порфина, полоса II в спектре металлопорфина и соответствующие полосы флуоресценции являются колебательно-индуцированными колебаниями симметрии A_{1g} и B_{1g} (для группы симметрии D_{2h} — свободное основание). Эта интерпретация нашла косвенное подтверждение в результатах по исследованию квазилинейчатых спектров порфина и хлорина [6] и прямое подтверждение в результатах поляризационных измерений в условиях частичного расщепления колебательной структуры [1, 2].

Вопрос об интенсивности вибронных переходов с участием ПС колебаний при суперпозиции механизма Франка—Кондона и Герцберга—Теллера был рассмотрен Крайгом и Смоллом [7], которые показали, что франк-кондоновские члены различаются знаком в выражениях момента перехода для соответствующих вибронных переходов в спектрах поглощения и испускания. В результате происходят значительные нарушения зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции. Осадько [8]

получил аналитические выражения, описывающие этот эффект.

$$I_m^{\text{погл.}} = \left\{ 1 + \frac{2m\alpha_i}{f_i(2 - \alpha_i f_i)} \right\}^2 \left(\frac{f_i}{\sqrt{2}} \right)^{2m} \frac{1}{m!}, \quad (1)$$

$$I_m^{\text{фл.}} = \left\{ 1 - \frac{2m\alpha_i}{f_i(2 - \alpha_i f_i)} \right\}^2 \left(\frac{f_i}{\sqrt{2}} \right)^{2m} \frac{1}{m!}, \quad (2)$$

где $m = 1, 2, 3 \dots$, $f_i = \sqrt{2} \lambda_i$, $\lambda_i = \delta Q_i \sqrt{\frac{\mu \nu_i}{\hbar}}$, δQ_i — смещение равновесного значения нормальной координаты в результате электронного перехода, μ — приведенная масса, $\alpha_i = M_i^1/M_0$, M_i — множитель в разложении момента перехода M

$$M = M_0 + \sum_i M_i^1 Q_i + \sum_i \sum_k M_i^k Q_i Q_k \dots$$

Соотношения (1), (2) записаны для случая $\alpha_i \lambda_i > 0$, в случае $\alpha_i \lambda_i < 0$ соотношение (1) описывает интенсивности полос в спектре флуоресценции, а (2) — в спектре поглощения. В работах Болотниковой и Ельниковой [13] на основании экспериментального исследования интенсивностей в квазилинейчатых спектрах показано, что эти формулы хорошо описывают спектры ряда ароматических углеводов.

Правило зеркальной симметрии спектров поглощения и испускания сложных многоатомных молекул было сформулировано Левшиным [14], который проанализировал условия выполнимости этого правила и отмечал информативную ценность отклонений от зеркальной симметрии. Результаты [7, 8] указывают на герцберг-теллеровское вибронное взаимодействие с участием ПС колебаний как на важнейшую причину отступлений от зеркальности. Идеальная зеркальная симметрия будет иметь место, если частоты колебаний одинаковы в основном и возбужденном электронных состояниях, справедливы адиабатическое, гармоническое и кондоновское приближения. При этом в спектре будут активны только ПС колебания. Для НПС колебаний (а также для ПС колебаний при $\lambda_i = 0$), проявляющихся по механизму Герцберга—Теллера, также возможна зеркальная симметрия, если колебательные частоты в основном и возбужденном состояниях одинаковы. Влияние различия колебательных частот на зеркальность в этом случае рассмотрено в [8]. В принципе возможны различные причины «незеркальности»: «перепутывание» координат, нарушение адиабатического приближения и др. Критерием того, что основную роль в нарушениях зеркальной симметрии играет описанный выше механизм, может служить выполнение формул (1), (2), выведенных именно в приближении Герцберга—Теллера.

Исходя из этих положений, рассмотрим экспериментальные данные, полученные для порфина. Из таблицы видно, что зеркальная симметрия наблюдается более или менее строго только для НПС колебаний. Для всех ПС колебаний отклонения от зеркальной симметрии существенны. Это показывает, что главную роль в нарушениях зеркальной симметрии играет описанный выше механизм Крэйга и Смола. Для других механизмов не столь существенны различия между ПС и НПС колебаниями. Отсутствие зеркальности у ПС колебаний показывает таким образом, что франк-кондоновский механизм для ПС колебаний в чистом виде не имеет места. Вместе с тем пренебрегать этим механизмом, т. е. сдвигом потенциальных поверхностей, нельзя, так как нарушения зеркальной симметрии связаны с суперпозицией механизмов Франка—Кондона и Герцберга—Теллера.

Для проверки этого положения мы исследовали интенсивности обертонов колебательной структуры для колебаний 1490 и 1600 см^{-1} . Для порфиринов характерна вообще слабость прогрессив в вибронных спектрах, но при тщательном исследовании были обнаружены слабые квазилинии флуоресценции, отстоящие от 0—0-перехода на 2980 и 3180 см^{-1} ,

которые мы интерпретировали как 2×1490 и 2×1600 см^{-1} (возможен ангармонизм). Интенсивность их составляет 0.03 и 0.02 соответственно от интенсивности 0—0-перехода. Для колебаний 1490 и 1600 см^{-1} по отклонению от зеркальной симметрии с помощью формул (1), (2) были определены параметры α и λ и с их использованием были рассчитаны интенсивности обертонов в испускании. Теоретические значения 0.015 и 0.03 удовлетворительно согласуются с экспериментальными, что свидетельствует о применимости формул (1), (2). На этом основании для всех ПС колебаний по формулам (1), (2) были определены α_i и λ_i . Полученные значения приведены в таблице. Для НПС колебаний α_i определяется по относительной интенсивности вибронных полос в нормированном спектре

$$I_{\text{воб.}}^{\text{нпс}} = I_1^{\text{ф.л.}} = \frac{\alpha^2}{2}, \quad m=1.$$

Данная формула получается из (1), (2) при $f_i = 0$. Расчетные значения интенсивностей обертонов для всех ПС колебаний приведены в таблице. Видно, что интенсивность обертонов столь мала, что их трудно обнаружить на опыте.

Полученные данные позволяют охарактеризовать смещение потенциальных поверхностей при электронном возбуждении и электронно-колебательном взаимодействии в молекуле порфина. Значения параметров λ_i из таблицы, которые характеризуют смещения потенциальных поверхностей, не превышают 0.4 (в большинстве случаев не превышают 0.15), т. е. сдвиг незначителен. При чисто франк-кондоновском механизме ($\alpha_i = 0$) относительная интенсивность перехода 0—1 при $\lambda_i = 0.4$ была бы 0.16. В действительности, относительная интенсивность вибронных квазилиний первого электронного перехода больше единицы, что является еще одним подтверждением того, что полоса «0—1» является колебательно-индуцированной. Отметим, что для разрешенных переходов мы имели бы при $\lambda_i = 0.4$ более выраженную структуру, чем наблюдается в ряде случаев. По-видимому, величина сдвига зависит от характера электронного перехода и структуры молекулы.

Параметр $\alpha_i = M_i^1/M_0$ получается безразмерным, потому что нормальные координаты в [9] выражаются в единицах амплитуд нулевых колебаний. Параметры α_i выражаются через матричные элементы оператора $\partial H/\partial Q_i = V^i$, которые при таком выборе нормальных координат имеют размерность энергии, следующим образом:

$$\alpha_i = \sum_k \frac{V_{1k}}{\Delta E_{1k}} \left| \frac{M_{0k}(0)}{M_{01}(0)} \right|.$$

Если имеются основания считать, что основной вклад в интенсивность вибронного перехода дает заимствование от одного n -го уровня, то

$$\alpha_i = \frac{V_{1n}^{(i)}}{\Delta E_{1n}} \left| \frac{M_{0n}(0)}{M_{01}(0)} \right| = V_{1n}^{(i)} \beta_n,$$

где

$$\beta_n \approx (\Delta E_{1n}^{(0)})^{-1} \left(\frac{\varepsilon_n(0) \gamma_{01}}{\varepsilon_1(0) \gamma_{0n}} \right)^{1/2},$$

что позволяет по параметру α_i определять $V_{1n}^{(i)}$. Такая процедура применена в [13].

В случае порфиринов можно полагать, что для ПС колебаний A_{1g} главным возмущающим уровнем является уровень полосы Core (S_4), так как состояние S_4 имеет ту же симметрию, что и состояние S_1 (B_{3u}), как следует из поляризационного спектра (поляризация флуоресценции положительна при возбуждении в коротковолновой области полосы Core [1]). Состояние S_3 , дающее другую компоненту полосы Core, имеет по тем же данным симметрию B_{2u} . Уровень S_3 является возмущающим уровнем

для НПС колебаний V_{10} и можно полагать, что он также играет главную роль в вибронном заимствовании интенсивностей. В принципе, для НПС колебаний возможно и участие уровня S_2 (полоса III), но известно, что интенсивность полосы II у собственно порфиринов слабо изменяется при значительных изменениях полосы III [9], т. е. по-видимому, главную роль в вибронном заимствовании играет все же полоса S_{0e} . Определенные по параметрам α_i матричные элементы V_{13} и V_{14} представлены в таблице. Матричные элементы V_{10} можно рассчитать квантовомеханически, при этом согласие результатов расчета с экспериментальными данными может служить критерием правильности волновых функций, применяемых при расчете.

Следует отметить, что для всех колебаний, кроме 1490 см^{-1} , интенсивность вибронного перехода больше в спектре поглощения, чем в спектре испускания. Это приводит к нарушению зеркальной симметрии интенсивностей в диффузных спектрах порфиринов, отмечавшемуся ранее [15].

Существование приближенной зеркальной симметрии квазилинейчатых спектров поглощения и флуоресценции, а также соответствующих поляризационных зависимостей убедительно доказывает принадлежность полос I и II к одному электронному переходу. Отступления от количественной зеркальной симметрии интенсивностей, имеющие место для ПС колебаний, естественно объясняются суперпозицией франк-кондоновского и герцберг-теллеровского механизмов проявления колебаний. В этом отношении имеется полная аналогия с некоторыми ароматическими соединениями [7, 13].

Литература

- [1] А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, В. А. Машенков, С. Ф. Шкирман. ДАН СССР, 163, 1367, 1965.
- [2] А. Н. Севченко, В. А. Машенков, К. Н. Соловьев. ДАН СССР, 179, 61, 1968.
- [3] U. Eisner, R. P. Linstead. J. Chem. Soc., 3742, 1955.
- [4] S. Krol. J. Org. Chem., 24, 2065, 1959.
- [5] С. А. Паркер. Фотолюминесценция растворов. Изд. «Мир», М., 1972.
- [6] А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман, М. В. Саржевская. ДАН СССР, 153, 1391, 1963.
- [7] D. P. Craig, G. V. Small. J. Chem. Phys., 50, 3827, 1969.
- [8] И. С. Осадько. Опт. и спектр., 32, 259, 1972.
- [9] К. Н. Соловьев. Опт. и спектр., 10, 737, 1961.
- [10] G. Herzberg, E. Teller. Z. physik. Chem., B21, 410, 1933.
- [11] H. Sponer, E. Teller. Revs. Mod. Phys., 13, 75, 1941.
- [12] A. C. Albrecht. J. Chem. Phys., 33, 156, 1960.
- [13] Т. Н. Болотникова, О. Ф. Ельникова. Опт. и спектр., 36, 293, 683, 895, 1974.
- [14] В. Л. Левшин. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.—Л., 1951.
- [15] К. Н. Соловьев. Автореф. канд. дисс., Минск, 1961.

Поступило в Редакцию 10 сентября 1974 г.