

УДК 535.373.3

МЕХАНИЗМ ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ Mn^{2+} В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ И КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ

Свешникова Е. Б., Строганов А. А.

Обнаружена красная люминесценция ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$ растворов $MnCl_2$ и $MnBr_2$ в воде, метаноле, диметилсульфоксиде и их дейтероаналогах при $T=295$ К. Измерены времена жизни ${}^4T_{1g}$ -состояния иона Mn^{2+} в этих растворителях. Определены константы скорости тушения возбужденного состояния иона Mn^{2+} растворенным кислородом, выявлены закономерности этого процесса. В кристаллогидратах и откаченных растворах этих солей изучен механизм безызлучательных переходов ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$. Показано, что индуктивно-резонансная теория безызлучательных переходов количественно предсказывает экспериментально наблюдаемый эффект дейтерирования воды и метанола на τ_{lum} иона, объясняет температурное тушение люминесценции ионов Mn^{2+} в этих растворах, позволяет объяснить различия во влиянии изменения температуры среды на τ_{lum} ионов Mn^{2+} в растворах и кристаллогидратах галоидных солей этого иона. Установлено существование фотохимического пути дезактивации Mn^{2+} в диметилсульфоксиде.

Активное участие d -орбиталей переходных металлов (ПМ) в образовании химических связей с лигандами повышает фотохимическую активность ионов ПМ. Решение вопроса о преобладающем механизме безызлучательной дезактивации является для них в отличие от ионов редкоземельных элементов непростой задачей. В твердых растворах и кристаллах безызлучательная дезактивация может осуществляться по механизму обратимой или необратимой фотохимической реакции, по механизму непосредственного размена электронной энергии в колебательную (физический механизм), может быть обусловлена концентрационным тушением в ассоциатах ионов переходных металлов. В жидких растворах к этим механизмам добавляется еще механизм диффузионного тушения растворенными посторонними тушителями, в частности молекулярным кислородом.

Ион двухвалентного марганца является удобным объектом для исследования механизма безызлучательной дезактивации, поскольку известно, что это его состояние окисления является весьма устойчивым [1]. Люминесценцию иона удается наблюдать в ряде оксидных стекол [2], кристаллогидратах [3, 4] и в замороженных растворах галоидных солей [5, 6]. Ранее [5, 6] было показано, что нагревание этих растворов ведет к температурному тушению люминесценции. Цель данной работы — выяснить механизм этого тушения.

При изучении безызлучательных переходов в ионах РЗЭ было установлено, что при физическом механизме температурное тушение люминесценции наблюдается лишь в тех системах, в которых для наиболее высокочастотных колебаний $h\nu_{\text{кол}}^B \approx kT$. Поскольку в органических растворителях $h\nu_{\text{кол}}^B \gg kT$, тушение люминесценции при переходе от замороженных растворов к жидким наблюдалось лишь в случае фотохимической реакции в возбужденном состоянии.

Из-за сильного температурного тушения люминесценции ионов ПМ в жидких растворах данные об их люминесценции очень скудны [7], и по аналогии с ионами РЗЭ обычно предполагается, что причиной температурного тушения люминесценции является фотохимическая реакция в возбужденном состоянии иона. Ниже мы покажем, что для растворов и кристаллогидратов галоидных

солей марганца применение индуктивно-резонансной теории позволяет в большинстве случаев объяснить наблюдаемое температурное тушение люминесценции Mn^{2+} .

Методика

Соли Mn^{2+} вводились в раствор в виде кристаллогидратов $MnX_2 \cdot 4H_2O$ или $MnX_2 \cdot 4D_2O$, где $X=Cl, Br$. Дейтерированные соли получены перекристаллизацией из D_2O . Использовались растворители: вода, метанол, диметилсульфоксид и их дейтероаналоги. Все неводные растворы многократно осушались цеолитами типа KA (размер пор 3 Å).

Спектры люминесценции измерялись на спектральной установке, проградуированной по спектральной чувствительности. τ_{lum} измерялось с помощью

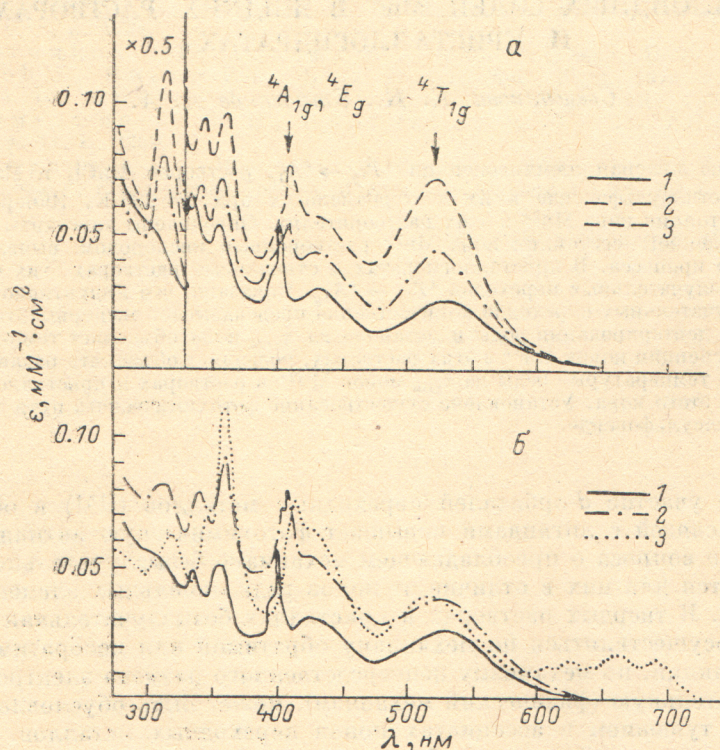


Рис. 1. Зависимость спектров поглощения растворов MnX_2 в воде от концентрации растворенной соли марганца и добавок LiX , $T=295$ К.

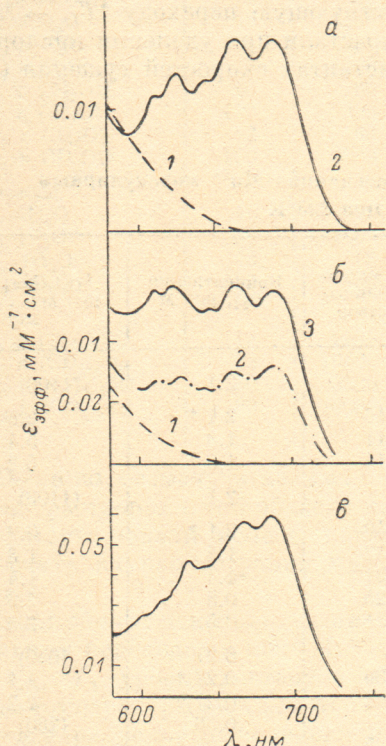
a — раствор $MnBr_2$ в воде: 1 — 1, 2 — 4, 3 — 8 М; б — раствор $MnCl_2$ в воде: 1 — 1, 2 — 4 М, 3 — раствор 1 М $MnCl_2$ и 10 М $LiCl$.

ФЭУ-83 и запоминающего осциллографа С8-1 при возбуждении азотным лазером ЛГИ-21 ($\lambda_{возб}=337$ нм, $\tau_{имп}=10^{-8}$ с) или импульсной ксеноновой лампой ИСП-400 ($\tau_{имп}=4.5 \cdot 10^{-6}$ с).

Спектры поглощения растворов, растворителей и кристаллогидратов измерены на спектрометре Cary-17D. Вероятности излучательных переходов в комплексах Mn^{2+} рассчитывались по формуле Кравца. Результаты для 77 К хорошо согласуются с [6], где k_n оценивалось из сравнения τ_{lum} и квантового выхода люминесценции.

Структура и состав первой координационной сферы Mn^{2+} определялись по спектрам поглощения. Оптические переходы в тетраэдрических структурах в отличие от октаэдрических имеют на порядок большую интенсивность и отличаются по положению всех полос. Спектры поглощения октаэдрических комплексов разного состава также различаются между собой по интенсивности и положению полос (рис. 1). Особенно хорошо характеризует состав комплекса положения λ_{max} узкой полосы ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, 4E_g . Так, при концентрациях MnX_2 ($X=Cl, Br$) меньше 0.5 М в воде имеем подавляющее большинство ком-

плексов $(\text{Mn} \cdot 6\text{H}_2\text{O})^{2+}$, которым соответствует $\lambda_{\text{max}} = 401$ нм. Увеличение концентрации MnX_2 в воде ведет к внедрению аниона в координационный октаэдр Mn^{2+} , что видно по увеличению, различному для Cl^- и Br^- , интенсивности затрещенного по спине поглощения во всей изучаемой области. Такие комплексы $(\text{MnX} \cdot 5\text{H}_2\text{O})^+$ имеют $\lambda_{\text{max}} = 408$ нм. Добавление в водный раствор MnX_2 высоких концентраций LiX ведет к появлению комплексов $(\text{MnX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, соответствующих $\lambda_{\text{max}} = 412$ нм (рис. 1). Одновременно в спектре поглощения появляются полосы ассоциатов комплексов Mn^{2+} (рис. 1, 2). Аналогичные полосы поглощения кластеров наблюдались в концентрированных растворах MnX_2 в метаноле и диметилсульфоксиде (рис. 2).¹ В этих растворителях добавление LiX в растворы MnX_2 сначала приводит к росту числа двух-



начала приводит к росту числа двух-

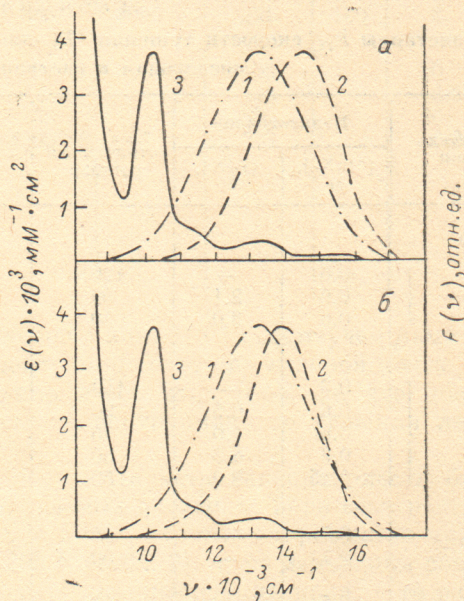


Рис. 2. Зависимость спектров поглощения ассоциатов Mn^{2+} в октаэдрическом окружении от концентрации соли в растворе, $T = 295$ К.

а — раствор 6 М MnCl_2 в воде (1), раствор 1 М MnCl_2 и 10 М LiCl в воде (2); б — раствор MnCl_2 в метаноле: 1 — 0,5, 2 — 2 М; раствор 1 М MnCl_2 и 4,1 М LiCl в метаноле — 3; в — раствор MnCl_2 в диметилсульфоксиде, 0,1 — 1,5 М. Примечание: $\epsilon_{\text{эфф}} = D_{\text{асс}} l^{-1} (\text{[Mn}^{2+}])^{-1}$.

Рис. 3. Перекрывание спектров люминесценции Mn^{2+} и спектров поглощения растворителя.

а — изменение перекрытия спектров при изменении агрегатного состояния системы при 295 К: 1 — люминесценция MnCl_2 в D_2O или CD_3OD , 2 — люминесценция кристаллогидрата $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$, 3 — спектр колебательного поглощения H_2O при 295 К; б — изменение перекрытия спектров при изменении температуры раствора; 1 — люминесценция MnCl_2 в D_2O или CD_3OD при 295 К, 2 — люминесценция MnCl_2 в D_2O или CD_3OD при 77 К (совпадает со спектром люминесценции кристаллогидрата $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ при 77 К), 3 — спектр колебательного поглощения H_2O при 295 К.

анионных октаэдров, сопровождающемуся ростом интенсивности полос поглощения ассоциатов. Дальнейшее увеличение концентрации LiX в растворе ведет к перестройке октаэдра в тетраэдр и исчезновению полос поглощения ассоциатов.

Концентрация O_2 в растворах, содержащих высокие концентрации солей, оценивалась путем сравнения для разных растворов давления, создаваемого растворенными газами над раствором, в объеме, предварительно откачанном от атмосферного воздуха. При этом для растворов с концентрацией соли ~ 1 М концентрация O_2 принималась равной известной величине для чистых растворителей. Константы скорости тушения люминесценции Mn^{2+} кислородом полу-

¹ По-видимому, присутствие ассоциатов Cr^{3+} в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, активированных Cr^{3+} , является причиной появления в их спектрах поглощения неидентифицированных в [8] полос, лежащих с длинноволновой стороны по отношению к спектру люминесценции Cr^{3+} .

чены из наклона прямых штерн-фольмеровской зависимости $\tau_{\text{люм}}^0/\tau_{\text{люм}}$ от концентрации растворенного O_2 , которая варьировалась путем изменения давления O_2 над раствором от 0 до 1 атм.

Экспериментальная часть

Мы обнаружили люминесценцию октаэдрических комплексов галоидных солей марганца в воде, спирте, диметилсульфоксиде и их дейтероаналогах при комнатной температуре (рис. 3), соответствующую переходу ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$. Интенсивность и $\tau_{\text{люм}}$ этой люминесценции возрастали при удалении кислорода из раствора. В табл. 1 собраны данные о константах скоростей тушения (k_{O_2}) люминесценции Mn^{2+} кислородом.

Таблица 1
Константы k_{O_2} скорости тушения ${}^4T_{1g}$ -люминесценции Mn^{2+} молекулярным кислородом в растворах при 295 К

Растворитель X-анион	Концентрация		$\tau_{\text{люм}}$, мкс откачаный раствор	$\tau_{\text{люм}}$, мкс не откачаный раствор	Концентрация [O_2], 10^{-3} М	k_{O_2} ($k_{\text{диф}}$), 10^{-7} М $^{-1}$ · с $^{-1}$
	[MnX_2], М	[LiX], М				
CD_3OD					2.1	(1100)
$\text{X}=\text{Cl}^-$	0.6	—	120	16	2.1 *	2.6
	0.6	2.1	50	11	1.3	5.4
	0.6	3.0	50	14	1.0	5.2
CD_3OD					2.1	(1100)
$\text{X}=\text{Br}^-$	0.3	—	150	40	2.1 *	0.9
	0.6	0.5	90	32	1.5	1.3
	0.6	1.0	75	31	1.4	1.4
	0.6	4.5	50	25	0.8	2.5
	0.25	8.0	50	31	0.5	2.3
D_2O					0.27	(650)
$\text{X}=\text{Cl}^-$	0.7	—	45	35	0.27 *	4.1
$\text{X}=\text{Br}^-$	0.7	—	56	42	0.27 *	2.2
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$					0.36	(260)
$\text{X}=\text{Cl}^-$	0.5	—	13	5	0.36 *	33
$\text{X}=\text{Br}^-$	0.5	—	30	12	0.36 *	14

Примечание. * Концентрация O_2 в этих растворах принята равной концентрации кислорода в чистом растворителе [10, 11].

Молекулярный кислород может тушить люминесценцию Mn^{2+} по механизму обменно-резонансного переноса энергии на ${}^1\Delta_g$ - и ${}^1\Sigma_g$ -уровни, так как при этом процессе сохраняются спин и энергия системы. Можно предположить также фотоокисление Mn^{2+} кислородом. Оба этих процесса требуют перекрывания электронных оболочек иона и молекулы кислорода, их эффективность должна определяться скоростью диффузии, вероятностью образования комплекса столкновения и временем его жизни.

Из табл. 1 видно, что во всех растворителях величины k_{O_2} были значительно ниже диффузионных. Наблюдались следующие закономерности: 1) величины k_{O_2} увеличивались с ростом числа анионов в первой координационной сфере иона; 2) во всех растворителях величины k_{O_2} росли с уменьшением размера аниона соли (переход от бромидов к хлоридам); 3) величина k_{O_2} варьировалась более чем на порядок при замене растворителя, и эти изменения не коррелировали с константами скоростей диффузии.

Перечисленные факты свидетельствуют в пользу того, что во всех растворителях далеко не каждое столкновение приводит к тушению люминесценции Mn^{2+} , причем анионы являются промежуточными мостиками в комплексах столкновения сольватированного иона Mn^{2+} и O_2 . Эти результаты существенно дополняют немногочисленные данные по тушению люминесценции низколабильных комплексов ПМ в растворах [9], где также наблюдалась зависимость k_{O_2} от свойств лигандов комплекса.

Таблица 2

Сравнение рассчитанных и экспериментальных величин $\tau_{\text{люм}}$ Mn^{2+} в обескислороженных растворах и кристаллогидратах при 77 и 295 К

Растворы	$\tau_{\text{люм}}$, мкс		$\tau_{\text{люм}}$, мкс		$k_{\text{и}}$, с ⁻¹		$\int F^{\text{н}}(\nu) \varepsilon_i(\nu) \nu^{-4} d\nu$, 10 ²² мМ ⁻¹ · см ²	
	295 К	77 К	295 К	77 К	295 К	77 К	295 К	77 К
MnCl ₂ в H ₂ O	5.3	42	6.1	63	105	48	280	60
MnCl ₂ в D ₂ O	45	1250	210	1500	105	48	8	2
MnBr ₂ в H ₂ O	4.5	35	6.0	57	233	106	130	33
MnBr ₂ в D ₂ O	56	1200	250	1250	233	106	3	1
MnCl ₂ в CH ₃ OH	10	60	12	70	100	36	150	90
MnCl ₂ в CD ₃ OD	120	2200	300	2300	100	36	6	2
MnBr ₂ в CH ₃ OH	12	80	12	110	231	100	65	20
MnBr ₂ в CD ₃ OD	150	3000	360	4000	231	100	2	0.3
Кристаллы								
MnCl ₂ · 4H ₂ O	46	75	51		105		50	
MnCl ₂ · 4D ₂ O	656	1800	1800		105		0.25	
MnBr ₂ · 4H ₂ O	43	75	58		233		20	
MnBr ₂ · 4D ₂ O	530	1400	1000		233		0.2	
Растворы								
MnCl ₂ в (CH ₃) ₂ SO	13	2400						
MnCl ₂ в (CD ₃) ₂ SO	13	16000						
MnBr ₂ в (CH ₃) ₂ SO	30	2500						
MnBr ₂ в (CD ₃) ₂ SO	30	16000						

Механизм безызлучательных переходов в ионе Mn^{2+} был изучен нами в отканных растворах в той области концентраций соли, при которой в воде и метаноле отсутствовали полосы поглощения ассоциатов (рис. 2), что позволило исключить из рассмотрения процессы концентрационного тушения люминесценции.

Были обнаружены следующие экспериментальные закономерности безызлучательных переходов в ионе Mn^{2+} в изучаемых системах: 1) во всех растворителях $\tau_{\text{люм}}$ $^4T_{1g}$ -уровня растворов MnBr_2 и MnCl_2 заметно сокращается при повышении температуры системы от 77 до 295 К (табл. 2), и эти изменения сопровождаются параллельным изменением выхода люминесценции иона, в то же время в кристаллогидратах этих солей температурное тушение люминесценции иона значительно слабее; 2) во всех системах, кроме растворов диметилсульфоксида, наблюдается значительное влияние дейтерирования растворителя на $\tau_{\text{люм}}$ иона Mn^{2+} (табл. 2).

Значительное влияние дейтерирования на $\tau_{\text{люм}}$ возбужденной системы является характерным признаком физического механизма размена энергии. Наличие этого эффекта во всем исследованном температурном интервале свидетельствует о неизменном механизме безызлучательного перехода в этих системах. В то же время, согласно любой из существующих теорий безызлучательных переходов с вероятностью k_0 , участие в размене энергии высокочастотных СН- и ОН-колебаний не может приводить к появлению зависимости $k_0(T)$, поскольку такая зависимость может появляться лишь в тех системах, где для колебаний, участвующих в размене энергии, $h\nu_{\text{кол}} \approx kT$.

Покажем, что предложенная ранее индуктивно-резонансная теория безызлучательных переходов [12] способна количественно объяснить эффект дейтерирования и зависимость $k_0(T)$ в растворах MnCl_2 и MnBr_2 , в воде и метаноле и кристаллогидратах этих солей, а также количественно предсказывать экспериментально наблюдаемые величины k_0 в этих системах. Согласно индуктивно-резонансной теории в диполь-дипольном приближении, k_0 может быть рассчитано по формуле, аналогичной формуле Ферстера,

$$k_0 = 8.8 \cdot 10^{-25} \kappa^2 n^{-4} k_{\text{и}} \sum_i N_i R_i^{-6} \int F^{\text{н}}(\nu) \varepsilon_i(\nu) \nu^{-4} d\nu,$$

где $F^{\text{н}}(\nu)$ — нормированный спектр люминесценции иона Mn^{2+} , $\varepsilon_i(\nu)$ — спектр поглощения высокочастотных колебаний системы, $k_{\text{и}}$ — вероятность излуча-

тельного перехода ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$, R_i — расстояние от области локализации электронного возбуждения до групп атомов, ответственных за высокочастотные колебания, акцентирующие энергию электронного возбуждения (используемые значения R_i взяты из кристаллографии и структурной химии [5, 6]).

В [5, 6] показано, что в размене энергии электронного возбуждения Mn^{2+} принимают участие не только высокочастотные колебания лигандов, но и низкочастотные полносимметричные колебания комплекса, формирующие его спектр люминесценции. Их частота порядка 400 см^{-1} , поэтому при переходе от 77 к 295 К существенно растет температурное заселение их фоонных состояний. Это приводит [13] к уширению и сдвигу в красную сторону спектра люминесценции, т. е. к значительному увеличению его перекрывания со спектром поглощения растворителя (рис. 3). Согласно индуктивно-резонансной теории, это означает значительный рост k_6 с увеличением температуры системы.

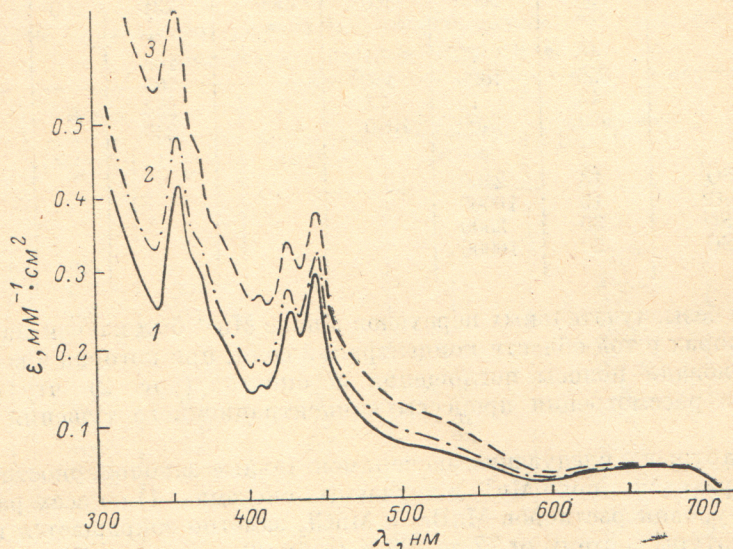


Рис. 4. Возникновение поглощения продуктов фотореакции при облучении раствора $MnCl_2$ в диметилсульфоксиде при 295 К светом ртутной лампы ДРШ-250 через фильтры, выделяющие спектральную область 400—600 нм; 1 — до начала облучения, 2 — после 1 мин облучения, 3 — после 3 мин облучения.

Спектр люминесценции кристаллогидрата $MnX_2 \cdot 4H_2O$, совпадающий при 77 К со спектром раствора MnX_2 , при повышении температуры, напротив, сдвигается в синюю сторону, одновременно уширяясь (рис. 3).² Такое изменение спектра люминесценции ведет к тому, что его перекрывание со спектром поглощения растворителя мало меняется при увеличении температуры. Соответственно, по индуктивно-резонансной теории, мало должно меняться и k_6 этой системы.

При учете экспериментально наблюдаемой температурной зависимости формула (1) дает значения k_6 , хорошо согласующиеся с экспериментальными величинами (табл. 2). Этот факт позволяет утверждать, что в кристаллогидратах и растворах Mn^{2+} в воде и метаноле безызлучательная дезактивация ${}^4T_{1g}$ -состояния представляет собой индуктивно-резонансный диполь-дипольный электронно-колебательный перенос энергии. В этих системах применение формулы (1) позволяет количественно предсказывать величины k_6 во всем изученном температурном интервале в любом агрегатном состоянии в конденсированной фазе.

Однако не все экспериментальные данные о температурном тушении люминесценции ионов Mn^{2+} могут быть объяснены в рамках представлений о физи-

² Плавный характер сдвига уровня ${}^4T_{1g}$ в кристаллогидратах $MnX_2 \cdot 4H_2O$ указывает, что сдвиг не связан с фазовым переходом и может быть вызван [14] температурным расширением кристалла.

ческом механизме безызлучательных переходов. Не поддается объяснению с позиций электронно-колебательного размена энергии крутое падение $\tau_{\text{люм}}$ и наблюдающееся отсутствие влияния дейтерирования на $\tau_{\text{люм}}$ красной люминесценции Mn^{2+} в диметилсульфоксиде (табл. 2). В пользу фотохимической природы дезактивации Mn^{2+} в этой системе говорит тот факт, что при облучении видимым светом (в области поглощения Mn^{2+}) откачаных растворов солей марганца в диметилсульфоксиде появляются продукты фотохимической реакции, которые легко могут быть зафиксированы по появлению широкой ультрафиолетовой полосы поглощения (рис. 4). Полосы поглощения Mn^{2+} при этом не меняются, что указывает на преимущественный возврат иона в исходное основное состояние. Из литературы (например, [15]) известно, что в присутствии ионов металлов, склонных к окислению, таких как Ti^{3+} , Sn^{2+} , диметилсульфоксид способен разлагаться с образованием диметилсульфида. Возможно, что Mn^{2+} в состоянии $^4T_{1g}$ также катализирует эту реакцию.

Добавление в эти растворы галогенида лития ингибирует фотохимическую реакцию разложения диметилсульфоксида.

В растворах MnX_2 в метаноле и диметилсульфоксиде добавление LiX переводит октаэдрические комплексы Mn^{2+} в тетраэдрические, однако соответствующая последним зеленая люминесценция для этих систем наблюдается лишь в стеклообразных матрицах, т. е. при низких температурах. Повышение температуры ведет к резкому падению $\tau_{\text{люм}}$ и квантового выхода зеленой люминесценции. Область крутого температурного тушения люминесценции совпадает с областью плавления стеклообразных растворов.

Таким образом, проведенное исследование демонстрирует многообразие процессов температурного тушения люминесценции ионов ПМ в растворах и кристаллогидратах: 1) В диапазоне температур 77—295 К доказано существование физического механизма размена энергии электронного возбуждения иона Mn^{2+} в колебательную энергию среды и доказана возможность количественного расчета вероятности этого процесса по индуктивно-резонансной теории в растворах и кристаллогидратах галогидных солей этого иона; 2) в жидких растворах исследованы закономерности тушения люминесценции ионов Mn^{2+} молекулярным кислородом; 3) в диметилсульфоксиде показана возможность протекания фотохимической реакции с участием этого иона, находящегося в октаэдрическом окружении; 4) показано, что переход к тетраэдрической структуре окружения иона ведет к резкому усилению температурного тушения люминесценции Mn^{2+} .

В заключение благодарим В. Л. Ермолаева за полезное обсуждение результатов работы.

Литература

- [1] Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М., 1969, т. 3, с. 246.
- [2] Reisfeld R., Kisilev A., Jorgensen C. H. — Chem. Phys. Lett., 1984, v. 111, p. 19—24.
- [3] Jia W., Brundage W. M., Yen W. M. — Phys. Rev. B, 1983, v. 27, p. 41—45.
- [4] Oelkrug D., Kempry W. — Ber. Bunsen. Gesellschaft, 1976, B. 80, S. 436—440.
- [5] Свешникова Е. Б., Наумов С. П. — Опт. и спектр., 1978, т. 45, в. 3, с. 505—509.
- [6] Наумов С. П., Свешникова Е. Б. — Опт. и спектр., 1978, т. 45, в. 5, с. 903—908.
- [7] Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977, с. 229—239.
- [8] Носенко А. Е., Билый А. И. — Опт. и спектр., 1984, т. 57, в. 5, с. 837—840.
- [9] Pfeil A. — J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 5395—5398.
- [10] Murov S. L., Handbook of Photochemistry. N. Y., 1973, p. 89.
- [11] Foley R. T. — J. Chem. Eng. Data, 1972, v. 17, p. 355.
- [12] Ermolaev V. L., Sveshnikova E. B. — J. Luminesc., 1979, v. 20, p. 387—395.
- [13] Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. М., 1968. 232 с.
- [14] Sturge M. D. — Phys. Rev., 1973, v. 8, p. 6—14.
- [15] Крешков А. П. Аналитическая химия неводных растворов. М., 1982. 256 с.

Поступило в Редакцию 8 октября 1985 г.