

Влияние лантаноидов на спектрально-люминесцентные свойства и фотостойкость органических красителей в силикатных золь-гель пленках

© Г.Е. Малашкевич, В.Б. Прокопенко*, Д.В. Демьяненко*, И.М. Мельниченко*

Институт молекулярной и атомной физики Академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

* Гомельский государственный университет,
246699 Гомель, Белоруссия

E-mail: llum@imaph.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 8 апреля 1999 г.)

С использованием золь-гель-метода синтезированы силикатные пленки, окрашенные на стадии золь родамином *C* либо метиленовым синим и дополнительно легированные солями церия либо лантана. Показано, что такое легирование ведет к уменьшению пиковой интенсивности и изменению формы $S_1 \leftarrow S_0$ -полосы красителей, а также к ее смещению, направление которого зависит от соотношения $H_2O:Si(OC_2H_5)_4$. Одновременно происходит увеличение фотостойкости молекул родамина *C*. Обнаруженные спектральные изменения объясняются образованием супрамолекул, включающих органические молекулы, редкоземельные ионы и элементы структурной сетки пленки, а повышение фотостойкости — главным образом усилением $T_1 \rightsquigarrow S_0$ -переходов красителя.

Возможность получения силикатных золь-гель-пленок, легированных высокой концентрацией органических красителей и обладающих приемлемой износостойкостью [1], стимулирует интерес к подобным материалам как к потенциальным светотрансформаторам и светофильтрам. В обоих случаях представляется перспективным дополнительное легирование этих пленок соединениями редкоземельных ионов. Такие ионы могут вступать в химические взаимодействия с ионогенными группами органических красителей и выполнять роль тушителей их возбужденных состояний. В результате возможно как изменение спектрально-люминесцентных характеристик красителей, так и повышение их фотостойкости, поскольку реакции фотохимического разложения органических молекул осуществляются в возбужденном состоянии [2,3]. В настоящей работе предпринята попытка выяснить эти аспекты на примере пленок, окрашенных родамином *C* (PC), либо метиленовым синим (MC), и дополнительно легированных солями лантана либо церия. Выбор указанных лантаноидов позволяет исключить из рассмотрения сравнительно изученные процессы резонансной передачи возбуждений редкоземельным ионам от органических молекул [4] и уменьшить влияние на последние, возникающих при ультрафиолетовом облучении матрицы носителей зарядов обоих знаков в результате захвата их ионами церия [5].

1. Материалы и методика эксперимента

Процесс получения пленок включал в себя приготовление золь путем гидролиза тетраэтилортосиликата в водно-спиртовом растворе в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора. При этом молярное соотношение $R = H_2O:Si(OC_2H_5)_4$ варьировалось от 2 до 10.

Далее происходило старение приготовленных золь в течение одной-двух недель и последующее растворение в них органических красителей и хлористых солей лантаноидов в требуемой концентрации *C*. Методом центрифугирования такой легированный (колегированный) золь наносился на кварцевые и кремниевые подложки; термообработка полученных пленок производилась при $250^\circ C$ в течение 5 min.

Контроль толщины пленки проводился на профилометре "Talystep" с погрешностью $\pm 5\%$. Спектры поглощения регистрировались с помощью спектрофотометров "Beckman-UV5270" и "Perkin Elmer-180" и представлялись в виде зависимости натурального показателя поглощения k , либо оптической плотности D от длины волны λ , либо волнового числа $\tilde{\nu}$. При этом в канал сравнения помещались однотипные подложки одинаковой толщины. Спектры люминесценции регистрировались с помощью спектрофлуориметра СДЛ-2, исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и представлялись в виде зависимости числа квантов люминесценции на единичный интервал длин волн $dn(\lambda)/d\lambda$ от длины волны. Кинетика люминесценции исследовалась с помощью спектрофлуориметра PRA-3000. Все измерения проводились при $T = 298 K$.

2. Результаты

На рис. 1 изображены спектры поглощения PC-, PC-CeCl₃- и CeCl₃-содержащих пленок, полученных при различных *R* и $C(PC) = C(CeCl_3) = 2 \text{ mass.}\%$. Видно, что спектр PC-содержащей пленки с $R = 2$ характеризуется интенсивной широкой полосой с максимумом при 555 nm и "плечом" при 525 nm, а также рядом менее интенсивных полос при $\lambda < 380 \text{ nm}$ (кривая 1). Для пленки с $R = 8$ имеет место уширение основной

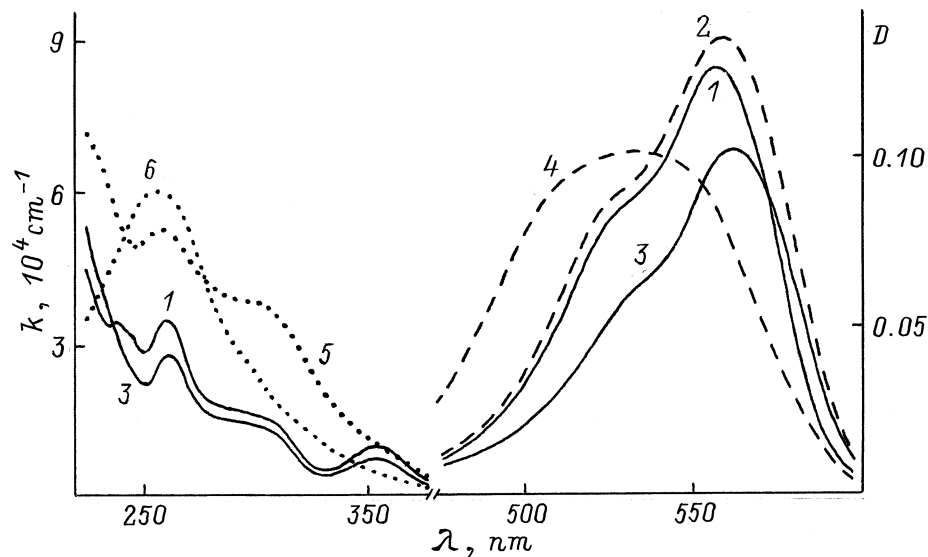


Рис. 1. Спектры поглощения PC - (1,2), $PC-CeCl_3$ - (3,4) и $CeCl_3$ -содержащих (5) пленок. $C(PC) = C(CeCl_3) = 2 \text{ mass.}\%$. $R = 2$ (1,3,5); 8 (2,4,6). Интенсивности кривых 1–4 и 5,6 даны в единицах k и D соответственно.

полосы и незначительное увеличение ее интенсивности (кривая 2). Спектр $PC-CeCl_3$ -содержащей пленки с $R = 2$ характеризуется bathochromным сдвигом основной полосы и существенным уменьшением интегрального поглощения (кривая 3). Наоборот, для аналогичной пленки с $R = 8$ наблюдается гипсохромный сдвиг основной полосы, сопровождающийся ее значительным уширением и уменьшением пиковой интенсивности (кривая 4). Увеличение R до 10 ведет к дальнейшему уширению основной полосы для обеих пленок и уменьшению ее гипсохромного сдвига при колегировании. Для $CeCl_3$ -содержащей пленки с $R = 2$ наиболее интенсивная полоса приходится на область короче 200 nm, а с ее длинноволновой стороны наблюдаются сильно перекрывающиеся полосы при 260 и 300 nm (кривая 5). При $R = 8$ максимум поглощения такой пленки лежит при 260 nm (кривая 6). Замещение Ce на La качественным изменением "спектроскопического поведения" PC в колегированных пленках не сопровождается. Заметим, что явной зависимости толщины пленок от величины R не наблюдалось, их толщина колебалась от 0.3 до 0.4 μm . Зато достоверно обнаружено, что введение солей лантаноидов сопровождается увеличением толщины колегированных пленок на 0.02–0.07 μm из-за повышения вязкости золя.

На рис. 2 изображены спектры поглощения нелегированных (кривые 1) и $CeCl_3$ -содержащих (кривые 2) пленок в области их наиболее интенсивной колебательной полосы, $C(CeCl_3) = 2 \text{ mass.}\%$. Видно, что для нелегированной пленки с $R = 2$ эта полоса (рис. 2, a) характеризуется максимумом при 1075 cm^{-1} и "плечом" при 1150 cm^{-1} . Увеличение R до 6 (рис. 2, b) и 10 (рис. 2, c) практически не отражается на ее полуширине и положении максимума. Легирование пленки с $R = 2$ хлоридом церия сопровождается небольшим ($\sim 3 \text{ cm}^{-1}$)

гипсохромным сдвигом этой полосы и усилением ее высокочастотной части при некотором ослаблении интегральной интенсивности (см. множитель при кривой 2, рис. 2, a). При $R = 6$ сдвиг данной полосы отсут-

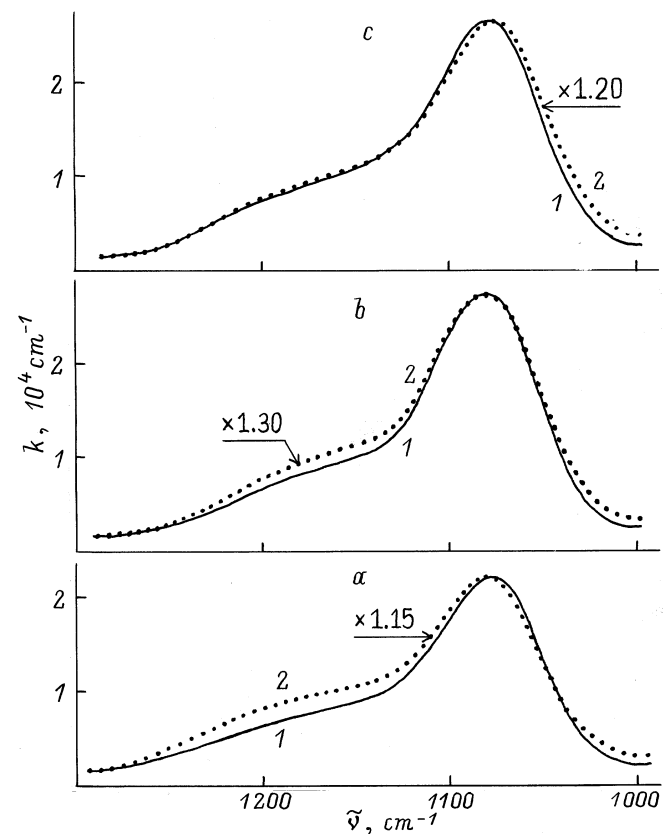


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения нелегированной (1) и $CeCl_3$ -содержащей (2) пленок. $C(CeCl_3) = 2 \text{ mass.}\%$. $R = 2$ (a), 4 (b), 10 (c).

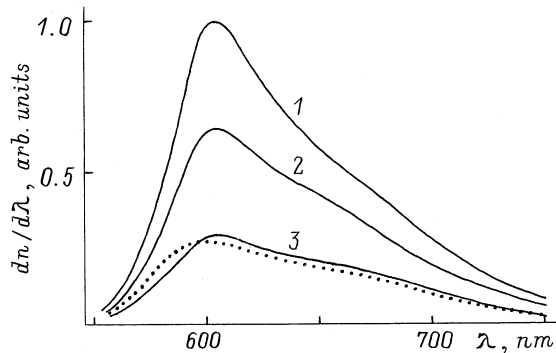


Рис. 3. Спектры люминесценции *PC*- (1), *PC-LaCl₃*- (2) и *PC-CeCl₃*-содержащих (3, 4) пленок. $C(PC) = C(LaCl_3) = C(CeCl_3) = 2 \text{ mass.}\%$. $R = 10$. λ_{exc} , nm: 520 (1–3); 480 (4).

ствует, ослабевает усиление ее высокочастотной части и наблюдается более существенное снижение интенсивности. Увеличение R до 10 ведет к батохромному сдвигу максимума этой полосы приблизительно на 4 cm^{-1} , отсутствию усиления ее высокочастотной составляющей и ослаблению снижения интегральной интенсивности.

На рис. 3 изображены спектры люминесценции *PC*-, *PC-LaCl₃*- и *PC-CeCl₃*-содержащих пленок с $R = 10$ и $C(PC) = C(LnCl_3) = 2 \text{ mass.}\%$, приведенные к одинаковому числу поглощенных квантов возбуждения. Как видно, спектр *PC*-содержащей пленки при длине волны возбуждающего излучения $\lambda_{exc} = 520 \text{ nm}$ представлен асимметричной широкой полосой с макси-

мумом при 600 nm (кривая 1). Заметим, что положение и форма этой полосы практически не зависят от λ_{exc} . Для *PC-LaCl₃*- и *PC-CeCl₃*-содержащих пленок наблюдается уширение люминесцентной полосы и уменьшение ее интегральной интенсивности (кривые 2 и 3 соответственно). Одновременно становится заметной зависимость ее положения от λ_{exc} (ср. кривую 3 с кривой 4, последняя получена при $\lambda_{exc} = 480 \text{ nm}$). Для *PC-LnCl₃*-содержащих пленок с иным значением R имеет место смещение полосы люминесценции, направление которого коррелирует с направлением смещения изображенных на рис. 1 абсорбционных полос.

На рис. 4 изображена кинетика затухания люминесценции *PC*- (a) и *PC-CeCl₃*-содержащих (b) пленок с $R = 8$ и $C(PC) = C(CeCl_3) = 2 \text{ mass.}\%$ при $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ и регистрации на длине волны $\lambda_{reg} = 620 \text{ nm}$. Как видно, процесс затухания для обеих пленок является неэкспоненциальным. Определяя его среднюю длительность по формуле $\bar{\tau} = (c_1\tau_1 + c_2\tau_2)/(c_1 + c_2)$, где c и τ — статистический вес и постоянная затухания составляющих экспоненциальных стадий, находим, что легирование церием ведет к увеличению $\bar{\tau}$ с 0.4 до 0.8 ns. Следует также указать, что для *PC-CeCl₃*-содержащей пленки дисперсия $\bar{\tau}$ от λ_{reg} приближается к 100% и в несколько раз превышает значение такой дисперсии для *PC*-содержащей пленки. При $R = 2$ и $\lambda_{reg} = 620 \text{ nm}$ значение $\bar{\tau}$ для обеих пленок в пределах ошибки эксперимента одинаково и составляет около 0.5 ns.

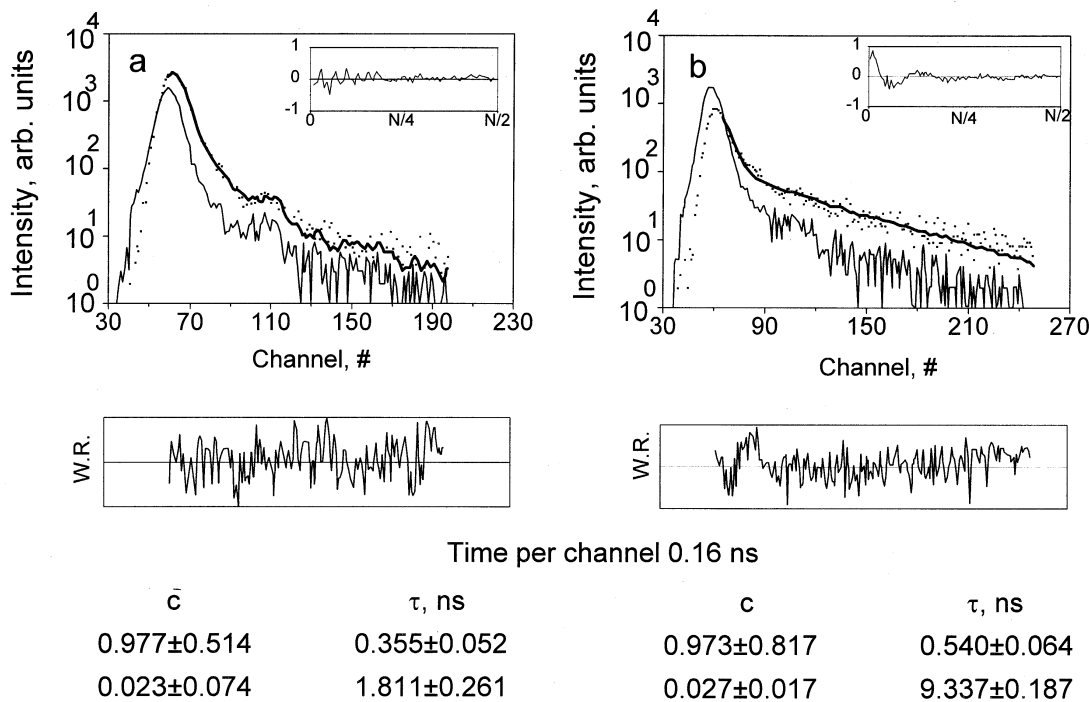


Рис. 4. Кинетика затухания люминесценции *PC*- (a) и *PC-CeCl₃*-содержащих (b) пленок с $C(PC) = C(CeCl_3) = 2 \text{ mass.}\%$. $R = 8$. $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$. $\lambda_{reg} = 620 \text{ nm}$.

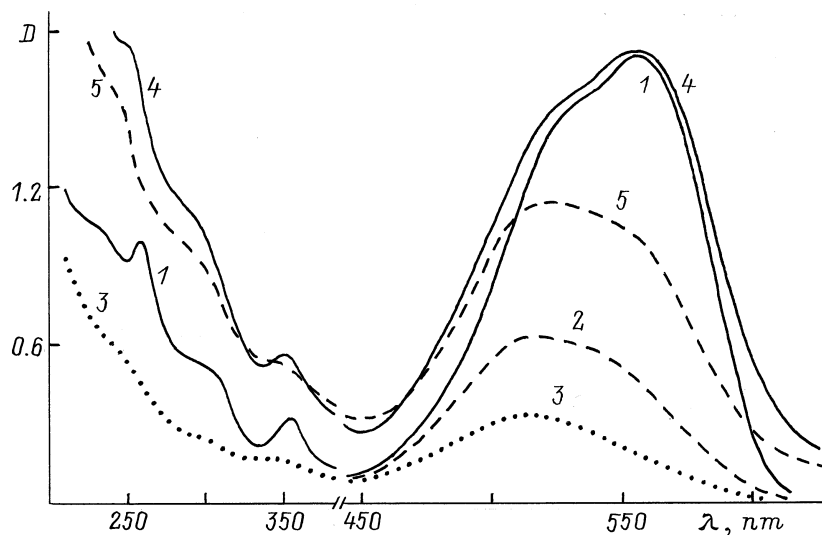


Рис. 5. Спектры поглощения *PC*- (1–3) и *PC-CeCl₃*-содержащих (4, 5) пленок до (1, 4) и после (2, 3, 5) облучения нефилтрованным излучением ксеноновой лампы с удельной мощностью 100 W/cm^2 в течение 45 min. Кривая 2 относится к пленке, облученной через подложку с CeCl_3 -содержащей пленкой. $C(\text{PC}) = 1.5C(\text{CeCl}_3) = 3 \text{ mass.}\%$. $R = 10$.

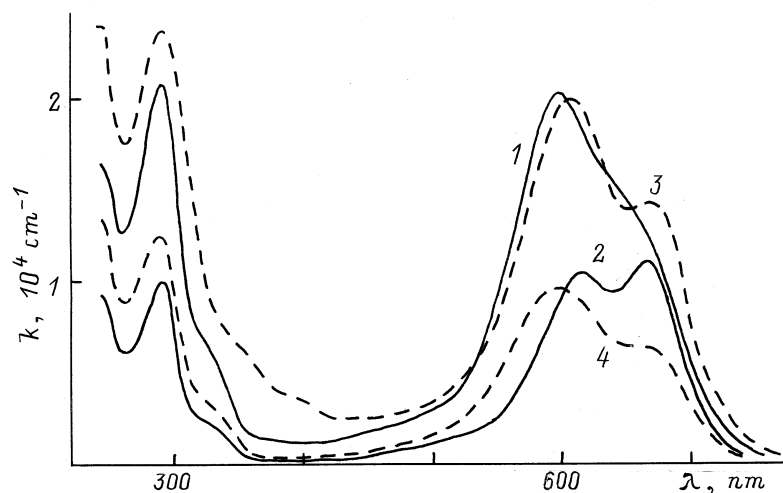


Рис. 6. Спектры поглощения *MC*- (1, 2) и *MC-CeCl₃*-содержащих (3, 4) пленок. $2C(\text{MC}) = C(\text{CeCl}_3) = 2 \text{ mass.}\%$. $R = 2$ (1, 3) и 4 (2, 4).

На рис. 5 изображены спектры поглощения *PC*- и *PC-CeCl₃*-содержащих пленок с $R = 10$ и $C(\text{PC}) = 1.5C(\text{CeCl}_3) = 3 \text{ mass.}\%$ до и после облучения в течение 45 min нефилтрованным излучением ксеноновой лампы ДКСШ-1000. Здесь же изображен спектр поглощения *PC*-содержащей пленки, которая облучалась в идентичных условиях через кварцевую подложку с CeCl_3 -содержащей пленкой. Удельная мощность облучения во всех случаях составляла $\sim 100 \text{ W/cm}^2$. Видно, что облучение *PC*-содержащей пленки через указанную подложку ведет к ослаблению основной полосы приблизительно на 60% (ср. кривые 1 и 2), а непосредственное облучение — на 80% (ср. кривые 1 и 3). Одновременно имеет место и деформация контура этой полосы. При облучении *PC-CeCl₃*-содержащей пленки ослабление основной полосы составляет около 30% (ср. кривые 4 и 5). Ослабление более коротковолновых полос для

обеих пленок менее существенно. Отметим, что при замещении Ce на La в коллоидированной пленке и облучении ее через подложку с CeCl_3 -содержащей пленкой интенсивность основной полосы также уменьшается приблизительно на 30%. С уменьшением R имеет место ослабление фотостойкости красителя как в *PC*-, так и в *PC-LnCl₃*-содержащих пленках. Причем влияние Ln на увеличение фотостойкости красителя также ослабляется.

На рис. 6 изображены спектры поглощения *MC*- и *MC-CeCl₃*-содержащих пленок при различных R и $2C(\text{MC}) = C(\text{CeCl}_3) = 2 \text{ mass.}\%$. Как видно, спектры *MC*-содержащей пленки при $R = 2$ (кривая 1) и 4 (кривая 2) существенно различаются. Для *MC-CeCl₃*-содержащих пленок имеет место заметный батохромный сдвиг длинноволновой абсорбционной полосы при $R = 2$ (кривая 3) и гипсохромный сдвиг при $R = 4$ (кривая 4), а также увеличение расщепления

индивидуальных составляющих этой полосы и перераспределение их интенсивностей. Замена Се на La принципиальных изменений в "спектроскопическое поведение" колегированных пленок не вносит. Заметного влияния присутствия в этих пленках редкоземельных элементов на фотостойкость красителя не обнаружено.

3. Обсуждение

Как известно [1,6], широкая интенсивная полоса в видимой части абсорбционного спектра *PC*-содержащей пленки (рис. 1) обусловлена $S_1 \leftarrow S_0$ переходами мономерных и ассоциированных молекул красителя. Зависимость интенсивности и полуширины этой полосы от R для *PC*-содержащих пленок можно объяснить изменением структуры матрицы, что отражается на связанных с ней водородными связями молекулах красителей. Как показано в [7], при увеличении R в диапазоне 2–10 структура полисилоксанов в золь изменяется от линейной до сферической. Значительное изменение спектров при введении солей лантаноидов может обуславливаться как взаимодействием ионогенных групп органических молекул с катионами Ln^{3+} , так и анионами Cl^- . Для выяснения истинной причины были приготовлены пленки, полученные из *PC*-содержащих золь, подвергнутых барботированию в течение 30 с газообразным хлором. Оказалось, что такое барботирование ведет к совершенно иному изменению спектров поглощения.¹ Кроме того, описанные изменения спектров сохраняются при легировании *PC*-содержащих пленок солями $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ вместо LnCl_3 . Это позволяет пренебречь влиянием кислотных остатков использованных солей на "спектроскопическое поведение" колегированных пленок. С другой стороны, смена направления смещения $S_1 \leftarrow S_0$ полосы *PC* в зависимости от R при колегировании свидетельствует о связи молекул красителя со структурными элементами матрицы с помощью редкоземельных ионов. Такой вывод подтверждается и существенным различием приведенных спектров Се-содержащих пленок, свидетельствующим о достаточно сильном химическом взаимодействии редкоземельных ионов со структурной сеткой матрицы. Что касается интерпретации этих спектров, то полоса при 260 нм обусловлена переносом заряда с лигандов на ионы Ce^{4+} , а полосы при 300 и короче 200 нм — межконфигурационными переходами ионов Ce^{3+} [8].

Приведенная на рис. 2 инфракрасная полоса поглощения нелегированных пленок обусловлена антисимметричными колебаниями связей Si–O [9]. Небольшое повышение ее интенсивности при $R = 6$ свидетельствует о некотором увеличении количества таких связей в пленке. При этом сила связи Si–O, судя по отсутствию смещения максимума рассматриваемой полосы, остается неизменной. Гипсохромный сдвиг этой полосы в результате легирования пленки с $R = 2$ хлоридом церия указывает

на усиление отмеченных связей, а повышение интенсивности ее высокочастотного плеча — на уменьшение (по нашим наблюдениям) стехиометрии матрицы. Наоборот, легирование при $R = 10$ ведет к ослаблению связей Si–O при сохранении стехиометрии. В промежуточном случае ($R = 6$) ослабление этих связей при легировании не происходит, однако стехиометрия матрицы понижается. Одновременно при всех значениях R имеет место (судя по множителю при кривых 2) заметное ослабление интегральной интенсивности приведенной полосы и соответственно количества связей Si–O. Отмеченное усиление связей и снижение стехиометрии при легировании хлоридом церия подтверждает сделанный выше вывод о химическом взаимодействии редкоземельных ионов со структурной сеткой пленки и возможности выполнения ими роли связующего звена между ней и органическими молекулами.

Широкая полоса люминесценции *PC*-содержащей пленки (рис. 3) обусловлена $S_1 \rightarrow S_0$ -переходами мономеров красителя, а небольшой перегиб на ее длинноволновом "крыле" можно связать с люминесценцией сложных ассоциатов [1]. Отсутствие изменений положения и формы этой полосы при смещении λ_{exc} свидетельствует о ее однородном уширении. Снижение интенсивности люминесценции *PC*- LaCl_3 -содержащей пленки логично объяснить усилением интеркомбинационных переходов молекул *PC* тяжелыми атомами [10]. Дальнейшее ослабление интенсивности люминесценции красителя при замещении La на Се вероятнее всего обусловлено безызлучательной передачей возбуждений из состояния S_1 на поглощающие в видимой области Се-содержащие кластеры [8], хотя не исключено и тушение по механизму переноса заряда [10]. Отсутствие для *PC*- LnCl_3 -содержащих пленок существенной деформации контура полосы люминесценции свидетельствует о слабом изменении соотношения мономеров и ассоциатов молекул красителя. В то же время появление для этих пленок зависимости положения полосы люминесценции от λ_{exc} указывает на затруднение переориентации ближайшего окружения молекул красителя за время жизни их возбужденного состояния. Такое затруднение может являться как следствием образования супрамолекул, так и сокращения $\bar{\tau}$.

Неэкспоненциальный характер затухания люминесценции *PC*-содержащей пленки (рис. 4) и низкое значение ее $\bar{\tau}$ (радиационная длительность люминесценции этого красителя в водном растворе ~ 20 ns [11]) свидетельствуют о сильном тушении люминесценции мономеров димерами и более сложными ассоциатами [12]. Несущественная зависимость $\bar{\tau}$ от R для подобных пленок может указывать на слабое изменение степени ассоциации молекул *PC* от структуры матрицы. Учитывая ослабление интенсивности люминесценции *PC*- LnCl_3 -содержащих пленок, логично было бы ожидать и уменьшение $\bar{\tau}$. Наблюдаемое же в эксперименте увеличение данного параметра при $R = 8$ позволяет предполагать повышение радиационной длительности люминесценции органических молекул. Такое

¹ Результаты такого исследования планируется изложить в отдельной работе.

предположение находится в согласии с уменьшением в результате введения CeCl_3 интенсивности, обусловленной главным образом мономерами [1] длинноволновой части основной полосы поглощения (см. рис. 1). При этом увеличение дисперсии $\bar{\tau}$ от $\lambda_{\text{рег}}$ свидетельствует о повышении неоднородности центров люминесценции, а отсутствие сокращения $\bar{\tau}$ позволяет связать отмеченное выше затруднение переориентации локального окружения возбужденных молекул красителя с их вхождением в состав супрамолекул.

Относительно слабое фотообесцвечивание коротковолновой части $S_1 \leftarrow S_0$ -полосы, облученной ксеноновой лампой PC -содержащей пленки (рис. 5), можно объяснить большей фотостойкостью ассоциатов, обеспечивающих сравнительно эффективную диссипацию энергии возбуждения [2]. Как известно [13], наиболее интенсивная полоса поглощения таких ассоциатов располагается с коротковолновой стороны $S_1 \leftarrow S_0$ -полосы поглощения мономеров. Сравнительно большая фотодеструкция этой пленки, облученной через кварцевую подложку с CeCl_3 -содержащей пленкой, свидетельствует об относительно слабом влиянии внутреннего фильтра на увеличение фотостойкости молекул красителя при колегировании хлоридом церия. При этом приблизительно одинаковое фотообесцвечивание PC - LaCl_3 -содержащей пленки, облученной через указанную подложку, и PC - CeCl_3 -содержащей пленки, характеризующейся значительно меньшей интенсивностью люминесценции (ср. кривые 2 и 3 на рис. 3), позволяет утверждать, что основным механизмом повышения фотостойкости красителя является усиление $T_1 \rightsquigarrow S_0$ переходов тяжелыми атомами. Действительно, подобные пленки даже при концентрации красителя, обеспечивающей пренебрежимо малую долю ассоциированных молекул, характеризуются весьма низким квантовым выходом люминесценции ($\eta < 1\%$ [1]). Это свидетельствует о высокой эффективности интерконверсии и может сопровождаться существенным заселением T_1 -состояния. Исходя из подобия контуров $S_1 \leftarrow S_0$ -полосы поглощения облученных PC - и PC - CeCl_3 -содержащих пленок, можно также полагать, что наблюдаемое повышение фотостойкости обеспечивается главным образом теми ассоциатами, органические молекулы которых связаны с редкоземельными ионами. Здесь следует отметить, что рассмотренное повышение фотостойкости PC не связано с ослаблением депротонирования карбоксильной группы этого красителя, также приводящего к его обесцвечиванию [14]. Такое утверждение подтверждается контрольным экспериментом, в результате которого обнаружено повышение фотостойкости LnCl_3 -содержащих пленок, легированных родамином 6Ж, не обесцвечивающимся при депротонировании.

”Спектроскопическое поведение” MC -содержащих пленок при колегировании хлоридом церия (рис. 6) не противоречит рассуждениям, изложенным при анализе рис. 1. Вместе с тем значительно большее, чем для PC -содержащей пленки, смещение основной абсорбционной полосы MC и перераспределение

интенсивностей ее индивидуальных компонент при изменении R свидетельствует о более сильной связи матрицы с молекулами этого красителя. По-видимому, это вызвано различием алкильных групп в ионогенных фрагментах $\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}^-$ и $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$ молекул PC и MC соответственно. Слабое изменение фотостойкости MC -содержащих пленок при легировании хлоридом церия дает основание считать, что образование носителей заряда при ультрафиолетовом облучении матрицы (они могут перехватываться ионами этого элемента [5]), также как и для рассмотренного выше случая, не оказывает заметного влияния на молекулы красителя.

Таким образом, присутствие редкоземельных элементов в содержащих краситель силикатных гель-пленках ведет к образованию супрамолекул, включающих органические молекулы, редкоземельные ионы и элементы структурной сетки. Образование подобных структур позволяет варьировать цветовые оттенки пленок и ведет к увеличению фотостойкости люминесцирующих красителей главным образом в результате усиления $T_1 \rightsquigarrow S_0$ -переходов.

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант № Ф97-116).

Список литературы

- [1] Г.Е. Малашкевич, Е.Н. Подденежный, И.М. Мельниченко, В.Б. Прокопенко, Д.В. Демьяненко. ФТТ **40**, 3, 466 (1998).
- [2] А.С. Черкасов, М.И. Снегов. В сб.: Спектроскопия фотопревращений в молекулах / Отв. ред. А.А. Красновский. Наука, Л. (1997). С. 161.
- [3] Г.Е. Кричевский. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. Химия, М. (1986). 247 с.
- [4] В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т.А. Шахвердов. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Наука, Л. (1977). С. 161.
- [5] А.А. Аппен. Химия стекла. Химия, Л. (1974). 352 с.
- [6] Л.В. Левшин, Е.Ю. Бехли, Т.Д. Славнова, В.И. Южаков. Оптика и спектроскопия **36**, 3, 503 (1974).
- [7] А.Н. Boonstra, С.А.М. Mulder. J. Non-Cryst. Solids. **105**, 201 (1988).
- [8] G.E. Malashkevich, E.N. Poddenezhny, I.M. Melnichenko, A.A. Voiko. J. Non-Cryst. Solids. **188**, 107 (1995).
- [9] А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Зинатне, Рига (1985). С. 159.
- [10] А.Н. Теренин. Фотоника молекул красителей. Наука, Л. (1967). С. 616.
- [11] A. Penzkofer, W. Falkenstein. Opt. & Quantum Electronics **10**, 399 (1978).
- [12] Л.В. Левшин, Е.Ю. Бехли, Т.Д. Славнова. Оптика и спектроскопия **36**, 3, 503 (1974).
- [13] А.К. Чибисов, Г.А. Кецле, Л.В. Левшин, Т.Д. Славнова. Оптика и спектроскопия **38**, 1, 83 (1975).
- [14] Г.А. Корсуновский, Х.Л. Арван. В сб.: Молекулярная фотоника. Наука, Л. (1970). С. 274.