

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**СОВЕЩАНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ****IV СОВЕЩАНИЕ ПО ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ****(Молекулярная люминесценция и люминесцентный анализ)**

С 20 по 25 июня 1955 г. в г. Минске происходило четвёртое совещание по люминесценции, созванное Академией наук БССР, Физическим институтом им. П. Н. Лебедева АН СССР и Гос. оптическим институтом им. С. И. Вавилова. В отличие от предыдущих, тематика настоящего совещания была ограничена вопросами молекулярной люминесценции. Это обусловлено значительным увеличением числа работ по молекулярной люминесценции, определяющимся научной и прикладной важностью проблемы. Исследование молекулярной люминесценции является одним из основных методов изучения строения отдельных молекул и вещества в конденсированной фазе, влияния окружающей среды на свойства молекул, энергетики и кинетики химических и физико-химических превращений, миграции энергии и т. п. Важнейшими из приложений молекулярной люминесценции являются разнообразные аналитические применения, основанные на чрезвычайно высокой чувствительности метода.

В работе совещания приняло участие более 200 делегатов, представителей различных областей науки и техники — физиков, химиков, биологов, геологов, медиков и др. Проведённое в г. Минске — новом центре исследований по люминесценции — совещание привлекло участников из 50 организаций, расположенных в 14 городах Союза. На десяти заседаниях совещания было прочитано более 50 докладов по различным вопросам молекулярной люминесценции и её применений. Шесть докладов, носивших обзорный характер, открывали заседания, посвящённые, как правило, определённому кругу вопросов.

В кратком вступительном слове председателя Оргкомитета по созыву совещания В. Л. Левшина была подчеркнута научная и практическая важность работ по исследованию молекулярной люминесценции и дан краткий обзор основных направлений этих исследований за последние годы. На первом заседании был прослушан ряд докладов, посвящённых межмолекулярной миграции энергии возбуждения, определяющей многие явления в физике, химии и биологии. Как известно, в классических работах С. И. Вавилова было показано, что люминесценция может служить одним из основных методов исследования процессов межмолекулярной миграции энергии.

Заседание открылось большим докладом А. Н. Теренина и В. Л. Ермолаева «Межмолекулярный перенос энергии возбуждения, проявляющийся в сенсibilизованной люминесценции». Авторы начали свой доклад с анализа работ по сенсibilизованной фотолюминесценции в жидких растворах и молекулярных кристаллах. В этих работах за по-

следние годы на базе тонких экспериментальных и теоретических исследований М. Д. Галанина, А. С. Давыдова, Ферстера, Шмиллена, Бауэна с сотрудниками, Н. Д. Жевандрова и др. были разработаны представления, описывающие процесс миграции энергии во многих деталях. Далее были рассмотрены работы по свечению жидких растворов под воздействием жёсткой радиации, авторы которых связывают явление с различными вариантами миграции энергии от молекул растворителя к центрам свечения (Каллманн и Фарст, Биркс и др.). Докладчики, однако, склоняются к точке зрения, что в рассматриваемом случае имеет место скорее свечение типа хемилюминесценции, связанное с использованием для возбуждения свечения энергии рекомбинации ионов, электронов и радикалов, образующихся в растворе под действием жёсткой радиации.

После рассмотрения работ по миграции энергии в гетерогенных системах авторы остановились на процессах, связанных с оптическими свойствами молекулярных комплексов, спектры поглощения и флуоресценции которых были изучены Ридом, Биром, Кетелааром с сотрудниками. Были также рассмотрены собственные исследования авторов доклада, обнаруживших и изучивших межмолекулярный перенос энергии с возбуждением триплетного уровня — сенсibilизованную фосфоресценцию в замороженных растворах органических соединений.

Доклад был закончен подробным разбором ряда работ по миграции энергии возбуждения и сенсibilизованной флуоресценции в биологических объектах (работы Френча и Юнга, Красновского, Баннистера и др.). Докладчики показали, что исследование сенсibilизованной люминесценции является одним из основных методов изучения межмолекулярной миграции энергии, играющей важную роль во многих физико-химических и биологических процессах.

Т. П. Беликова, М. Д. Галанин и З. А. Чижикова в докладе «Перенос энергии возбуждения от растворителя к растворённому люминофору в жидких и твёрдых растворах» сообщили о своих исследованиях свечения растворов терфенила в ксилоле и антрацена в толуоле при возбуждении в области поглощения растворителя. Анализ результатов, проведенный с точки зрения теории резонансного переноса энергии, показал, что вероятности такого процесса при концентрациях растворённого вещества порядка 10^{-3} г/мл достигают значений 0,5 — 1, т. е. превышают теоретические значения более, чем на порядок. Расхождение было объяснено существенной ролью, которую в текучих растворах играет передача энергии путём соударений, причём эффективность соударений авторы предлагают определять вероятностью резонансного переноса. Расхождения между измеренными и вычисленными значениями вероятности переноса для твёрдого раствора нафтацена в антрацене авторы объясняют миграцией энергии возбуждения по решётке кристалла, аналогичной в рассматриваемом смысле диффузии возбуждённых молекул в жидком растворе.

Доклад В. Л. Ермолаева был посвящён исследованию сенсibilизованной фосфоресценции ароматических соединений — явления, обнаруженного в 1952 г. А. Н. Терениным и докладчиком и состоящего в переносе электронной энергии возбуждения в замороженных растворах от молекул, находящихся на триплетном уровне, к невозбуждённым молекулам с переводом их на фосфоресцентный (триплетный) уровень. Автором был измерен относительный выход люминесценции акцептора энергии при возбуждении в полосе поглощения донора и обнаружено сокращение длительности послесвечения донора при введении акцептора. Анализ этого и других установленных автором фактов показывает, что явление действительно состоит в безизлучательном переносе энергии между триплетными уровнями донора и акцептора, аналогичном переносу между флуоресцентными уровнями, определяющему явление сенсibilизованной

флуоресценции. В сенсibilизированной фосфоресценции отчётливо проявляется специфическая квантовая сторона явления — при переносе сохраняется неизменным суммарный спин системы акцептор — донор.

Теоретическое исследование одного из аспектов процесса миграции энергии содержалось в докладе А. С. Селиваненко «Экситонное состояние несовершенного молекулярного кристалла». Докладчик рассмотрел «нелокализованный» экситон для полубесконечного молекулярного кристалла, учитывая границу кристалла как локальное возмущение решётки. Решение уравнения Шредингера приводит к экситонным волнам, волновой вектор которых параллелен границе кристалла. Это состояние названо «поверхностным экситоном». Появления линий, отвечающих уровням поверхностного экситона, следует ожидать в порошках или в кристаллах с развитой блочной структурой.

В следующем теоретическом докладе А. Ф. Лубченко была сделана попытка применения аппарата квантовой электродинамики для вычисления среднего радиационного времени жизни примесных центров и локализованных возбуждений. Автор получил выражения для зависимости среднего радиационного времени жизни от температуры, находящейся в удовлетворительном качественном согласии с экспериментальными данными.

Прочитанные доклады показали, что за последние годы исследования процессов миграции энергии возбуждения, начатые ещё С. И. Вавиловым, привели к выяснению общей картины явления и его деталей. В связи с этим возникла необходимость тщательного исследования других явлений, наблюдаемых при взаимодействии люминесцирующих молекул в растворах. Поэтому следующий круг вопросов, рассмотренных на совещании, был связан с выяснением роли молекулярных ассоциаций в явлениях люминесценции.

В. Л. Левшин начал свой доклад «Влияние ассоциации и других физико-химических факторов на люминесценцию и абсорбцию сложных молекул в растворах» с обзора основных экспериментальных данных, относящихся к влиянию концентрации на оптические свойства растворов, и показал широкое разнообразие концентрационных эффектов, свидетельствующее о различии межмолекулярных взаимодействий в растворах. Совокупность сложных концентрационных зависимостей оптических свойств растворов не может быть полностью описана в рамках миграционной теории, учитывающей лишь индуктивное взаимодействие молекул. Необходимо принимать во внимание наложение различных явлений, имеющее место в реальных системах. В связи с этим докладчик предложил ввести в рассмотрение влияние физико-химических факторов, действующих в концентрированных растворах, например ассоциацию молекул, таутомерные превращения, изменение степени ионизации, а также изменения непосредственного действия поля раствора на центры свечения. Далее в докладе были даны характерные признаки различных типов концентрационных эффектов, дающие возможность дифференцировать воздействия, испытываемые растворёнными молекулами. На этой основе рассмотрены концентрационные зависимости нескольких групп люминесцирующих соединений. В заключение, рассматривая предпосылки построения общей теории рассматриваемых явлений, докладчик указал на возможность объяснения расхождения в ходе изменений длительности и выхода свечения растворов путём учёта неактивного поглощения ассоциатов и миграции энергии от центров свечения к ним.

Концентрационные явления в растворах цианиновых красителей были исследованы Л. Д. Деркачевой по спектрам поглощения и люминесценции. При этом было установлено, что ассоциация рассматриваемых молекул может происходить не только в воде, но и в других растворителях, отличающихся высокими значениями диэлектрической постоянной.

Ассоциация, обусловленная дисперсионными силами, заканчивается образованием димеров, которые в водных растворах служат элементами нитевидных макромолекул. В работе были определены спектры поглощения димерных молекул и, по температурным зависимостям спектров, найдена теплота димеризации. Была определена сила осциллятора, соответствующая узкой полосе, связанной с макромолекулами, равная 1,03 при расчёте на одну молекулу псевдоизоцианина, входящую в цепочку. Методом А. С. Давыдова в работе был произведён расчёт направлений поляризации поглощения для цепочки, рассматриваемой как линейный кристалл. Получено хорошее согласие с опытными данными.

Л. В. Левшин доложил результаты исследования люминесценции и абсорбции концентрированных растворов 3,6-диаминоакридина. Детально изучив зависимость спектров поглощения и люминесценции от концентрации исследуемого вещества и от температуры, автор установил некоторые противоречия результатов опыта с предположением о существовании в растворе ассоциатов. Наблюдаемые изменения в спектрах (ослабление одной полосы и усиление другой) автор связывает с переходом исследуемого вещества из одной формы в другую при изменении концентрации водородных ионов в растворе, которая в свою очередь зависит от концентрации изучаемого вещества, являющегося сильным основанием. Результаты доложенной работы иллюстрируют важность учета осложняющих обстоятельств при исследовании концентрационных явлений.

В. Л. Левшин и Е. Г. Баранова в своём исследовании природы концентрационных явлений в растворах родаминов установили, что концентрационные зависимости оптических свойств растворов этих веществ не связаны с изменениями концентрации водородных ионов в растворе, сопровождающими изменения концентрации красителей. Эти зависимости, как показали авторы, обусловлены ассоциационными явлениями. Анализ спектров приводит при этом к выводу, что ассоциации молекул осуществляются путём взаимодействия π -электронов. Авторами были проведены количественные измерения концентрационных и температурных зависимостей спектров поглощения растворов и на основании результатов опыта определена степень ассоциации молекул родамина в растворах. Полученные данные хорошо согласуются с независимыми определениями, осуществлёнными на основании опытов авторов по разгоранию флуоресценции вследствие распада нефлуоресцирующих комплексов при повышении температуры растворов.

Влияние ассоциации красителя на люминесценцию замороженных спиртовых растворов акридина оранжевого было исследовано в работе Л. А. Кузнецовой и Б. Я. Свешникова. Авторы установили, что при малых концентрациях красителя спектры фосфоресценции и суммарного свечения обладают тождественной колебательной структурой. Таким образом, нижнее состояние, вопреки утверждениям Цанкера, является общим для переходов, определяющих флуоресценцию и фосфоресценцию. Сильное изменение спектров флуоресценции в области высоких концентраций привело авторов к выводу о наличии флуоресценции у димеров и тетрамеров красителя. Исследование длительности свечения на фазовом флуорометре показало, что ассоциация вызывает значительное увеличение длительности флуоресцентного состояния. Длительность фосфоресценции, так же как и спектр фосфоресценции, не зависит от концентрации красителя. Обнаруженное авторами увеличение относительного выхода фосфоресценции с ростом концентрации позволило сделать вывод об увеличении вероятности перехода из флуоресцентного состояния в метастабильное по мере ассоциации красителя.

К циклу докладов, посвящённых исследованию влияния ассоциации сложных молекул на их люминесцентные свойства, примыкал доклад

А. Л. Арван, изучавшей по спектрам поглощения влияние органических примесей на агрегацию красителей в водных растворах. В доложенной работе было установлено, что присутствие ряда органических примесей (спиртов, кетонов, пиридина, хинолина и др.) в водном растворе агрегированного красителя уменьшает степень агрегации. В гомологическом ряду спиртов активность в отношении дезагрегации возрастает с повышением порядкового номера спирта. Активность изоспиртов оказывается несколько более низкой, чем активность соответствующих нормальных спиртов. Различие в активности связывается в работе с различной способностью спиртов к образованию межмолекулярных связей. Дезагрегирующее действие органических примесей было объяснено с помощью предположения об образовании в растворах комплексов: красителей — органический растворитель — вода, препятствующих агрегации красителей.

Прочитанные на третьем заседании доклады, посвященные экспериментальному и теоретическому исследованию спектров люминесценции и поглощения, показали, что за годы, истекающие со времени последнего совещания по люминесценции, достигнуты известные успехи.

Обзорный доклад Б. С. Непорента «Закономерности в спектрах флуоресценции и поглощения и строение уровней сложных молекул» содержал в первой части рассмотрение результатов исследований автора с сотрудниками. В этих исследованиях было показано, что подразделение молекул на обладающие модуляционными спектрами и спектрами затухания свойственно различным классам ароматических соединений, причём переход от одних спектров к другим происходит по мере усиления воздействия замещающих групп на ароматический остаток молекулы. Веществам, обладающим спектрами затухания, свойственно отсутствие длительного свечения и продвижение границы антистоксова падения выхода флуоресценции далеко в область спектра флуоресценции. При этом частота, соответствующая расстоянию между электронными уровнями при поглощении света, определяется положением максимума спектра поглощения. Анализируя полученные результаты, автор приходит к выводу, что в случае спектров затухания положение всех электронных уровней молекулы зависит от её энергетического состояния и, в частности, расстояние между электронными уровнями при флуоресценции определяется положением максимума полосы флуоресценции. При возбуждении электронная система молекулы испытывает существенные изменения, и ширина спектров определяется скоростью происходящего после поглощения кванта изменения структурных параметров молекулы, связанных с состоянием её электронной оболочки. Докладчиком были рассмотрены примеры, подтверждающие приведённую точку зрения. В классической аналогии соответствующая электронная система должна описываться как нелинейный осциллятор. По мнению автора, рассмотренный механизм образования сплошных спектров должен быть весьма распространённым среди сложных органических веществ.

Б. И. Степанов в доложил результаты расчёта контура полос поглощения и испускания сложных молекул. Исходя, как и предыдущие исследователи, из одномерной конфигурационной модели, основанной на сильном взаимодействии колебательных степеней свободы сложных молекул, автор учёл распределение молекул по значениям запаса колебательной энергии и по конфигурационной координате, используя при этом функцию распределения, полученную им ранее для «серого вещества». Кроме того, автором было допущено, что в процессе электронного перехода изменяются положения ядер молекулы. Полученные в результате выражения содержат меньше постоянных, чем предложенные другими исследователями.

Допущение автора об изменении положения ядер в процессе электронного перехода вызвало оживлённую дискуссию.

Спектры и выход антистоксовой и стоксовой флуоресценции паров ароматических соединений при возбуждении в широкой области спектра при различных температурах и упругостях паров были исследованы Б. С. Непорентом и Н. А. Борисевичем. Авторы установили, что в отдельных случаях абсолютные значения выхода флуоресценции паров превышают таковые для растворов и показали, что спектр выхода паров, включающий, как известно, нисходящую ветвь не только в антистоксовой, но и в стоксовой области, служит характеристикой изучаемой молекулы. Исследования авторов показали, что уменьшение выхода флуоресценции в антистоксовой области связано с внутримолекулярными процессами, происходящими непосредственно при возбуждении молекулы, и обусловлено тушением первого рода. За возбуждение антистоксовой флуоресценции ответственные молекулы, обладающие избытком колебательной энергии, за истощение — молекулы с малым её запасом. Тщательные измерения авторов показали, что всякое изменение выхода сопровождается весьма незначительными, но вполне определёнными изменениями формы спектров флуоресценции.

В работе А. С. Черкасова исследовались спектры поглощения и флуоресценции и квантовые выходы флуоресценции спиртовых растворов ряда алкил- и арил-замещённых антрацена, а также нитро-, амин- и ациламино-производных. Детально изучив влияние природы и положения различных заместителей на характер и положение спектров и на выход люминесценции, докладчик установил ряд существенных эмпирических закономерностей, управляющих спектрами и выходом люминесценции сложных молекул. Выступавшие в дискуссии отмечали продемонстрированную в работе плодотворность сочетания химической препаративной работы с исследованием физических характеристик для решения одного из основных вопросов молекулярной люминесценции — вопроса о связи между строением молекул и их люминесцентными характеристиками.

Э. В. Шпольский и Л. А. Климова доложили результаты исследования влияния растворителя на спектры люминесценции ароматических углеводородов при низких температурах. Авторы детально изучили обнаруженную ими ранее тонкую структуру спектров флуоресценции замороженных растворов коронена, 3,4-бензилпирена и других соединений с конденсированными ядрами в нормальных алифатических углеводородах. В работе было также детально исследовано длительное свечение, характер расщепления полос в котором отличается от наблюдаемого в спектрах флуоресценции. Величина и характер расщепления полос в спектрах флуоресценции и фосфоресценции сильно различаются для растворителей, мало отличающихся по основным физическим свойствам (гексан—гептан—октан—нонан). Анализ полученных данных привёл авторов к выводу, что расщепление полос в спектрах связано с наложением малых частот решётки растворителя на уровни исследуемых молекул. Это объяснение согласуется с соотношением размеров исследуемых молекул и элементарных ячеек кристаллов растворителей, вызывающих появление тонкой структуры спектров (гексан—нонан).

В докладе Т. Н. Годнева «О природе хлорофилл-протеин-липидного комплекса» были рассмотрены представляющие большой научный интерес вопросы оптических исследований свойств хлорофилла. В результате анализа обширного литературного материала автор предложил некоторые изменения принятой в последнее время другими исследователями схемы строения рассматриваемого комплекса. Далее автор указал на важность исследований спектров хлорофилла для решения вопроса о его состоянии в живом листе. В связи с этим была поставлена работа Т. Н. Годнева, Р. В. Ефремовой и Л. А. Кравцова «Влияние некоторых кислых и основных веществ на спектры поглощения хлорофилла и хлорофиллида». Исследовав действие аминокислот, органических

кислот и аминов на спектры поглощений хлорофиллида, авторы установили, что добавление глутаминовой и аспарагиновой кислоты вызывает разложение хлорофиллида, жирные кислоты вызывают изменения в спектрах, аналогичные наблюдавшимся Красновским, а также Ливингстоном в хлорофилле, и, наконец, амины приводят к изменениям, противоположным наблюдаемым в кислотах. Авторы приписывают изменения в спектрах образованию неустойчивых молекулярных комплексов хлорофилла с амино- или карбоксильными группами, возможно, за счёт добавочных валентностей магния.

Г. А. Тищенко и П. П. Феофилов описали в своём докладе обнаруженную авторами люминесценцию центров окраски в кристаллах флуорита и некоторых фторидов щелочных металлов. Исследовав форму и относительное положение полос поглощения и люминесценции, авторы установили, что наблюдаемые закономерности находятся в соответствии с предсказаниями теории примесного поглощения, развиваемой С. И. Пекаром. Исследование природы элементарных излучателей центров окраски в кристаллах флуорита методом поляризационных диаграмм позволило установить электрический дипольный характер люминесценции, согласующийся с данными о длительности люминесценции ($\tau \sim 10^{-9}$ сек) и силе осцилляторов ($f \sim 1$). Авторы высказали предположение, что люминесценция сложных центров окраски не является исключительным свойством исследованных кристаллов и указали спектральную область (близкая инфракрасная), в которой следует искать люминесценцию сложных центров окраски в кристаллах других щелочно-галондных солей.

Изучению свойств центров окраски в ионных кристаллах была посвящена также доложенная А. А. Шаталовым работа, в которой исследовался квантовый выход фотохимического превращения F -центров в нагретых кристаллах хлористого калия в центры, обладающие более длинноволновым поглощением и названные автором X -центрами. Квантовый выход фотохимического превращения сильно зависит от температуры — при комнатной температуре он составляет всего лишь 0,0016, достигает максимума (0,032) при 250°C и резко падает до $\sim 0,001$ при 300°C . Наряду с образованием X -центров идёт обратный процесс — термического восстановления F -центров.

Заседание, посвященное исследованиям квантового выхода люминесценции, открылось обзорным докладом Б. И. Степанова о квантовом выходе флуоресценции сложных молекул. Начав с рассмотрения закона Вавилова, сформулированного для конденсированных систем, докладчик перешёл к изложению результатов работ советских авторов, распространивших этот закон на область разреженных паров и давших анализ отклонений от него в системах такого рода. Далее в докладе были рассмотрены результаты экспериментальных исследований антистоксовой ветви кривой выхода флуоресценции паров и растворов, а также подвергнуты критике некоторые теории, содержащие феноменологическое обоснование падения выхода флуоресценции в антистоксовой области. Докладчик изложил результаты теоретических исследований, выполненных им совместно с В. В. Антоновым-Романовским, М. В. Фоком и Хапалюком, в которых для модельной системы, характеризуемой тремя уровнями, получены новые выводы о возможности антистоксовой флуоресценции с большими значениями выхода. В конце доклада было проведено рассмотрение антистоксовой флуоресценции сложных молекул, базирующееся на представлениях о неактивном поглощении, сформулированных при упомянутых экспериментальных исследованиях этого явления в растворах и парах и на представлениях автора об оптических свойствах «серого вещества».

Н. А. Борисевич и Б. С. Непорент изучали влияние постоянных газов на спектры и выход флуоресценции паров ароматических

соединений при возбуждении в широкой области спектра, включающей антистоксову. Авторы установили, что при уменьшении частоты возбуждающего света до значений, меньших частоты электронного перехода, усиление флуоресценции паров, обусловленное уменьшением запаса колебательной энергии возбуждённых молекул при столкновениях, переходит в ослабление, связанное с увеличением этого запаса. Авторы показали, что по действию посторонних газов можно определять положение электронного уровня исследуемых молекул. В работе было также установлено, что действие растворителя на флуоресцентную способность растворённого вещества не ограничивается быстрым приведением системы к тепловому равновесию и были указаны пути исследования специфического действия растворителя на люминесцирующие молекулы.

В работе М. Д. Борисова исследовался выход фотолюминесценции в монокристаллах антрацена и нафталина при 20° С и —180° С. Выход люминесценции кристаллов антрацена оказался не зависящим от толщины кристалла (от 3 μ до 1 мм), несмотря на резкое различие в спектрах, обусловленное сильной реабсорбцией. Температурная зависимость выхода также не была обнаружена. Напротив, выход флуоресценции нафталина сильно зависит от температуры, меняясь от 0,90 (—180° С) и до 0,42 (20° С). Абсолютные значения выхода люминесценции кристаллов, измеренные автором, заметно отличаются от значений, полученных М. Д. Галаниным.

Важному для молекулярной люминесценции вопросу о связи люминесцентных характеристик молекул с их структурой был посвящён доклад Н. П. Емец, В. В. Зелинского, В. П. Колобкова и Л. Г. Пикублика, исследовавших выходы флуоресценции и фосфоресценции сложных органических молекул. Основную задачу авторов составляло рассмотрение действия различных факторов (температуры, среды и т. д.) на отдельные переходы в возбуждённых молекулах, обладающих различной структурой. Измерения квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции показали, что их соотношения чрезвычайно сильно зависят от структуры молекул, причём в некоторых случаях вероятности перехода с лабильного уровня на метастабильный могут значительно превосходить вероятности переходов с лабильного уровня на основной. В этих случаях выход фосфоресценции может приближаться к 100%. Авторами было отмечено, что тушащее действие растворителя на выход флуоресценции, определяющее различие в флуоресцентной способности молекул в различных растворителях, чрезвычайно сильно зависит от температуры.

Исследованию длительного свечения органических молекул было посвящено, помимо уже упомянутых, ещё несколько докладов. В работе М. С. Фадеевой «Температурное тушение фосфоресценции ароматических кислот» было установлено, что повышение температуры сопровождается тушением длинноволновой полосы флуоресценции. В соответствии с теорией изменение начальной интенсивности зависит от тушения как на метастабильном, так и на лабильном уровнях. Уменьшение средней длительности свечения при повышении температуры может быть описано формулой, предложенной Пятницким, однако при этом энергия активации тушения не сохраняет для каждого вещества постоянного значения в исследованном температурном интервале и в различных растворах. П. А. Тепляков доложил о результатах исследования влияния концентрации и растворителя на фосфоресценцию ароматических соединений при низких температурах. Докладчиком было установлено, что растворители оказывают влияние не только на константу затухания и интенсивность свечения, но также и на характер процесса — в отдельных случаях закон затухания сложен и разлагается на две экспоненты. Для некоторых из исследованных 12 ароматических соединений обнаружено концентрационное тушение фосфоресценции.

О попытке экспериментального обнаружения парамагнетизма метастабильных состояний борных фосфоров, активированных флуоресцеином, сообщили Н. А. Лебедев и И. Д. Шеркович. Авторы применили для этой цели несколько достаточно чувствительных методов, однако им не удалось обнаружить парамагнетизма возбуждённых фосфоров, предсказываемого теориями, рассматривающими метастабильное состояние как триплетное.

Группа докладов на совещании была посвящена изучению вопросов поляризации люминесценции, а также анизотропии оптических свойств кристаллов.

В обзорном докладе П. П. Феофилова были рассмотрены работы автора по поляризованной люминесценции кубических кристаллов. Автором было установлено, что своеобразные закономерности, обнаруженные им при исследовании поляризованной люминесценции оптически изотропных кубических кристаллов, получают исчерпывающее объяснение в предположении, что анизотропные люминесцирующие центры ориентируются в этих кристаллах вдоль тех или иных осей симметрии кристалла. Сопоставление расчётных и экспериментальных зависимостей позволило установить и согласовать с кристаллохимическими данными характер ориентации центров окраски в ряде ионных кристаллов, а также ионов европия, введенных в кристаллическую решётку флуорита. Исследование фотохимических процессов, протекающих в окрашенных кристаллах под действием поляризованного света, дало возможность сделать однозначный выбор между двумя возможными осцилляторными моделями люминесцирующих центров окраски. Метод поляризационных диаграмм люминесценции, предложенный С. И. Вавиловым для установления природы (мультипольности) элементарных излучателей, был распространён докладчиком на случай кубических кристаллов, содержащих ориентированные люминесцирующие центры. Применение этого метода к кристаллам флуорита, активированным европием, позволило обнаружить в спектре люминесценции последнего линии, соответствующие четырём различным типам элементарных излучателей — электрическим и магнитным диполям и роторам. Последний вид излучения — магнитный ротор был обнаружен экспериментально впервые.

Поляризационные диаграммы люминесценции, характеризующие пространственное распределение поляризации излучения, позволяют не только устанавливать природу элементарных излучателей, но и определять, как показал в своём докладе Н. Д. Жевандров, ориентацию молекул в кристаллической решётке. Детально проанализировав данные об ориентации излучающего осциллятора в молекуле антрацена и об оптической анизотропии кристаллов, образуемых этими молекулами, автор показал, что ориентация молекул в кристаллах антрацена, определяемая по поляризационным диаграммам, согласуется с рентгеноструктурными данными.

Значительный интерес для оптиков, в частности для исследователей люминесценции кристаллов, представляет доложенная Ф. И. Федоровым работа по теории определения оптических параметров поглощающих кристаллов. Автором развита общая инвариантная теория оптических свойств поглощающих кристаллов, позволяющая, в частности, производить определение оптических параметров поглощающих одноосных кристаллов по свойствам света, отражаемого их поверхностью.

Н. Д. Жевандровым и А. Ф. Серкиным были исследованы поляризационные спектры некоторых нафтиламинов и полиенов. Анализ этих спектров позволил автору установить ориентацию осцилляторов, с помощью которых могут быть описаны отдельные полосы в спектре поглощения, относительно геометрических осей молекулы. Так, в спектрах исследованных молекул осцилляторы, соответствующие 1-й и 2-й полосам

поглощения, в отличие от того, что наблюдается у большинства молекул, параллельны друг другу.

Актуальному и теоретически важному вопросу о люминесценции органических веществ под действием частиц и жёсткого излучения был посвящён обзорный доклад М. Д. Галанна. Докладчик изложил основные экспериментальные результаты и очертил круг проблем, связанных с механизмом превращений энергии, ведущим к возбуждению молекул — центров свечения. В докладе были рассмотрены применяемые для сцинтилляционных счётчиков вещества, спектры их свечения и выход люминесценции. Указано, в частности, что в случае γ -возбуждения некоторых кристаллов отношение энергетического выхода свечения к квантовому выходу фотолюминесценции постоянно и, следовательно, механизм возбуждения различных кристаллов одинаков. Далее в докладе была рассмотрена зависимость выхода свечения от вида и энергии возбуждающих частиц, отмечена большая длительность свечения, возбуждаемого частицами, по сравнению с фотолюминесценцией, и обсуждены возможности наблюдаемых расхождений. Критически рассмотрев теорию возбуждения Биркса, докладчик указал на необходимость учёта переходов без излучения из достигаемых высоких возбуждённых электронных состояний, а также учёта «далёких соударений», приводящих к возбуждению нижних возбуждённых уровней — оболочек флуоресцирующих молекул. Такое рассмотрение было проведено автором обзора. В заключение доклада были рассмотрены условия возбуждения растворов жёстким излучением и подчеркнута важность детальных исследований процессов переноса энергии возбуждения от растворителя к растворённому веществу.

Доклад А. Н. Севченко был посвящён фотолюминесценции растворов ураниловых соединений и урановых стёкол. Докладчик обнаружил, что все замороженные органические растворы ацетата, нитрата, хлорида и сульфатов уранила обладают яркой люминесценцией, имеющей характерный полосатый спектр, не обнаруживающий, однако, тонкой структуры, наблюдаемой в спектрах кристаллов ураниловых соединений. Сильная зависимость люминесцентных характеристик от природы растворителя привела автора к заключению о сильном взаимодействии между ионом уранила и окружающими его молекулами растворителя. Исследование выхода, длительности и поляризации люминесценции урановых стёкол различного состава также указывает на сильное взаимодействие люминесцирующего иона с окружающей средой.

В работе М. У. Белого и А. А. Шишловского «Поглощение и люминесценция фтористых растворов свинца и таллия» были изучены спектры поглощения и люминесценции смешанных растворов $Pb(ClO_4)_2 + KF$. По мере увеличения концентрации F^- , начиная с 4 м/л поглощение раствора начинает быстро возрастать, причём появляется фиолетовое свечение, представляющее край бесструктурной полосы с максимумом около 376 м μ . Анализ концентрационных зависимостей привёл авторов к выводу, что свечение принадлежит ионам PbF^+ . При добавлении ионов F^- к растворам, содержащим ионы Tl^+ , наблюдается ослабление флуоресценции, следующее закономерностям тушения второго рода.

М. У. Белый и К. Ф. Гудыменко в своей работе «Люминесценция и поглощение растворов солей олова» установили, что спектры поглощения растворов солей двухвалентного олова в различных кислотах содержат три максимума, отсутствующие в спектрах четырёхвалентного олова. Флуоресценция наблюдается только в растворах двухвалентного олова, причём постепенное исчезновение свечения связано с окислением ионов олова. В водных растворах свечение исчезает вследствие гидролиза. Интерпретируя результаты, авторы указали на сходство внешних электронных оболочек люминесцирующих катионов Tl^+ , Pb^{++} и Sn^{++} (2 s-электрона на внешней электронной оболочке).

Плодотворность применения новых методов исследования люминесценции была продемонстрирована в докладе Н. А. Толстого, А. К. Трофимова, А. М. Ткачук и Н. Н. Ткачука «Кинетика люминесценции платино-синеродистых соединений». С помощью разработанного Н. А. Толстым «ультратрауметра» — прибора, позволяющего изучать процессы релаксации люминесценции в интервале 10^{-1} — 10^{-7} сек, авторы впервые смогли осуществить прямые измерения длительности возбуждённого состояния платиносинеродистых солей. Ими было синтезировано и исследовано около 30 различных солей. Длительность послесвечения оказалась равной 10^{-6} — 10^{-7} сек. Отсутствие зависимости кинетики от интенсивности возбуждающего света и экспоненциальность законов разгорания и затухания люминесценции позволили авторам отнести свечение платиносинеродистых солей к мономолекулярной люминесценции. Своей работой авторам удалось заполнить пробел в изучении релаксационных процессов (10^{-6} — 10^{-7} сек), о котором С. И. Вавилов говорил ещё на 2-м Совещании по люминесценции в 1948 г.

В работе Б. Д. Рыжикова «Хемилюминесценция люцигенина» основное внимание было уделено вопросу с природе свечения, сопровождающего окисление люцигенина перекисью водорода в щелочной среде. Автору удалось показать, что зелёное свечение, которое до сих пор рассматривалось как хемилюминесцентное, является вторичным и представляет собой фотолюминесценцию люцигенина и, возможно, ближайших продуктов его разложения, возбуждаемую синим свечением хемилюминесцентной природы, излучаемым, по мнению автора, на конечных стадиях реакции окисления. Прямые измерения интенсивности синего свечения без учёта реабсорбции, представляющего известные трудности, не могут служить для кинетических исследований.

М. М. Павлюченко и И. Н. Ермоленко в своём докладе «Спектральные исследования продуктов и механизма реакции окисления целлюлозы двуокисью азота» показали, что промежуточным процессом реакции является нитрит целлюлозы. В результате реакции в окислённом продукте появляются карбоксильные группы. Авторам удалось с помощью исследования спектров поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной областях установить температурные зависимости скорости и кинетику реакции окисления, что существенно для понимания её механизма.

Доклад о темновых реакциях красителей был сделан А. Т. Вартаняном. Восстанавливая твёрдые слои красителей парами воды, автор получил лейко- или (возможно, и) карбинольные основания, которые легко окисляются кислородом воздуха в присутствии влаги, давая исходные красители. Докладчиком наблюдалось также образование неокрашенного соединения при возгонке родамина В и родамина G в вакууме, повидимому за счёт водорода карбоксильных групп, входящих в молекулу красителя.

Обстоятельный критический обзор последних работ по электролюминесценции, в частности по электролюминесценции органических молекул (работы Бернаноэ), сделал Л. А. Тумерман. Доклад об этих новых своеобразных и ещё не получивших исчерпывающего объяснения явлениях был прослушан со значительным интересом.

Специальное заседание было посвящено докладам о новых методах и приборах для исследования люминесценции.

Большой интерес у участников Совещания вызвали доклады о новом фазовом флуорометре, построенном А. М. Бонч-Бруевичем с сотрудниками. В обзорном докладе, посвящённом вопросу об измерениях длительности флуоресценции с помощью флуорометра, А. М. Бонч-Бруевич подробно рассмотрел существующие конструкции фазовых флуорометров и систематически проанализировал возможные

источники погрешностей, являющихся причиной расхождения в значениях длительностей, получаемых различными авторами. Проведённый анализ позволил А. М. Бонч-Бруевичу, В. А. Молчанову и В. И. Широкову построить новый фазовый флуорометр, отличающийся от описанных в литературе более высокой разрешающей способностью ($\sim 2 \cdot 10^{-11}$ сек, т. е. почти на порядок выше, чем у ранее описанных флуорометров) и сравнительно малым снижением точности измерений при переходе к слабому свечению. Для модуляции возбуждающего света авторы применили жидкостный дифракционный модулятор с выделением боковых дифракционных максимумов, работающий на частоте 12 Мгц. В связи с установленными авторами амплитудно-фазовыми искажениями в электронной части флуорометра введена система автоматического регулирования электрического сигнала. Измерения производятся с помощью ступенчатых фазовращателей и оптической линии, имеющей длину 30 см. В качестве отсчётного устройства, кроме осциллографической трубки, применён инерционный фазовый индикатор, позволяющий значительно повысить точность измерений.

С помощью нового флуорометра авторы выполнили ряд измерений, в частности, впервые определили длительность люминесценции центров окраски в ионных кристаллах ($\tau \sim 10^{-9}$ сек) и люминесценции тетрафенилбутадиена в ксилоле ($\tau = 8 \cdot 10^{-10}$ сек.).

Б. С. Непорент и В. П. Клочков рассказали о построенной ими светосильной спектросфотометрической установке для исследования люминесценции. Прибор осуществлён на базе весьма светосильного по потоку монохроматора с дифракционной решёткой. Монохроматор снабжён светосильным осветителем с относительным отверстием 1:1. В качестве приёмников радиации использованы фотоумножители с сурьмяно-цезиевым и оксидно-цезиевым катодами. Усилительное устройство с полным питанием от сети обеспечивает регистрацию спектров с помощью самопишущего потенциометра. Прибор проградуирован по спектральной чувствительности от 260 до 1100 мμ. В докладе были приведены образцы записей спектров, свидетельствующие о высокой чувствительности и стабильности работы установки.

Интересный метод стабилизации излучения газоразрядных источников света, обычно используемых для возбуждения люминесценции, был предложен в докладе В. И. Широкова. Характерным отличием метода является то, что стабилизации подвергается не напряжение источника питания, а с помощью оптической обратной связи величина светового потока, например, светового потока, проходящего через входную щель монохроматизирующего устройства. Исследование построенного стабилизатора показало, что при изменении напряжения питания на 10% величина стабилизированного светового потока лампы СВДШ-250 изменяется всего на 0,3%.

В докладе Б. И. Вайнберг, Ф. М. Пекерман и В. П. Данилова была описана люминесцентная лампа для люминесцентного анализа, представляющая собой ртутную лампу низкого давления, баллон которой изготовлен из «чёрного» увиолевского стекла и покрыт изнутри люминофором, обладающим максимумом излучения около 350 мμ, т. е. в области, используемой обычно в практическом люминесцентном анализе. Как отмечали докладчики и выступавшие в прениях, предлагаемая лампа является источником возбуждения люминесценции, в ряде случаев более удобным, чем обычно применяемые лампы ПРК с отдельными светочувствительными фильтрами.

Разнообразие тематики докладов по люминесцентному анализу, прочитанных на Совещании, свидетельствует о весьма широких возможностях этого метода и проникновении его в самые различные области науки и техники.

Большой интерес вызвал доклад А. В. Карякина, Д. Н. Лазарева, М. И. Голанда и Г. А. Бариновой о применении люминесцентного метода для определения жизнеспособности семян и качества корнеплодов. Авторам удалось установить отчётливое различие в люминесцентных свойствах зародышей жизнеспособных и нежизнеспособных семян овса, пшеницы, ячменя и других злаков, а также разработать метод определения жизнеспособности семян крестоцветных по выделению флуоресцирующих веществ при набухании семян. Разработанный авторами метод позволяет производить определение ранних стадий заболевания картофеля фитотфторой и повреждений его морозом более быстро и точно, чем это достигалось прежними методами.

З. Е. Каневская, Овсянников, Бельская и Козелкова рассказали о применении люминесцентного метода для определения жизнеспособности семян в Центральной семенной лаборатории Министерства сельского хозяйства. Авторами были разработаны методики исследования семян кукурузы и овса.

Результатам применения качественно-количественного флуоресцентного метода исследования адреналиноподобных веществ в крови при различных заболеваниях был посвящён доклад Р. Б. Зельманова. А. А. Авакян и Л. М. Попова доложили о разработанном ими люминесцентном методе гистохимического изучения клеток передних рогов спинного мозга в норме и при полиомиелите.

Г. Н. Кошелева рассказала о проведённой ею работе по выбору ассортимента флуоресцентных кислотно-основных индикаторов. На основе рассмотрения характеристик более 100 индикаторов автором предложен рациональный набор из 14 соединений, обладающих сине-зелёной люминесценцией и охватывающих широкий интервал рН перехода.

Применению люминесценции в реставрационной технике для восстановления утерявших видимость текстов был посвящён доклад Д. Н. Лазарева и Д. П. Эрастова. Предлагаемый авторами метод фотографирования документов в близкой инфракрасной области основан на способности многих сортов анилиновых чернил люминесцировать в этой части спектра.

Люминесцентный метод контроля в процессе производства шлифовальных шкуроч был с успехом применён Н. Ф. Баранец и Р. Л. Певзнер, положившими в основу метода изменение люминесценции лака, применяемого для нанесения абразива при его полимеризации.

В трёх докладах на заключительном заседании Совещания рассматривались вопросы применения люминесценции при исследовании нефтяных месторождений.

В докладе В. Н. Флоровской «Люминесцентно-битуминологический метод и его применение в нефтяной геологии» были рассмотрены основы метода и его применения к анализу горных пород и к исследованию геологических закономерностей, связанных с распределением битуминозных веществ в породах. Автор склоняется к точке зрения, что свечение пород связано со смолистыми компонентами, а не с полициклическими углеводородами. В комбинации с исследованиями растворимости, сорбционных и других характеристик битумов метод позволяет получить ряд существенных материалов по классификации отложений, определяющих скопления нефти, и имеет значение для выяснения происхождения нефти и поисков сопутствующих ископаемых.

А. А. Ильина в своём докладе «Спектры люминесценции битумов» показала, что люминесценция нефтей характеризуется сплошным спектром, положение максимума которого изменяется от 410 до 520 м μ в зависимости от состава нефтей и концентрации в них смолисто-асфальтеновых фракций. В разбавленных растворах нефтей эта разница уменьшается: максимумы располагаются около 410—430 м μ . При исследовании люминес-

ценции битумов докладчиком было найдено, что в одних случаях спектры аналогичны спектрам нефтей и можно делать заключения о характере битумов, а в других случаях, кроме сплошного спектра, появляются также полосы полициклических ароматических углеводородов, которые, по мнению автора, образуются в результате каталитического воздействия пород на находящиеся в них органические вещества.

Х. И. Мамедов доложил результаты исследования спектров люминесценции фракций нефти. Имея в виду разделение люминесцентным методом ароматических составляющих в керосиновых фракциях, автор использовал монохроматическое возбуждение люминесценции и охлаждение исследуемых образцов. При этом удалось установить, что флуоресценция керосина в ближайшей ультрафиолетовой области обусловлена в основном нафталином и его гомологами, видимая же флуоресценция связана с присутствием производных антрацена.

Итоги Совещания демонстрируют существенное развитие советской школы люминесценции за 4 года, прошедшие со времени 3-го Совещания. За этот период достигнуты успехи в исследовании энергетики центров свечения, кинетики и механизма внутри- и межмолекулярных превращений энергии, в разработке новых методик исследования и в применениях люминесцентного анализа в сельском хозяйстве, медицине и геологии. Вместе с тем Совещание в своём решении отметило недостаточное развитие работ по люминесценции под действием жёстких излучений, по люминесценции при низких температурах и по электролюминесценции. Разрабатываемые эффективные методы люминесцентного анализа ещё не достаточно широко внедряются в народное хозяйство. В решении Совещания намечены конкретные пути развития работ по люминесценции на ближайший период времени.

*Б. С. Непорент
П. П. Феофилов*