

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКСОВЕЩАНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ**ТРЕТЬЕ ВСЕСОЮЗНОЕ СОВЕЩАНИЕ
ПО ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПРИМЕНЕНИЮ
СВЕТСОСТАВОВ**

15—20 июня 1951 г. в Москве происходило Третье совещание по люминесценции и применению светосоставов, созванное Комиссией по люминесценции при Отделении физико-математических наук АН СССР. Совещание было посвящено памяти академика С. И. Вавилова — создателя и руководителя советской школы люминесценции, инициатора создания Комиссии и организатора всех всесоюзных совещаний по люминесценции. Проведённое по плану, составленному самим С. И. Вавиловым, совещание подвело итоги работ по люминесценции и применению светосоставов, выполненных в Советском Союзе за три года, прошедшие со времени созыва второго совещания.

Как и предыдущие совещания, третье совещание привлекло внимание широких кругов физиков, химиков, светотехников, медиков, биологов, геологов и представителей других специальностей. Оживлённые дискуссии по докладам, прочитанным на совещании, свидетельствовали о всё возрастающем интересе к вопросам люминесценции и её приложений.

Совещание открылось большим докладом В. Л. Левшина «Сергей Иванович Вавилов — создатель и глава советской школы люминесценции». Рассмотрев вкратце результаты работ С. И. Вавилова по люминесценции, докладчик показал, как велик вклад этого крупнейшего учёного в развитие учения о люминесценции. С. И. Вавиловым были установлены, прежде всего, основные закономерности, связанные с энергетикой процесса люминесценции; показано, что абсолютное значение выхода люминесценции — эффективности преобразования поглощённой энергии в энергию излучения — может быть достаточно высоким; показано, что квантовый выход люминесценции, т. е. отношение числа излучённых квантов к числу поглощённых, остаётся постоянным в широком интервале длин волн возбуждающего света и резко падает (в полном согласии с термодинамикой) в длинноволновой области, где поглощённые кванты оказываются меньше, чем излучаемые (закон Вавилова); исследовано и научно классифицировано влияние различных факторов на выход свечения. Исследования в области энергетики люминесценции позволили С. И. Вавилову дать исчерпывающую спектрально-фотометрическую формулировку одного из основных законов люминесценции — закона Стокса. Исследования влияния концентрации люминесцирующего вещества в растворах на их люминесцентные свойства привели С. И. Вавилова к созданию единой теории всех концентрационных явлений в люминесценции, теории, основанной на представлениях об индуктивной резонансной связи возбуждённых и невозбуждённых молекул и полностью согласующейся с опытом.

Второй большой цикл работ С. И. Вавилова посвящён исследованию поляризации люминесценции растворов, важной характеристики, определяемой анизотропными свойствами люминесцирующих молекул и их поведением в среде. В первых работах С. И. Вавилова и автора доклада были заложены основы теории поляризованной люминесценции и дан новый метод исследования жидкого состояния. Особенно интересны и важны в этом цикле работы С. И. Вавилова по исследованию поляризационным методом свойств элементарных молекулярных излучателей. Предложенный С. И. Вавиловым метод поляризационных диаграмм позволяет просто определять мультипольность этих излучателей. Открытые С. И. Вавиловым поляризационные спектры люминесценции, т. е. зависимость наблюдаемой степени поляризации от длины волны возбуждающего света, позволили обосновать совершенно новый метод исследования строения молекул.

Важную роль в развитии учения о люминесценции сыграли работы С. И. Вавилова по исследованию законов затухания свечения, по выяснению соотношения между длительным и кратковременным свечением органиоломинофоров, по изучению люминесценции ураниловых соединений и редких земель и т. д. Систематическое и глубокое изучение явления люминесценции позволило С. И. Вавилову дать строго научное определение самого понятия люминесценции.

Роль С. И. Вавилова в развитии люминесценции не ограничивается его собственными исследованиями. Им была создана советская школа люминесценции, плодотворно работающая и по праву занимающая в этой области ведущее место в мировой науке.

Занимаясь глубокими принципиальными вопросами теории люминесценции, С. И. Вавилов неизменно указывал на необходимость всё более широкого внедрения явления люминесценции в народное хозяйство. По его инициативе были разработаны и внедрены в производство люминесцентные лампы; получил развитие люминесцентный анализ, разрабатывались разнообразные применения светосоставов и т. д. С. И. Вавилов был организатором и идейным вдохновителем работ по люминесценции и её применению, ведущихся в СССР. Тяжёлая утрата, которую понесла наша советская наука и общественность со смертью С. И. Вавилова, особенно тяжела для всех работающих в области люминесценции.

С ярким докладом о жизни и деятельности С. И. Вавилова выступил член-корр. АН СССР Т. П. Кравец. Остановившись особенно подробно на первых годах научной деятельности С. И. Вавилова, докладчик показал, как талантливый ученик воспринял лучшие традиции своего учителя, выдающегося русского физика П. Н. Лебедева. Рядом примеров Т. П. Кравец иллюстрировал значение условий формирования учёного, его первых научных впечатлений для всей дальнейшей творческой научной деятельности. Вкратце рассмотрев основные линии научного творчества С. И. Вавилова, докладчик дал сжатую и выразительную характеристику С. И. Вавилова как замечательного педагога, историка и популяризатора науки, научного руководителя ряда учреждений, а затем президента Академии Наук, выдающегося государственного и общественного деятеля.

Повестка дня совещания, включавшая 50 докладов, прочитанных на 11 заседаниях, содержала следующие основные разделы: 1) молекулярное свечение веществ в газообразном, жидком и твёрдом состоянии, 2) свечение кристаллофосфоров, 3) люминесцентный анализ и другие применения люминесценции и 4) люминесцентные источники света и их применение.

1. Два доклада первого раздела были посвящены исследованию люминесценции паров сложных органических молекул. Вопросы свечения молекул в газообразном состоянии, рассматривающиеся впервые на совещании по люминесценции, чрезвычайно существенны для понимания процессов внутримолекулярного преобразования энергии возбуждения,

так как в парах имеется возможность наблюдать поведение молекул, изолированных от среды. Плодотворность исследования люминесценции паров сложных ароматических соединений была особенно отчётливо показана в докладе Б. С. Непорента. Исследовав сплошные спектры поглощения и испускания паров сложных молекул, автор убедительно показал, что диффузный характер спектров определяется в основном внутримолекулярными взаимодействиями, а не влиянием среды, как можно было бы думать на основе изучения спектров растворов. Анализ ширины и формы полос поглощения и испускания привёл автора к заключению, что по характеру спектров молекулы могут быть подразделены на две основные категории, которым могут быть сопоставлены те или иные значения вероятности внутримолекулярного перераспределения энергии по степеням свободы. При относительно малом значении этой вероятности (слабая связь колебательных и электронных состояний) ширина полосы не зависит от частоты электронного перехода, и спектры поглощения и излучения оказываются зеркально симметричными на шкале частот (правило Левшина). При сильной связи колебательных и электронных состояний ширина полосы излучения пропорциональна квадрату частоты электронно-колебательного перехода, и спектры зеркально симметричны на шкале длин волн. Докладчик особо подчеркнул, что при изучении всех свойств сложных ароматических молекул, определяемых их колебательной энергией, молекулы следует рассматривать как классические статистические системы с большим числом степеней свободы.

В докладе акад. А. Н. Теренина и А. В. Карякина рассматривалась сенсibilизированная флуоресценция в парах органических соединений, обнаруживаемая в смесях паров флуоресцирующих органических соединений по усилению флуоресценции одного из компонентов смеси при добавлении паров другого. Авторам удалось показать, что появление флуоресценции акридина, наблюдавшееся ими при добавлении к парам акридина паров нафталина, не связано с исследованным Б. С. Непорентом эффектом возгорания (повышения выхода) флуоресценции при прибавлении посторонних паров в результате отвода избытка колебательной энергии от возбуждённой молекулы, поглотившей квант света. Это обстоятельство позволило авторам сделать вывод о том, что энергия молекул нафталина, возбуждённых в результате поглощения света, передаётся молекулам акридина, которые сами по себе поглощают возбуждающий свет достаточно слабо. Наличие передачи энергии возбуждения от молекул нафталина к молекулам акридина подтверждается выполненными авторами опытами по избирательному тушению флуоресценции паров кислородом.

В работе М. Д. Галанина «Тушение поглощающими веществами и сенсibilизированная флуоресценция растворов» получили дальнейшее развитие идеи С. И. Вавилова о миграции энергии возбуждения вследствие индуктивного резонансного взаимодействия возбуждённых и невозбуждённых молекул. Эти идеи были положены С. И. Вавиловым в основу его теории концентрационных явлений в люминесценции, в которой рассматривалось взаимодействие химически тождественных молекул. В последующих работах С. И. Вавилова и автора доклада было показано, что перенос энергии возбуждения возможен и между разнородными молекулами, причём взаимодействующие молекулы могут сильно отличаться друг от друга по химической природе. Необходимое условие составляет лишь соответствующее расположение полос поглощения и излучения. Если к флуоресцирующему раствору добавляется нефлуоресцирующее, но сильно поглощающее вещество, то наряду с ослаблением свечения, вызываемым «тривиальными» причинами (неактивное поглощение возбуждающего света, реабсорбция света флуоресценции) наблюдается ослабление, связанное с переносом

энергии возбуждения от поглотившей свет флуоресцирующей молекулы к нефлуоресцирующей. Критерием наличия такого тушения в работе служило измеренное на флуорометре сокращение длительности возбуждённого состояния. Наблюдаемые закономерности получили в работе теоретическое объяснение. Если взаимодействующие молекулы различны, но обе способны флуоресцировать, то перенос энергии возбуждения должен приводить к сенсibilизированной флуоресценции раствора. Тщательный анализ всей совокупности наблюдаемых на опыте фактов позволил докладчику утверждать, что такая сенсibilизация путём индуктивного переноса энергии действительно имеет место.

А. В. Карякин рассказал об изучавшемся им тушении кислородом флуоресценции производных акридина в адсорбированном состоянии. Это тушение наблюдается только для тех производных акридина, которые, будучи адсорбированы, обнаруживают послесвечение, свидетельствующее о наличии метастабильного уровня, близкого к основному возбуждённому. Тушение происходит в две стадии: оно мало эффективно при низких давлениях O_2 ; при более высоких давлениях эффективность тушения равна единице. Длительности возбуждённого состояния, вычисленные по тушению, достаточно близки к значениям, измеренным непосредственно на флуорометре.

Ряд докладов касался установления феноменологической связи между химическим строением органических молекул и их спектрами и способностью к люминесценции — одной из основных проблем люминесценции, решение которой невозможно без накопления большого количества экспериментальных данных.

В докладе В. Л. Левшина о работе, выполненной им совместно с Т. М. Тарасовой, рассматривалось влияние температуры на поглощение и излучение сложных молекул. Это исследование было проведено для ряда производных акридина. Изучение спектров этих соединений показало, что характер спектра существенно зависит от симметрии строения молекулы. Симметричные молекулы обнаруживают два максимума поглощения в видимой и далёкой ультрафиолетовой области спектра. У несимметричных молекул появляется дополнительная промежуточная полоса. При повышении температуры эта промежуточная полоса быстро ослабляется. Далёкая ультрафиолетовая полоса при охлаждении расширяется в длинноволновую сторону, причём выявляются дополнительные колебательные максимумы. Полоса поглощения в видимой области возрастает по интенсивности и расширяется в длинноволновую сторону при понижении температуры. Молекулы с двойными акридиновыми ядрами имеют спектры поглощения и люминесценции с двумя максимумами. Анализ этих спектров позволяет разложить их на две пары кривых, имеющих форму спектров молекул с одним акридиновым ядром. Это позволило авторам сделать вывод об аддитивности действия акридиновых ядер в отношении поглощения. Изменение выхода свечения с температурой в значительной мере определяется, как показали авторы, вязкостью раствора.

Э. В. Шпольский и А. А. Ильина исследовали спектры флуоресценции и спектры фосфоресценции полициклических ароматических углеводородов ряда пирена в замороженных растворах при температуре жидкого воздуха и жидкого азота. Для сравнения изучались спектры ароматических углеводородов, не принадлежащих к числу производных пирена, но содержащих то же число бензольных колец в другом расположении (1,2-бензотрацен, 1, 2, 5, 6-дибензотрацен). Спектры состоят из ряда узких полос, обнаруживающих закономерное расположение. В случае 3, 4-бензпирена характер спектра претерпевает заметное изменение при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения, совпадающей с коротковолновой полосой флуоресценции: полосы становятся уже, и весь спектр смещается

в длинноволновую сторону. Явление это напоминает наблюдавшееся А. Н. Терениным, А. Т. Вартамяном и Б. С. Непорснгом изменение характера спектра флуоресценции паров анилина при возбуждении различными длинами волн.

Детальное рассмотрение влияния растворителя на спектры и выход флуоресценции салициловой кислоты и родамина В было проведено в работе Н. А. Измайлова и В. А. Кремера. Их исследование показало, что спектры и выход флуоресценции зависят от соотношения недиссоциированной и диссоциированной форм вещества, равновесие между которыми является результатом влияния основности растворителя. Кроме того, растворитель оказывает влияние на флуоресценцию каждой из предельных форм, причём это влияние различно для иона и для недиссоциированного соединения. Спектры флуоресценции и поглощения в инертных растворителях резко отличаются от спектров в спиртах, однако после добавления незначительных количеств спирта спектры приобретают вид, характерный для спиртовых растворов. Это явление наблюдается не только в спиртовых растворах, но и в растворах в других полярных растворителях.

Исследованию длительного послесвечения органических молекул, обусловленного метастабильными энергетическими состояниями, был посвящён доклад Б. А. Пятницкого. Автор исследовал фосфоресценцию бензола и его простейших производных при низких температурах. Исследовалась интенсивность свечения и длительность пребывания молекулы в метастабильном состоянии в зависимости от температуры, причём удалось установить сравнительно простые аналитические выражения, описывающие ход экспериментальных зависимостей.

О значительных успехах в развитии учения о люминесценции молекулярных кристаллов свидетельствовал ряд докладов, прочитанных на совещании.

А. С. Давыдов изложил вкратце развиваемую им теорию люминесценции молекулярных кристаллов, основанную на представлениях о резонансном взаимодействии между молекулами, образующими кристалл. Это взаимодействие приводит к изменению спектров поглощения и люминесценции изолированных молекул, вызывает миграцию энергии возбуждения в кристалле и обуславливает возникновение специфических «кристаллических» возбуждённых состояний. Исследование изменений спектров при переходе от изолированной молекулы к кристаллу может служить дополнительным средством для изучения структуры молекулярных кристаллов. Представления о резонансном взаимодействии позволяют объяснить ряд свойств люминесценции кристаллов, в частности отсутствие концентрационного тушения у многих молекулярных кристаллов. Рассмотрение кристаллических возбуждённых состояний позволяет исследовать анизотропное поглощение и испускание света молекулярными кристаллами.

Экспериментальное исследование люминесценции и поглощения света в кристаллах органических соединений было выполнено А. Ф. Прихотько. Сопоставление спектров поглощения кристаллов со спектрами поглощения паров и охлаждённых растворов ряда органических соединений — бензола, нафталина, антрацена, фенантрена и нафтацена — позволило обнаружить возникновение в кристалле новых «чисто кристаллических» уровней, обуславливающих появление в спектрах кристаллов резко поляризованных полос и линий поглощения, отсутствующих в спектрах поглощения паров и охлаждённых растворов. Слабо поляризованные полосы могут быть приведены в соответствие с сериями в спектрах паров. Исследование спектров люминесценции показало, что, в то время как в парах или растворах излучение происходит с «молекулярных» уровней, в кристаллах наиболее интенсивное излучение обусловлено переходами с «чисто кристаллических» уровней. Исследова-

ние поляризации линий поглощения и интенсивности полос поглощения и люминесценции позволяет делать выводы о принадлежности тех или иных линий самому изучаемому веществу или содержащимся в нём примесям. В последнем случае, повидимому, резко поляризованные линии, обусловленные кристаллическими уровнями, должны отсутствовать.

О спектрах и затухании фотолюминесценции ураниловых соединений доложил А. Н. Севченко. Им были исследованы инфракрасные спектры поглощения ряда ураниловых солей, причём анализ спектров позволил показать, что в некоторых соединениях ион уранила имеет изогнутую форму, в то время как в других кристаллах все три атома, образующие ион, расположены по одной прямой. На примере азотнокислого уранила докладчик показал, что спектры люминесценции чрезвычайно сильно зависят от количества кристаллизационной воды, содержащейся в кристалле. Столь же резкое изменение структуры спектров наблюдалось при замене обычной кристаллизационной воды на тяжёлую. Это позволило сделать вывод о существенной роли, которую играет в образовании структуры спектров кристаллическая решётка: лишь незначительная часть линий обусловлена переходами между электронно-колебательными уровнями иона уранила. Эти данные позволили докладчику подвергнуть критике все предлагавшиеся до сих пор схемы энергетических уровней ураниловых соединений. В работе были исследованы также температурные зависимости выхода и длительности возбуждённого состояния для различных ураниловых солей и растворов. В большинстве исследованных случаев сокращение длительности возбуждённого состояния при повышении температуры идёт параллельно падению выхода, что свидетельствует о том, что тушение происходит согласно классификации С. И. Вавилова по схеме тушения второго рода, т. е. тушатся возбуждённые молекулы.

Исследуя влияние продуктов гидролиза на спектры люминесценции кристаллов ураниловых солей, Б. Е. Гордон пришёл к заключению, что спектры замороженных растворов солей уранила с анионами, не способными к комплексообразованию, представляют собой наложение двух спектров UC_2OH^+ и UO_2^{++} . В спектрах серникоислого уранила гидролиз развивается настолько сильно, что практически наблюдается свечение только UO_2OH^+ . Автор считает, что при комнатной температуре в растворах люминесцирует только ион UO_2OH^+ и что во многих случаях свечение кристаллов ураниловых солей может рассматриваться как свечение кристаллофосфоров, активированных примесью основной соли, увлекаемой при кристаллизации. В отличие от А. Н. Севченко докладчик считает, что безводные соли, не содержащие продуктов присоединения, не люминесцируют.

Интересный случай внутримолекулярного преобразования энергии возбуждения был рассмотрен в докладе А. Н. Севченко и А. Г. Морачевского «Исследование фотолюминесценции внутрикомплексных соединений европия и самария». В этих соединениях поглощение осуществляется органической частью комплекса (бензоилацетон, бензоилметан), а характерный линейчатый спектр свидетельствует о том, что за излучение ответственны атомы редких земель.

Синтезировав ряд таких соединений, авторы исследовали их спектры поглощения и испускания, законы затухания свечения, а также температурное тушение и сокращение длительности возбуждённого состояния с повышением температуры. Исследование зависимости квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света показало его постоянство, т. е. передача энергии возбуждения от органической части к атому редкой земли совершается с равной вероятностью, независимо от уровня возбуждения органической части комплекса.

2. Вопросам свечения кристаллофосфоров были посвящены 16 докладов.

В. В. Антонов-Романовский в докладе «О вспышечном и тушащем действии возбуждающего света на фосфор» привёл ряд новых фактов, свидетельствующих о том, что возбуждающий свет может оказывать на кристаллофосфоры также вспышечное и тушащее действия, объединяемые общим термином «высвечивающее действие». Соотношение между тем или иным действием определяется длиной волны возбуждающего света, однако во всех случаях необходимо считаться с высвечивающим действием, так как запасаемая фосфором светосумма в значительной мере определяется равновесием между возбуждающим и высвечивающим действием. Предположение о наличии высвечивающего действия позволило автору истолковать наблюдающиеся аномалии в степени заполненности при различных температурах уровней захвата различной глубины. Автор считает возможным объяснить на основе предположения о высвечивающем действии возбуждающего света своеобразный характер кривых разгорания свечения некоторых фосфоров, заключающийся в наличии резко выраженного максимума на кривой разгорания, существенно превышающего по величине значения стационарной яркости.

Важные для понимания механизма процесса фосфоресценции явления тушения свечения кристаллофосфоров рассматривались в докладах Ф. И. Вергунас и Ф. Д. Клемента.

Ф. И. Вергунас исследовала температурное гашение и фотопроводимость цинксulfидных фосфоров. Исследовав фосфоры, активированные цинком, медью и марганцем, она установила, что энергия активации, необходимая для гашения люминесценции, практически не зависит от длины волны возбуждающего света в случае фосфоров $ZnS \cdot Zn$. В то же время энергия активации у фосфоров $ZnS \cdot Cu$ и $ZnS \cdot Mn$ зависит от $\lambda_{возз}$ и имеет одно значение при возбуждении светом с длиной волны в 365 $m\mu$ и два значения — при возбуждении светом в области собственного поглощения серпистого цинка. Два различных значения энергии активации объясняются наличием двух возможных способов превращения энергии возбуждения в тепло: в процессе миграции от решётки к активатору (внешнее гашение) и внутри активатора (внутреннее гашение). Параллельное изучение фотопроводимости тех же фосфоров показало, что величина фотопроводимости не изменяется в области температурного гашения свечения. Это позволило автору сделать вывод о наличии в фосфорах внутреннего гашения.

Доклад Ф. Д. Клемента был посвящён установлению связи спектральных свойств и явлений тушения в кристаллофосфорах. Основные факторы, вызывающие тушение свечения (увеличение температуры и концентрации активатора) оказывают, как показал докладчик, одинаковое действие на спектральные свойства кристаллофосфоров. Это позволило автору свести различные виды тушения к температурному тушению и, в частности, считать, что концентрационное тушение связано с изменением (обычно снижением) энергии активации безизлучательного перехода. Изменение энергии активации проявляется в наблюдаемом на опыте снижении температуры начала температурного тушения. Это согласуется с наблюдавшимся автором и его сотрудниками явлением уменьшения оптимальных концентраций активатора при повышении температуры фосфора. Автор показал, что степень подверженности фосфоров тушению связана с его кристаллохимической структурой. Чем меньше нарушения решётки, вносимые активатором, тем выше значение оптимальной концентрации.

Н. А. Толстой доложил о работе, проделанной им совместно с В. А. Архангельской и А. М. Бонч-Бруевичем и касавшейся

исследования начальных стадий релаксации возбуждённых состояний в кристаллофосфорах и полупроводниках. Основная задача, которую ставили перед собой авторы, состояла в получении достаточно подробных феноменологических данных о начальных стадиях кинетики люминесценции и наведённой проводимости при световом и электронном возбуждении. Исследуя закономерности начальных стадий разгорания и затухания свечения цинксульфидных фосфоров с различным содержанием меди при различном возбуждении, авторы пришли к выводу, что эти закономерности не укладываются в простую бимолекулярную схему. Авторы установили неспецифичность стационарных возбуждённых состояний, показав, что всё разнообразие наблюдающихся на опыте релаксационных кривых может быть сведено к различию объёмных плотностей возбуждения. С повышением температуры дробно-гиперболический закон затухания вырождается в закон, близкий к экспоненциальному и почти не зависящий от интенсивности возбуждения. Сравнение кинетики фотолюминесценции и фотопроводимости монокристаллов сернистого кадмия показало, что в некоторых простых случаях фотопроводимость и люминесценция связаны друг с другом как функция и её производная по времени. Интересным представляется введение в круг сопоставляемых явлений малоизученного явления катодопроводимости.

Рентгенолюминесценция цинксульфидных люминофоров послужила предметом исследования в работе А. И. Русановой. В спектрах фосфоров, содержащих наряду с полосой излучения основного активатора полосу излучения, принадлежащую цинку, последняя возбуждается сильнее рентгеновскими лучами, в то время как полоса основного активатора возбуждается сильнее ультрафиолетовым светом. Определённый в работе выход рентгенолюминесценции оказался близким к 25%. В процессе работы особое внимание обращалось на кристаллохимическое строение люминофоров, причём был обнаружен новый класс люминофоров — оксисульфиды цинка.

Е. К. Пуцёйко исследовала фотоэлектрическую чувствительность и поглощение света в кристаллах сернистого кадмия, обратив особое внимание на выяснение природы узкого селективного максимума фотоэлектрической чувствительности, расположенного около 520 м μ . Собственное поглощение кристаллов в этой области невелико. Автор интерпретировал этот максимум как обусловленный переходом электронов с локальных уровней примесного типа в зону проводимости. Наличие этих уровней в кристаллах сернистого кадмия было обнаружено методом конденсатора и добавочной подсветки. Дифференциальный фотоэлектрический метод позволил обнаружить эти уровни в спектре поглощения кристаллов.

Механизм люминесценции щёлочногалоидных фосфоров рассматривался в двух докладах.

В докладе М. Л. Каца «О механизме люминесценции рентгенизованных кристаллов щёлочногалоидных соединений в ультрафиолетовой области» было показано, что центры окраски в этих кристаллах могут быть разделены на дырочные и электронные (D и E -центры). Дырочные центры обуславливают поглощение в длинноволновой (D_1) и коротковолновой (D_2 и D_3) ультрафиолетовой части спектра. Эти представления о природе центров окраски позволили автору объяснить всю совокупность разнообразных явлений, наблюдавшихся им у щёлочногалоидных кристаллов.

И. А. Парфианович рассмотрел механизм вспышки и природу вспышечных уровней щёлочногалоидных фосфоров, возбуждённых рентгеновскими лучами. Исследования кривых температурного высвечивания показали, что эти фосфоры

обладают рядом локальных уровней, расположенных на различной глубине, причём более мелкие обуславливают фосфоресценцию, а более глубокие — вспышку, которая может быть реализована как оптически, так и термически (в некоторых случаях только оптически). Фосфоры, содержащие электроны на уровнях вспышки, окрашены. Параллельно с высвечиванием световой суммы вспышки происходит обесцвечивание фосфоров. Это служит доказательством того, что уровни вспышки в щёлочногалогенидных фосфорах связаны с центрами окраски. Автор подчеркнул, что все данные о щёлочногалогенидных фосфорах с несомненностью свидетельствуют в пользу рекомбинационной природы их свечения, и указал ещё раз на ошибочность взглядов Рэндалла и Уилкинса, считавших свечение этих фосфоров метастабильным.

Вопросы методики исследования свечения кристаллофосфоров рассматривались в двух докладах.

М. Н. Аленин рассказал об остроумном методе измерения абсолютного выхода ультрафиолетовой люминесценции, разработанном им совместно с Л. А. Винокуровым. Основанный на открытом С. И. Вавиловым законе независимости квантового выхода фотолюминесценции от длины волны возбуждающего света, этот метод позволяет просто и быстро определять важную характеристику люминофоров с ультрафиолетовым излучением. Как известно, до сих пор определение абсолютного квантового выхода люминесценции представляло собой достаточно сложную задачу.

Новый метод изучения кинетики люминесценции и фотопроводимости был предложен Н. А. Толстым. Метод состоит в изучении первой производной по времени от соответствующей релаксационной кривой. Дифференцирование электрического сигнала, адекватного по форме изучаемой кривой, осуществляется с помощью дифференцирующей RC-цепочки, зашунтированной между двумя катодными повторителями. Метод дифференцирования позволяет: 1) изучать скорость самых начальных стадий релаксационных кривых, 2) быстро определять τ экспоненциальных процессов, 3) быстро определять параметры процессов, протекающих по дробно-гиперболическому закону, 4) судить о параллелизме процессов люминесценции и фотопроводимости.

На совещании было оглашено сообщение С. М. Рывкина о возможности расширения метода Н. А. Толстого и П. П. Феофилова (метод «тауметра») в сторону коротких времён. Проанализировав метод тауметра, С. М. Рывкин показал, что, пользуясь этим методом, можно с достаточной точностью изучать экспоненциальные процессы (или процессы, аппроксимируемые как экспоненциальные), τ которых имеет величину существенно меньшую, чем время формирования возбуждающего светового П-импульса. Без особых экспериментальных усложнений автору удалось определять времена релаксации порядка $3 \cdot 10^{-7}$ сек.

Особое место в повестке дня занимали впервые достаточно подробно рассматривавшиеся на совещании по люминесценции вопросы природы центров свечения в кристаллофосфорах. Оживлённая дискуссия по докладам, касавшимся этих вопросов, свидетельствовала об их актуальности и о значительных успехах, достигнутых советскими исследователями в этом направлении. Основным в дискуссии был вопрос о том, представляют ли собой центры свечения квазимолекулу, т. е. сложное химическое образование, или же это просто атомы или ионы металла-активатора.

Первая точка зрения развивалась в докладе М. А. Константиновой-Шлезингер «Центры люминесценции и факторы, влияющие на процессы получения фосфоров», основанном на результатах работы, выполненной ею совместно с Н. А. Горбачёвой, Е. Г. Теремецкой и З. А. Трапезниковой. Эти резуль-

таты привели авторов к убеждению, что свечение кристаллофосфоров вызывается, как правило, квазимолекулами, образуемыми активатором с окружающими его анионами. Такая точка зрения делает понятным ряд фактов, известных относительно получения фосфоров и их свойств: 1) изменение спектра свечения плавнями, 2) различие спектров свечения одного и того же активатора в разных основах, 3) зависимость спектра свечения фосфора от метода приготовления основы и т. п. При противоположной точке зрения эти факты требуют по мнению авторов каждый раз специального объяснения. Как следствие из развиваемых в докладе представлений вытекает тесная взаимосвязь между люминесцентными свойствами фосфора и жёсткостью кристаллической решётки. Это подтверждается, в частности, тем, что приведённые температуры начала температурного гашения почти одинаковы у всех исследованных фосфоров.

Противоположные взгляды высказал А. А. Бундель в докладе «О состоянии активаторов в кристаллофосфорах». Докладчик указал, что существуют три точки зрения на состояние активатора в кристаллофосфоре: 1) в центре свечения атом активатора связан с анионом плавня, 2) центры свечения представляют собой химические комплексы с активатором в качестве центрального атома, 3) центр свечения представляет собой сверхстехиометрический атом активатора. Указав на ряд фактов, противоречащих первым двум точкам зрения, докладчик пришёл к заключению, что наиболее вероятным в настоящее время следует считать представление о центрах свечения как сверхстехиометрических атомах.

А. А. Черепнев отметил в своём докладе важную роль, которую играет при образовании люминофора дисперсное состояние активатора. Если в процессе образования люминофора активатор не переходит в мелкодисперсное состояние, то выход свечения резко падает, так как грубодисперсные коллоидные частицы не люминесцируют. Плавень играет при этом весьма важную роль, так как может способствовать выделению активатора в мелкодисперсном виде. Исследовав обстоятельно цинксульфидные фосфоры, активированные медью, докладчик установил, что в том случае, когда медь выпадает в виде крупных нелюминесцирующих частиц, возникают возможности для появления голубого свечения цинка.

В докладе Н. И. Ивановой «О температурных условиях возникновения кристаллофосфоров» образование фосфоров рассматривалось как процесс диффузии активатора в решётку основного вещества. Исследование, проведённое на галлоидных солях металлов I и II группы, показало, что эта диффузия происходит при температурах, близких к температуре разрыхления решётки основания. Зависимость температуры возникновения фосфора от вида активатора незначительна. Если активатор входит в решётку изоморфно, то образование фосфора чрезвычайно облегчается и в ряде случаев фосфор может возникнуть при простом совместном растирании компонентов смеси.

Природа свечения короткой длительности исследовалась в работе К. В. Шалимовой. Исследовав спектры поглощения и излучения и длительность возбуждённого состояния щёлочногаллоидных фосфоров, активированных таллием, а также окиси цинка и сернистого цинка, докладчик пришёл к заключению, что многие свойства фосфоров могут быть объяснены, если сопоставить свечение переходам между энергетическими уровнями атомов или ионов активатора. При увеличении концентрации активатора наблюдается усложнение спектров, которое автор объясняет расщеплением уровней и снятием запретов с соответствующих переходов под воздействием электрического поля решётки, симметрия которого нарушается при введении большого количества активатора.

Полосам поглощения избыточных атомов металла в сублимированных плёнках был посвящён доклад П. Н. Коханенко. Автор наблюдал узкие полосы поглощения плёнок, полученных путём сублимации солей или путём обработки возогнанных металлических плёнок. Эти полосы были приписаны автором избыточным против стехиометрии атомам металла. Наличие этих избыточных атомов металла определяет способность плёнок к люминесценции, однако, видимо, не все избыточные атомы образуют центры люминесценции.

3. Два заседания были посвящены вопросам люминесцентного анализа и других применений люминесценции.

В обзорном докладе М. А. Константинова-Шлезингер рассмотрела вкратце основные итоги работ по люминесцентному анализу, выполненных как в СССР, так и за границей за последние три года. Докладчик отметил всё более широкое применение люминесцентных методов как для химического люминесцентного анализа, так и для контроля производственных процессов и для разрешения других разнообразных задач, выдвигаемых наукой и техникой.

О применении флуоресценции для целей дефектоскопии деталей машин рассказал А. В. Жарякин. В творческом содружестве с работниками промышленности автору удалось разработать простой метод, позволяющий выявлять дефекты поверхности на деталях из ферромагнитных материалов, цветных металлов и сплавов, пластмасс, на деталях из сталей аустенитного класса и на режущем инструменте с пластинками из твёрдых сплавов. Метод даёт возможность оценивать глубину трещин.

А. А. Ильина рассказала о разработанном ею спектрально-флуоресцентном методе определения канцерогенных веществ в смолистых продуктах, основанном на наблюдениях в спектрах люминесценции полос, характерных для одного из наиболее активных канцерогенных веществ — 3,4-бензпирена. Присутствие этого вещества может быть обнаружено в смоле вплоть до концентраций в 0,001—0,002%.

В трёх отдельных докладах рассматривались вопросы, связанные с люминесцентными методами исследования нефтей и их фракций. Эта область представляется одной из наиболее разработанных и многообещающих областей применения методов люминесцентного анализа. Здесь удаётся, как указал в своём докладе Ф. М. Эфендиев, чётко сформулировать основные принципы люминесцентного метода исследования нефти. В докладах была показана эффективность сочетания люминесцентных методов с хроматографическими методами разделения веществ в адсорбционной колонке.

Применению люминесцентного анализа к задачам биологии был посвящён доклад М. Н. Мейселя «Люминесцентно-микроскопический анализ функционального состояния живого вещества». Докладчик показал, что люминесцентно-микроскопический метод позволяет распознавать и идентифицировать в живых клетках и тканях, а также в выделенных из них препаратах ряд биологически важных веществ. Прижизненное флуорохромирование биологических объектов позволяет выявлять определённые структуры живого вещества и судить об их функциональном значении. Разработанные автором триёмы флуорохромирования дают возможность распознавать в ряде случаев живые и мёртвые клетки микробов.

Вопросов методики люминесцентных исследований применительно к задачам медицины и биологии касался в своём докладе С. К. Розенталь, описавший разработанную им простую установку для наблюдения люминесценции как макро-, так и микрообъектов. Е. Б. Рабкин рассказал о применении люминесценции в

практике медицинских и физиологических исследований.

Эффектными демонстрациями сопровождался доклад П. П. Воронцова о производственных методах использования светящихся веществ в лёгкой промышленности. Докладчик продемонстрировал светящиеся ткани, пластмассы и различные изделия из них.

Е. М. Мандельберг рассказал об успехах, достигнутых за последние три года в деле применения люминесценция в изобразительном искусстве. За эти годы руководимая им мастерская люминесцентно-декоративной живописи перешла от экспериментально-исследовательской к производственной деятельности.

О новых возможностях, создаваемых в результате использования явления люминесценции при производстве кинофильмов, рассказал В. И. Вейнберг, доклад которого сопровождался демонстрацией фильмов, снятых с применением люминесцентных методов.

4. Два заседания, посвящённых люминесцентным источникам света и их применениям, были проведены совместно с Комиссией по светотехнике при ОТН АН СССР.

В большом докладе Р. А. Нилендера был дан обзор работ по люминесцентным лампам и люминофорам, проводившихся на МЭЛЗ в 1948—1950 гг. Докладчик указал, что в результате творческого содружества работников завода с работниками научно-исследовательских институтов удалось создать новую совершенную рецептуру люминофоров для люминесцентных ламп различных типов (однокомпонентные люминофоры на основе галофосфатов). Заводом была проделана большая работа по созданию конструкции и технологии изготовления ламп, позволившая за три года, прошедшие со времени предыдущего совещания, перейти от опытного производства люминесцентных ламп к массовому выпуску этих экономичных источников света.

Доклады Р. Г. Смирновой и Ф. М. Пекерман, сделанные ими от имени группы работников МЭЛЗ и научных институтов, были посвящены разработке и исследованию люминофоров на основе фосфатов для люминесцентных ламп. Авторами был детально разработан ряд рецептур изготовления однокомпонентного люминофора на основе галофосфата кальция, активированного сурьмой и марганцем и обладающего люминесцентными свойствами, позволяющими использовать его в люминесцентных лампах вместо применявшейся ранее двухкомпонентной смеси. Люминесцентные свойства галофосфатных фосфоров оказались весьма чувствительными к химическому составу основы, причём оптимальные свойства получались при вполне определённом химическом составе. Интересным результатом работы явилось обнаружение нового класса люминофоров на основе пятиоксида сурьмы. Исследование физических свойств галофосфатных люминофоров позволило авторам сделать вывод о том, что свечение этих люминофоров в значительной мере является сенсibilизированной люминесценцией: энергия возбуждения, поглощаемая одним из активаторов (сурьма), передаётся второму активатору (марганец).

И. И. Калининско доложила от имени группы работников завода и институтов о люминофоре с ультрафиолетовым излучением для эритемных ламп. Этот люминофор, представляющий собой смесь фосфатов кальция и цинка, активированную таллием, обладает ультрафиолетовым излучением с максимумом около 300 м μ и высоким квантовым выходом. Испытание люминофора в люминесцентных лампах доказало, что с его помощью может быть создан эффективный источник эритемной радиации.

Краткое сообщение о биологическом значении эритемных ламп сделал Д. Н. Лазарев.

В докладе Д. А. Шкловера излагались методы измерений оптических характеристик излучения люминофоров, люминесцентных ламп и катодных трубок. Докладчик описал ряд объективных фотоэлектрических приборов, позволяющих определять яркость свечения люминофоров, цвет, силу света и яркость люминесцентных ламп, а также прибор для автоматической регистрации спектров излучения на экране катодной трубки с длительным послесвечением.

А. С. Шайкевич рассмотрел в своём докладе благоприятное действие люминесцентного освещения на функции зрения и производительность труда. В докладе Я. Б. Зильберблата на основе изучения влияния температуры на характеристики люминесцентных ламп рассматривался вопрос о возможности применения люминесцентных ламп для наружного освещения городов.

Н. В. Горбачёв рассказал о применении люминесцентных ламп и материалов в установках архитектурного освещения и о применении светящихся составов при проектировании архитектурного освещения.

Все доклады, касавшиеся производства и применения люминесцентных ламп, свидетельствовали о прочном месте, которое занимают эти новые источники света в народном хозяйстве.

• • •

Закрывая совещание, председатель Комиссии по люминесценции В. Л. Левшин отметил значительные успехи, достигнутые за истекшие три года в развитии как теории люминесценции, так и её разнообразных приложений. Значительно выросли и окрепли кадры работающих в области люминесценции. Созданная С. И. Вавиловым советская школа люминесценции продолжает интенсивно и плодотворно работать, успешно выполняя задачу, поставленную товарищем И. В. Сталиным перед всей нашей наукой: догнать и превзойти достижения зарубежной науки.

Совещание приняло резолюцию, подводящую итоги работ по люминесценции, выполненных в СССР за последние годы, и намечающую основные пути развития этой области знаний.

П. Теофилов