

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**СОВЕЩАНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ****9-е СОВЕЩАНИЕ ПО СПЕКТРОСКОПИИ**

(Секция молекулярной спектроскопии)

5—11 июля 1954 г. в г. Тарту (Эстонская ССР) состоялось 9-е Собрание по спектроскопии. В совещании приняло участие большое число спектроскопистов — физиков и химиков, работников промышленности, применяющих методы спектрального анализа, а также представителей смежных областей науки. В работе совещания участвовало около 750 человек, представлявших различные республики и города Союза.

Всего на совещании было прочитано 184 доклада. Работа совещания происходила, в основном, в трёх секциях: 1) молекулярной спектроскопии, 2) общей и атомной спектроскопии и 3) спектрального анализа. Вопросы методики и аппаратуры, в частности, аппаратуры для исследований по молекулярной спектроскопии, рассматривались во второй секции. Несколько докладов, представлявших наиболее общий интерес, были прочитаны на пленарных заседаниях.

Работа секции молекулярной спектроскопии, в которой принимало участие около 200 делегатов, показала, что за время, прошедшее после предыдущего совещания, эта область существенно расширилась. На 10 заседаниях секции было прочитано свыше 50 докладов. Особенно характерно появление работ по радиоспектроскопии, увеличение числа работ по инфракрасной спектроскопии и широкое внедрение в практику спектроскопических исследований объективных фотоэлектрических методов регистрации спектров.

На открытии совещания был прочитан большой доклад ректора Тартуского гос. университета Ф. Д. Клемента: «Состояние вопроса о спектроскопии твёрдых растворов». Докладчик поставил вопрос о возникновении в спектроскопии нового раздела — спектроскопии твёрдых растворов. После краткого обзора теории вопроса в докладе на основании литературных материалов и данных, полученных в лабораториях автора, были систематически рассмотрены спектры поглощения и люминесценции твёрдых растворов, к которым, в частности, относятся и активированные кристаллофосфоры. В частности, было рассмотрено влияние растворителя на спектры растворённых частиц, влияние полиморфных переходов и других факторов на спектры растворов, а также концентрационные и температурные эффекты. Докладчик подчеркнул значение исследования спектров растворов для теоретической спектроскопии (влияние полей разной симметрии на спектры атомов и ионов). Большое внимание в докладе было уделено методическому значению спектроскопии твёрдых растворов для кристаллохимии, физико-химического анализа и исследований диффузии в твёрдых телах.

Радиоспектроскопии, впервые представленной на совещании по спектроскопии, было посвящено несколько докладов, вызвавших особый интерес участников. На пленарном заседании был прочитан большой обзорный доклад М. А. Ельяшевича «Современное состояние радиоспектроскопии». Докладчик вкратце охарактеризовал специфику методов радиоспектроскопии и счертил круг вопросов, охватываемых этими методами: изучение тонкой и сверхтонкой структуры атомных спектров, изучение вращательных уровней и некоторых специфических расщеплений молекулярных энергетических уровней, а также изучение переходов между соседними уровнями энергии во внешнем электрическом или магнитном поле. Особо была отмечена доминирующая роль в области радиочастот вынужденного излучения, которое в оптической области ничтожно мало по сравнению со спонтанным. Были рассмотрены возможности и перспективы научных и технических применений радиоспектроскопии, в частности возможности её аналитических применений.

В докладе Н. А. Ирисовой был дан обзор работ по радиоспектроскопии, выполненных под руководством А. М. Прохорова группой научных сотрудников лаборатории колебаний Физического института АН СССР. Чувствительность построенных в лаборатории спектрометров со штарковской модуляцией достигает $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$, при времени ответа измеряющего устройства около 0,5 сек. Частоты линий поглощения определяются при этом с точностью до 10^{-6} ; ошибка измерений абсолютных значений коэффициента поглощения по разработанной в лаборатории методике составляет 5—10%. В качестве примера ведущихся в лаборатории работ по определению моментов и структур органических молекул были доложены исследования сверхтонкой структуры линии вращательного перехода $O \rightarrow 1$ в молекулах $C^{12}N_2^{127}$ и $C^{13}N_2^{127}$.

Г. Г. Неуймин рассказал о сделанных им совместно с О. И. Чернышевским попытках обнаружения оптико-акустического эффекта в области микрорадиоволн. Работа имела своей целью определение длительности возбуждённых вращательных состояний инверсионного расщепления с помощью метода, аналогичного разработанному М. Л. Вейнгеровым и П. В. Слободской для оптической области спектра. В результате работы было установлено, что для молекулы NH_3 эти длительности значительно меньше, чем 10^{-5} сек., что находится в согласии с оценкой, проведённой по ширине линии инверсионного расщепления.

Большая группа докладов была посвящена исследованиям колебательных спектров. По своему содержанию значительная часть доложенных работ связана, естественно, с проблемами физики молекул, химии и химического анализа. Сюда относятся экспериментальные исследования и теоретические расчёты колебательных спектров, применения спектроскопии к изучению межмолекулярных взаимодействий и химических реакций, разработка спектральных приёмов исследования и методик анализа для нефтяной промышленности, производства пластмасс и пр. Была доложена также группа интересных работ по изучению механизма комбинационного рассеяния света; исследования резонансного комбинационного рассеяния, температурной зависимости интенсивности линий и др.

Первые несколько докладов этой группы были посвящены исследованиям спектров индивидуальных органических веществ, прежде всего — углеводов.

В докладе Г. С. Ландсберга, А. Н. Шатенштейна, Г. В. Перегудова, Е. А. Израилевича и Л. А. Новикова были сообщены результаты исследования методами комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения колебательных спектров дифенила и декадeтеродифенила, синтезированных авторами. Препараты, синтезированные с помощью разработанного авторами метода, содержали не менее 95% декадeтеродифенила. Тщательный анализ полученных в работе спектров

(для каждого вещества было измерено около 60 полос) позволил выделить фундаментальные частоты, на основе которых авторами предложена интерпретация спектров.

Доклад В. Т. Александяна, Б. А. Казанского, М. Ю. Лукина и Х. Е. Стерина содержал результаты исследований интенсивностей и поляризации линий в спектрах комбинационного рассеяния ряда цис- и трансалкилзамещённых циклобутанов, многие из которых синтезированы впервые. Авторами были установлены различия в спектрах цис- и трансформ исследованных соединений и найдены частоты, характерные для каждой формы.

М. А. Ковнер доложил результаты расчёта колебательных спектров ряда ароматических соединений. Автором были рассчитаны спектры толуола и этилбензола и выделены частоты, чувствительные к характеристикам замещающего алифатического радикала. Рассчитаны также спектры параксилола, мезитилола и дурола. В результате расчётов спектра дифенила показано, что и в этой молекуле сохраняются основные силовые характеристики бензольных колец.

Группа докладов была посвящена исследованию спектров гетероциклических соединений и соединений бора и кремния.

Л. М. Свердловым и И. Н. Зайцевой было проведено теоретическое исследование колебательных спектров диборана B_2H_6 , для трёх изотопных молекул которого авторы вычислили частоты нормальных колебаний, исходя из этиленоподобной модели. Хорошее совпадение вычисленных значений частот с наблюдаемыми свидетельствует о правильности принятой модели. Исследование коэффициентов влияния показало при этом, что внутренняя связь $B-N$ в два раза слабее, чем внешняя.

В работе Ю. П. Егорова были исследованы спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения ряда алкилсиланов. Показано, что в силанах в отличие от разветвлённых метанов, также исследованных в работе автора, замещающие алкильные группы не взаимодействуют. На основании связанных с этим упрощений спектра дана новая интерпретация частот в области $C-H$ -колебаний около $2800-3000\text{ см}^{-1}$.

С. Г. Богомолов, Ю. Н. Шейнкер и Н. Я. Постовский на основании анализа инфракрасных спектров поглощения выяснили вопрос о строении изомерных сульфокислот, образующихся при сульфировании 2-амино-4-метилпиазина. Вопрос о связи колебательных спектров и основности циклических аминов исследовался в работе Ю. Н. Шейнкера и Е. М. Переслени. Авторы показали, что переход от ненапряжённых шестичленных циклов к напряжённым — трёх- и четырёхчленным — сопровождается существенным уменьшением частот $N-H$ связей и увеличением частот $C-H$. В том же направлении уменьшается основность исследованных соединений, чем подтверждается соответствующее изменение силовых констант. Установленный параллелизм не является, однако, строгим.

Ряд докладов продемонстрировал плодотворность применения исследований колебательных спектров для решения аналитических задач и изучения химических реакций и к исследованиям физико-химического строения вещества.

В докладе В. Т. Александяна, Б. А. Казанского, Г. С. Ландсберга, А. Л. Либермана, А. Ф. Платэ, Х. Е. Стерина и С. А. Ухолина были сообщены результаты большой работы по анализу с помощью спектров комбинационного рассеяния ароматической части различных фракций лигроинов. Это исследование является естественным продолжением работ по методике анализа бензинов, ранее разработанной авторами. В первых фракциях был произведён анализ на индивидуальные ароматические углеводороды. Полученные при этом результаты оказались в хорошем согласии с групповым анализом тех же фракций на различные

типы замещения в бензольном кольце, проведённый по методике, разработанной авторами. Проверенная таким образом методика группового анализа была применена к высшим фракциям лигроинов. В этих фракциях были, кроме того, отдельно определены некоторые индивидуальные углеводороды, в частности дифенилы.

В работе А. В. Иогансена, К. И. Зиминной и А. Г. Сирюк, посвящённой анализу нефтепродуктов с помощью инфракрасных спектров поглощения были получены сведения о структурных элементах — алифатических и ароматических, — содержащихся в различных фракциях нефти, и выяснены некоторые детали состава этих фракций, зависящие от способа их получения и обработки. А. В. Иогансен доложил также об исследовании инфракрасного спектра винильной группы ($\text{C}=\text{C}\text{H}_2$) и методике её количественного определения. Установив постоянство интегральных интенсивностей характеристических полос этой группы, автор разработал метод, позволяющий без применения эталонов анализировать сложные углеводородные смеси на содержание в них винильных групп.

Работа Ю. Н. Шейнкера и С. Г. Богомолова была посвящена исследованию с помощью инфракрасных спектров двойственной реакционной способности гетероциклических соединений, которая, как показали авторы, обычно не связана с наличием двух таутомерных форм, а обусловлена возможностью переноса реакционного центра по цепи сопряжённых связей, хотя в отдельных случаях существуют и таутомерные формы. Доклад, посвящённый анализу реакции конденсации β -иона с этиловым эфиром γ -бром-кетоновой кислоты был сделан Г. И. Самохваловым, Н. А. Словохотовой, М. А. Миропольской, Л. Б. Жуковой, Л. А. Вакуловой и Н. А. Преображенским. Наблюдаемые в изомерных продуктах реакции смещения частот $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{S}$ в инфракрасных спектрах, а также смещение соответствующих полос ультрафиолетового поглощения авторы связывают с различиями в длине цепочки сопряжённых связей $\text{C}-\text{S}$ и $\text{C}-\text{O}$.

Методика инфракрасных спектров поглощения была применена А. П. Шейнкер и С. С. Медведевым к исследованию строения бутадиевстирольных полимеров. Авторам удалось показать, что влияние температуры полимеризации на свойства полимера нельзя объяснить изменениями содержания в нём цис- и трансфигураций, как это предполагали некоторые исследователи. В. Н. Никитин и Е. И. Покровский доложили результаты определения с помощью того же метода степени кристалличности полиэтилена. Авторами исследован интервал температур плавления полиэтилена и изучены изменения кристалличности этого материала при растяжении.

С большим вниманием были заслушаны доклады, относящиеся к исследованиям физических явлений, происходящих при комбинационном рассеянии света.

П. П. Шорыгин и Л. З. Оситянская показали на примере органических соединений с двойными и тройными связями, что интенсивность линий комбинационного рассеяния возрастает при увеличении частоты падающего света быстрее, чем это следует из классической теории. Авторы объясняют это обстоятельство близостью электронных полос поглощения, вычисляют их положения и оценивают относительную роль факторов, определяющих высокую интенсивность линий комбинационного рассеяния в соединениях с сопряжёнными двойными связями. Близикие вопросы рассматривали в своём докладе Л. М. Куцына и П. П. Шорыгин. Авторы исследовали спектры комбинационного рассеяния ароматических соединений при возбуждении в области полосы поглощения. В этой работе, являющейся продолжением работ П. П. Шорыгина по резонансному комбинационному рассеянию, удалось впервые исследовать спектры ароматических нитрозосоединений. Авторы рассмотрели также условия, при кото-

рых возбуждение в собственной полосе поглощения может привести к появлению спектров комбинационного рассеяния. Тот же вопрос был подвергнут теоретическому исследованию в работе Л. Н. Овандера. Рассматривая молекулу как совокупность гармонических осцилляторов, автор установил пропорциональность между интенсивностью линий резонансного комбинационного рассеяния и величиной коэффициента поглощения в области возбуждения. Рассмотрены также явления «тушения» резонансного рассеяния.

Доклад М. Д. Зеппе был также посвящён теоретическому исследованию связи между спектрами комбинационного рассеяния и электронными спектрами молекул. Автором установлены границы применимости формулы Волькенштейна — Ельяшевца для интенсивности линий комбинационного рассеяния и рассмотрены условия перехода комбинационного рассеяния в резонансную флуоресценцию.

Я. С. Бобович рассмотрел в своём докладе своеобразные аномалии температурной и концентрационной зависимости интенсивности линий комбинационного рассеяния, детально изученные им на большом числе объектов с помощью разработанной оригинальной фотоэлектрической методики. Анализируя полученные данные, автор пришёл к выводу, что причина наблюдаемых явлений заключается в деформации потенциальных кривых возбуждённого электронного состояния. Учёт реальной формы верхней и нижней потенциальных кривых существенен для вычисления матричного элемента поляризуемости.

Анизотропия поляризуемости и формы молекул некоторых ароматических углеводородов исследовалась в работе М. Ф. Вукса и И. А. Богданова. Авторам удалось определить значения оптической анизотропии для ряда ароматических соединений с двумя бензольными кольцами и на основании этих данных установить взаимное расположение колец.

Одно из заседаний секции было полностью посвящено спектральным исследованиям водородной связи. В. М. Чулановский и Ким-Дён-Док показали на основании рассмотрения полученных ими инфракрасных спектров поглощения смесей ацетона и метилового спирта, что водородная связь типа $\text{OH}\dots\text{OCR}_2$ слабее, чем связь $\text{OH}\dots\text{OH}$ и, повидимому, имеет другую природу. В докладе В. В. Перекалина были рассмотрены электронные спектры поглощения азокрасителей в их зависимости от наличия в этих соединениях внутримолекулярных водородных связей. По смещению спектров автор устанавливает сильное возмущающее действие водородного цикла на выравненность связей в ароматическом ядре. Д. Н. Шигорин, рассматривая полученные им инфракрасные, а также электронные спектры ряда замещённых антрохинонов в парах и в конденсированной фазе, тоже установил влияние внутримолекулярной водородной связи на сопряжение π -электронных связей. На основании обнаруженных им различий в форме, положении и интенсивности полос инфракрасного поглощения, связанных с внутри- и межмолекулярными водородными связями, автор, отмечая большую дипольность второй, делает выводы об их природе. Последние положения доклада вызвали оживлённую дискуссию и критику. Инфракрасные спектры были использованы также Е. Н. Васенко для изучения ассоциации воды, формамида и диэтилформамида в растворах. Тем же методом, с помощью количественных измерений, В. И. Касаточкин, М. Ф. Шостаковский, О. И. Зильбербранд и Д. А. Кочин исследовали обусловленные водородными связями ассоциационные равновесия в растворах силанолов и их зависимость от природы замещающих радикалов.

Другая большая группа докладов, прочитанных на заседаниях Секции, была посвящена электронным спектрам поглощения и излучения молекул. В доложенных работах решались как общие вопросы теории электронных спектров сложных молекул, так и частные задачи, связанные с изучением

молекулярных спектров. В ряде докладов была продемонстрирована плодотворность спектральных методов для исследования тех или иных физико-химических процессов и для решения аналитических задач.

Большой интерес среди участников совещания вызвали доклады, касавшиеся вопросов теории электронных спектров сложных молекул. Этот интерес вполне естественен, поскольку в теории этих спектров ещё много нерешённых вопросов.

М. Г. Веселов и Т. Н. Рекашева рассмотрели в своей работе усложнённую «металлическую» модель сложных молекул с сопряжёнными связями, позволяющую описать ряд оптических свойств молекул ароматических соединений. Вводимые усложнения состоят в учёте внутренних барьеров и в учёте смещения электронов под влиянием заместителей. Выполненные авторами расчёты частот переходов, сил осцилляторов и дипольных моментов ряда сложных органических молекул находятся в хорошем согласии с опытом.

В большом докладе С. И. Пекара был сделан обзор работ автора по теории формы и температурной зависимости полос примесного поглощения света и люминесценции в твёрдых и жидких диэлектриках. Теория является достаточно общей и охватывает широкий круг объектов. Предсказываемая теорией форма и полуширина полос, их температурная зависимость, связь полуширины со стоковым смещением, силы осцилляторов, соотношение между энергией оптического перехода и энергией тепловой активации соответствующих тепловых переходов и т. д. находятся, как показал докладчик, в хорошем количественном согласии с многочисленными экспериментальными данными. Доклад М. Д. Борисова и А. С. Давыдова был посвящён теории люминесценции молекулярных кристаллов, содержащих примесные молекулы, и сопоставлению теории с результатами проведённого авторами изучения люминесценции кристаллов нафталина, содержащего антрацен. Основным в теории является предположение об экситонном характере возбуждения молекул примеси. Вытекающая из теории концентрационная зависимость абсолютного квантового выхода люминесценции подтверждается экспериментом и позволяет определить ряд важных характеристик кристалла. В докладе М. Ф. Дейгена была изложена развитая докладчиком теория оптических свойств сложных центров окраски в ионных кристаллах — F_2 -центров (два соседних F -центра, рассматриваемые как единая квантово-механическая система) и F_2^+ -центров (две положительно заряженные вакансии и электрон, локализовавшийся вблизи них). Во второй части доклада автор распространил представления о центрах окраски в твёрдых телах на жидкие ионные диэлектрики, содержащие металлические примеси — на металл-аммиачные растворы. Это позволило автору объяснить ряд оптических, а также некоторые электрические и парамагнитные свойства этих растворов. Возможность распространения теории, развитой для твёрдых тел, на растворы ставилась, однако, под сомнение в ряде выступлений на дискуссии. В докладе А. Ф. Лубченко была сделана попытка обобщения квантовой электродинамики вакуума на анизотропные среды с целью развития теории спектров поглощения и люминесценции растворов.

Ряд экспериментальных работ был посвящён связи электронных спектров молекул с их структурой и физико-химическими явлениями в изучаемых системах.

В докладе Б. С. Непорента, В. П. Клочкова, О. А. Мотовилова и Н. А. Брисевича были сообщены результаты исследования изменений в спектрах производных фталимида при постепенном переходе от паров к растворам через критическое состояние. Авторы проследили за постепенным смещением спектров по мере увеличения концентрации постороннего вещества — растворителя и пришли

к выводу, что воздействие последнего обусловлено дисперсионными силами и заключается в смещении электронных уровней исследованных молекул. Отмечается высокая эффективность рассматриваемых взаимодействий.

Большой интерес вызвал доклад Э. В. Шпольского и Л. А. Климовой о тонкой структуре спектров люминесценции некоторых ароматических углеводородов (коронен, пирен, 3,4-бензпирен) в замороженных растворах при температуре жидкого азота (70°K). Было показано, что когда растворителями являются нормальные парафиновые углеводороды (от гексана до нонана), то полосы в спектре люминесценции, имеющие в других растворителях ширину порядка 100 см^{-1} , расщепляются на тонкие линии, не превосходящие по ширине линии атомного спектра. Распределение интенсивности и разности частот в получающихся при этих условиях дублетах и триплетах целиком определяются растворителем. Так, например, в случае коронена в вязком растворителе (парафиновое масло) при комнатной температуре и при 70°K наблюдаются сравнительно узкие полосы шириной $\sim 60\text{ см}^{-1}$. Однако, когда растворителем является один из нормальных парафиновых углеводородов, каждая из этих полос расщепляется на тонкие линии (шириной до 5 см^{-1}), образующие дублеты или триплеты с постоянными для данного растворителя разностями частот. При переходе от одного растворителя к другому спектр свечения испытывает существенные изменения. Одно из них состоит в том, что при увеличении массы молекулы растворителя коротковолновая компонента дублета в спектре флуоресценции остаётся на месте, а длинноволновая к ней приближается, так что $\Delta\nu$ при переходе от гексана к нонану уменьшается от 86 до 42 см^{-1} . Аналогичная картина имеет место и в спектрах свечения других исследованных ароматических углеводородов. Этот интересный эффект в докладе интерпретировался как возникновение наряду с неизменной линией излучающей молекулы, спутника с частотой, модулированной медленными (гроссовскими) колебаниями решётки растворителя.

А. Н. Никитиной и Г. С. Тер-Саркисян были доложены результаты исследования спектров поглощения азотосодержащих гетероциклических соединений (пиридин, хинолин, акридин и их производные) при температуре жидкого азота и жидкого водорода. Сопоставление спектров различных соединений показывает, что замена метиновой группы на азот в двух-, трёх- и четырёхчленных молекулах почти не изменяет электронную конфигурацию молекул. Электронные спектры поглощения были привлечены также В. Е. Зуевым для исследования межмолекулярного взаимодействия в системе хинон — фенол, приводящего к образованию комплексного соединения — фенохинона. По температурной зависимости степени диссоциации, изучавшейся спектральным методом, автор определил энергию диссоциации фенохинона.

А. Т. Вартамян доложил результаты исследования спектров поглощения лейкоформ тиазиновых и оксазиновых красителей в твёрдом состоянии. Подвергавшиеся изучению слои получались путём восстановления твёрдых плёнок красителей. Последующее окисление лейкоформ молекулярным кислородом регенерирует красители, причём на ранних стадиях регенерации спектр образующегося красителя соответствует спектру разбавленных растворов, а затем смещается подобно тому, как это имеет место при повышении концентрации раствора, что позволяет следить за ходом агрегации молекул.

Л. А. Климовская, В. И. Вишневский и В. Е. Шмаевский доложили о проведённом ими исследовании хемилюминесценции триаминофталевого гидразида, окисляемого перекисью водорода и красной кровяной солью в щелочной среде, в зависимости от концентрации компонент раствора.

Исследованию оптической активности растворов и паров соединений, имеющих поворотные изомеры, был посвящён доклад Н. М. Баженова и М. В. Волькенштейна. Авторами была разработана оригинальная спектрографическая методика поляриметрии в ультрафиолетовой части спектра. Применение этой методики позволило авторам получить ряд интересных сведений о разности энергий поворотных изомеров, о влиянии межмолекулярных взаимодействий на внутреннее вращение в молекулах, о зависимости удельного вращения от особенностей строения молекул и т. п.

Несколько докладов было посвящено экспериментальным исследованиям спектральных свойств кристаллов. Эти доклады касались исследования положения энергетических уровней в твёрдом теле, анизотропии электронных и колебательных переходов в кристаллах, а также фотохимических процессов в твёрдом теле. Некоторые из этих вопросов рассматривались и в упомянутых выше теоретических докладах, тем не менее количество работ в области спектроскопии кристаллов всё ещё недостаточно, если учесть разнообразие вопросов физики твёрдого тела, которые могут изучаться этими методами.

В работе А. Ф. Малышевой изучались спектры поглощения и испускания сублимат-фосфоров на основе галоидных солей кадмия, активированных свинцом. В отличие от других солей, в CdJ_2 , активированном Rb, возникает новая узкая полоса поглощения с максимумом около 390 м μ . Разницу в поведении различных солей автор связывает с неодинаковыми условиями встройки активатора. Значительно большая ширина спектров излучения позволила автору высказать некоторые предположения относительно характера потенциальных кривых возбуждённого и основного состояний. Ч. Б. Луцкик рассмотрел в своём докладе спектры электронных уровней захвата в 15 щелочно-галоидных кристаллофосфорах, изучавшихся автором с помощью метода термического высвечивания. Докладчик показал, что в подавляющем большинстве случаев центры захвата представляют собой тепловые микродефекты кристаллической решётки основного вещества и лишь в отдельных случаях связаны с введением в фосфор активатора. Тепловые энергии активации центров меняются в гомологических рядах параллельно температуре плавления основного вещества.

В работе П. П. Феofilова исследовалась анизотропия излучения центров окрашивания в ионных кристаллах. Анализируя характерные зависимости поляризации люминесценции центров окрашивания от относительного положения электрического вектора возбуждающего света и кристаллографических осей наблюдаемого кристалла, докладчик показал, что в кристаллах CaF_2 центры окрашивания ориентируются вдоль трёх осей симметрии четвёртого порядка, а в кристаллах LiF и NaF — вдоль шести осей второго порядка. Характер ориентации и высокая степень анизотропии центров позволили автору высказать предположение о том, что в исследованных случаях центры окрашивания представляют собой так называемые F_2 -центры, т. е. пары электронов, локализовавшихся в соседних вакантных анионных узлах.

Г. А. Зайцев и Б. С. Непорент доложили результаты исследований анизотропии инфракрасного поглощения кристаллов гипса. Авторами создана микроспектроскопическая установка с поляризатором для инфракрасной области спектра. Спектры кристалла гипса исследованы как в проходящем, так и в отражённом свете, причём обнаружен сильный дихроизм и расщепление ряда полос поглощения, отвечающих колебаниям молекул кристаллизационной воды и групп SO_4 . Авторы показали, что характер расщепления и преимущественные направления колебаний согласуются с принятой моделью решётки кристалла гипса.

Е. А. Нестеровская исследовала длинноволновую границу выцветания в фотохимически окрашенном галоидном серебре центров, обнару-

живающих тонкую структуру спектров поглощения. Эта граница оказалась расположенной для хлоро-бромосеребряных эмульсий около 1 μ . Совпадение границы фотохимической чувствительности с длиноволновой границей явления Гершеля позволило докладчику сделать вывод о существенной роли, которую играют центры, обнаруживающие тонкую структуру, в явлении Гершеля.

А. И. Китайгородский рассказал о возможностях, которые предоставляет рентгеноструктурный анализ молекулярных кристаллов для изучения конфигурации молекул и деформации валентных углов в кристаллах.

Значительное место в работе Секции занимали различные вопросы методики молекулярно-спектроскопических исследований и их аналитических применений.

Попытка дать обобщенное рассмотрение методов анализа растворов электролитов, основанных на изучении оптических свойств (поглощение, люминесценция, показатель преломления, оптическая активность и т. п.) была сделана в докладе А. А. Шишловского. Автор ввел понятие о концентрационных оптических функциях (зависимость тех или иных характеристик от концентрации растворенного вещества); исследование порядка этих функций позволяет судить о порядке реакции, в процессе которой образуется анализируемое вещество. В работе А. А. Шишловского и И. С. Горбань исследовалась аномальная дисперсия света в растворах сложных органических соединений. Основываясь на линейности концентрационной функции показателя преломления, авторы предложили метод количественного анализа многокомпонентных смесей. Возможность такого анализа оспаривалась некоторыми участниками дискуссии, указавшими, что необходимая точность измерений трудно достижима при существующих методах рефрактометрии.

С интересом был прослушан доклад П. А. Бажулина, С. Г. Раутиана, А. И. Соколовской и М. М. Сушинского, посвященный анализу и разработке методов исследования ширины линий комбинационного рассеяния света. Авторами был проведен систематический анализ влияния аппаратной функции спектрографа и ширины возбуждающей линии на наблюдаемый контур и ширину линий комбинационного рассеяния и, в результате, предложен метод определения истинного контура линий по наблюдаемому. Были также произведены измерения ряда линий комбинационного рассеяния при помощи спектрографа с большой дисперсией. Полученные при этом данные использованы для уточнения метода определения ширины линий, основанного на сопоставлении интенсивностей в максимуме и интегральной.

Вопрос об учёте искажающего влияния оптической системы монохроматора на контур спектральной линии рассматривался также в докладе И. В. Пейсахсона. Автор показал, что если наблюдаемый контур спектральной линии может быть выражен аналитически, то истинный контур может быть вычислен с необходимой точностью.

Большой интерес у участников Совещания вызвал также доклад О. П. Гирина, З. В. Жидковой, Б. И. Степанова, А. П. Иванова и А. С. Топорца об определении спектра истинного поглощения рассеивающих окрашенных объектов по спектру их диффузного отражения. Авторам удалось получить выражения, позволяющие вычислить (в хорошем согласии с опытом) по заданным экспериментальным кривым спектрального отражения и по заданным размерам и показателям преломления частиц спектральные кривые поглощения вещества, из которого состоят частицы. Во второй части доклада внимание было сосредоточено на различии в свойствах света, рассеянного поверхностью объекта и его внутренними слоями (внешняя и внутренняя компоненты).

В докладе А. Н. Шабадаша и Л. А. Игонина был изложен метод количественного анализа с помощью ультрафиолетовых спектров поглощения паров. Авторами разработана абсорбционная камера для исследования спектров поглощения паров при повышенных температурах с помощью спектрографа или спектрофотометра СФ-4. Возможности метода были проиллюстрированы авторами на примере анализа остаточного стирола в полистироле и фенола в фенольно-формальдегидных смолах.

М. Л. Сосинский рассказал о дальнейшем усовершенствовании разрабатываемой им ртутной лампы низкого давления для изучения спектров комбинационного рассеяния.

Работа Секции происходила в обстановке активного обсуждения докладов, чему способствовало участие в дискуссиях представителей многих отраслей науки и промышленности. Кроме физиков-спектроскопистов, активное участие в работе Секции приняли также физико-химики, химики-органики и аналитики, специалисты по физике твёрдого тела и др. В связи с этим дискуссии, иногда острые, были разносторонними и почти всегда плодотворными.

* *
*

Работа Секции продемонстрировала значительный рост исследований по молекулярной спектроскопии за два года, истекшие после 8-го совещания. В некоторых из доложенных работ решены существенные для молекулярной спектроскопии задачи, другие доклады продемонстрировали плодотворность использования методов молекулярной спектроскопии для решения разнообразных задач, выдвигаемых современной наукой и техникой. Вместе с тем, некоторые направления теоретической и прикладной молекулярной спектроскопии не были представлены с достаточной полнотой.

Совещание показало необходимость усиления дальнейшей разработки принципиальных вопросов молекулярной спектроскопии и важность более широкого внедрения методов молекулярной спектроскопии в различные области народного хозяйства.

Б. С. Непорент, П. П. Феофилов

ОТ РЕДАКЦИИ

Отчёт о работе секций общей и атомной спектроскопии и спектрального анализа будут опубликованы в одном из ближайших номеров журнала.
