

**УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК****ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И РАЗВИТИЕ  
ЕЕ ПРИМЕНЕНИЙ В СОВЕТСКОМ СОЮЗЕ****В. Л. Левшин**

В начале XX века в связи с развитием теории квантов появилась возможность подойти к разъяснению явлений люминесценции, считавшихся ранее совершенно непонятными. Наметившиеся перспективы использования люминесценции для решения ряда важных теоретических вопросов строения вещества, а также для разнообразных практических применений чрезвычайно повысили интерес к ней.

В дореволюционной России было проведено лишь несколько эпизодических исследований по люминесценции. После Великой Октябрьской революции сразу началось ее систематическое изучение во вновь созданных научных институтах: Институте физики и биофизики Народного комиссариата здравоохранения в Москве и Государственном оптическом институте в Ленинграде.

В настоящее время работы по люминесценции ведутся широким фронтом в ряде центральных институтов АН СССР; в институтах Академий наук Союзных республик: Украинской, Белорусской, Эстонской, Азербайджанской, Армянской и др., в институтах Академии медицинских наук, во многих крупных отраслевых институтах и в многочисленных лабораториях большого числа высших учебных заведений.

За последние десятилетия явления люминесценции приобрели исключительно важное значение при исследовании свойств и структуры молекул и при изучении процессов трансформации энергии и передачи ее в веществе. Появились многочисленные применения люминесценции: люминесцентный анализ, используемый в самых различных областях науки, техники и народного хозяйства, люминесцентное освещение, люминесцентная дефектоскопия, применение люминофоров в электронно-лучевых приборах: телевизорах, радиолокационных трубках, электронных микроскопах, катодных осциллографах, в экранах для обнаружения и трансформации невидимых радиаций. Без преувеличения можно сказать, что современная техника немыслима без люминесценции. Все новые требования техники, предъявляемые к качеству светящихся составов, стимулируют углубленное изучение явления и способствуют развитию теории люминесценции.

В кратком очерке невозможно дать полную картину развития учения о люминесценции в Советском Союзе и даже просто перечислить все результаты, полученные советскими учеными: число опубликованных работ по этому вопросу достигает 3000. Мы ограничимся поэтому рассмотрением центральных вопросов люминесценции, поставленных и решенных советскими авторами; однако и при указанном ограничении недостаток места не позволил достаточно подробно остановиться на многих важных иссле-

дованиях, особенно по химии люминофоров и на некоторых теоретических работах. Крайне бегло рассмотрено и развитие применений люминесценции.

### ВЫХОД ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Одним из важнейших вопросов люминесценции является вопрос об эффективности преобразования энергии, получаемой люминесцентным веществом, в лучистую энергию люминесценции.

Долгое время считалось, что в случае свечения молекул на люминесценцию тратится лишь ничтожная доля поглощенной энергии. С. И. Вавилов доказал неправильность этой общепринятой точки зрения. По аналогии с учением о фотохимических реакциях он ввел в учение о люминесценции понятие об энергетическом выходе люминесценции, предложив это наименование для отношения энергии люминесценции к поглощенной энергии, и о квантовом выходе—величине, равной отношению числа излучаемых квантов к числу поглощенных квантов. С. И. Вавилов определил абсолютные значения выхода люминесценции для ряда веществ<sup>1</sup>. Измерения выхода были выполнены с помощью спектрофотометра путем сравнения энергии свечения возникающего при полном поглощении возбуждающего света слоем люминесцентного раствора с энергией того же пучка света, возбуждавшего люминесценцию, при его отражении от диффузно-отражающей поверхности.

Наиболее тщательные измерения были произведены для щелочного раствора флуоресцеина в воде, выход свечения которого оказался  $\sim 0,8$ . Таким образом, было доказано, что люминесценция является одним из основных процессов трансформации поглощенной энергии.

Вследствие сложности абсолютных измерений установленное С. И. Вавиловым значение выхода свечения флуоресцеиновых растворов в течение 25 лет служило основой при определениях выхода люминесценции других веществ, которые в последующем всюду велись простым сравнением свечения исследуемых веществ со свечением растворов флуоресцеина. В 1949 г. определение абсолютного выхода было повторено по другой, предложенной также С. И. Вавиловым, методике учеником С. И. Вавилова М. Н. Аленцевым<sup>2</sup>. В этом случае сравнивалось нагревание люминесцентных и нелюминесцентных растворов, производимое возбуждающим светом. Очевидно, что вследствие возникновения люминесценции люминесцентные растворы нагреваются медленнее. По разнице тепловой энергии, полученной сравниваемыми растворами, находится энергия возникшей люминесценции, и далее определяется выход люминесценции. Результаты М. Н. Аленцева оказались близкими к результатам, полученным С. И. Вавиловым. Метод Вавилова—Аленцева был применен венгерским физиком Бодо для определения выхода свечения ряда кристаллофосфоров<sup>224</sup>.

Ф. И. Половиков, используя метод фотометрического шара, сравнил энергию люминесценции с энергией возбуждающего света и измерил абсолютный выход свечения для растворов многих производных антрацена. Оказалось, что некоторые из этих веществ имеют очень высокий выход (до 0,8)<sup>199</sup>. Подобным же методом фотометрического шара были определены В. В. Антоновым-Романовским и М. И. Эпштейном выходы свечения цинк-силикатных и цинк-сульфидных фосфоров<sup>200</sup>.

Абсолютный квантовый выход фотолюминесценции ряда органических кристаллов был измерен М. Д. Галаниным и Э. А. Чижиковой<sup>4</sup>. Найдены значения от 0,82 (парадифенилбензол) до 0,03 (дифениламин).

Знание абсолютных величин выхода свечения кристаллофосфоров очень важно для практического использования последних. Абсолютный выход свечения кристаллофосфоров изучался П. Ленардом и оценивался

им крайне высоко (около 1). В последнее время для случая фотовозбуждения хороших кристаллофосфоров и более совершенными методами были получены высокие значения выхода; так, З. Л. Моргенштерн<sup>3</sup> для KJ—Tl нашла  $B_{\text{KB}} \cong 0,75-0,80$ . Зависимость выхода при  $\gamma$  и фотовозбуждении кристаллов KJ—Tl от концентрации Tl была изучена Л. М. Беляевым, М. Д. Галаниным, З. Л. Моргенштерн и З. А. Чижиковой<sup>6</sup>. Существенные потери при фотовозбуждении происходят вследствие рассеяния света поверхностью кристаллофосфоров, имеющих обычно очень высокий показатель преломления; эта рассеянная часть светового пучка не вносит изменений в высокое значение выхода, так как выход люминесценции относится к поглощенной энергии; однако с точки зрения использования энергии возбуждения, явление рассеяния ведет к энергетическим потерям. Особенно большие потери на рассеяние происходят при возбуждении люминесценции корпускулярными лучами, в частности катодными; до 50% электронов отражается поверхностью экрана.

Новые исследования абсолютного выхода свечения при возбуждении  $\gamma$ -лучами были проведены М. Д. Галаниным и А. П. Гришиным<sup>5</sup>. В этой работе было показано, что абсолютный энергетический выход при  $\gamma$ -сцинтилляциях, вызванных комптоновскими электронами  $\sim 1\%$  (в нафталине с антраценом). Столь малые значения выхода свечения обусловлены тушением, происходящим, по-видимому, главным образом вследствие мгновенного местного повышения температуры.

Неоднократно возникал вопрос о возможности выхода, большего единицы<sup>160, 161, 162, 163</sup>. В работах Б. И. Степанова, а также М. Н. Аленицева, В. В. Антонова-Романовского, Б. И. Степанова и М. В. Фока<sup>162, 163</sup> было показано, что вследствие действия возбуждающего света термодинамическое равновесие излучателей будет нарушено; в результате в одних частях спектра излучения появится избыток над тепловым излучением (обычная люминесценция), в других областях—недостаток (отрицательная люминесценция). В определенных условиях энергетический выход может оказаться выше 1, что не противоречит второму началу, поскольку в систему включается источник возбуждения.

После определения величины абсолютного выхода С. И. Вавилов перешел к изучению причин, вызывающих изменение выхода. Проведенное С. И. Вавиловым исследование зависимости выхода длины волны возбуждающего света привело к установлению закона, носящего его имя<sup>7, 8, 9</sup>. Согласно закону С. И. Вавилова в стоксовской области квантовый выход сохраняет постоянную величину, а энергетический растет пропорционально длине волны возбуждающего света. В антистоксовской области происходит быстрое падение выхода. Между областью пропорциональности выхода и длины волны и областью стоксовского падения выхода имеется спектральный интервал, на протяжении которого энергетический выход постоянен. По своему характеру закон Вавилова аналогичен фотохимическому закону Эйнштейна.

Л. А. Тумерманом<sup>10</sup> было показано, что падение выхода в антистоксовской области идет по закону

$$B = B_0 \exp \left\{ \frac{-\beta(\nu_0 - \nu)}{T} \right\}, \quad (1)$$

где  $\beta$ —постоянная, а  $\nu_0$ —частоте, от которой начинается экспоненциальное падение выхода. Часто  $\nu_0$  почти совпадает с частотой максимума спектра люминесценции.

Следует отметить, что квантовый выход в стоксовской области остается постоянным даже при возбуждении люминесцентного вещества в различных полосах его поглощения, соответствующих различным электронным

переходам. Это указывает на чрезвычайно большую эффективность внутримолекулярной передачи энергии, происходящей при перестройке молекулы между моментом поглощения и моментом излучения.

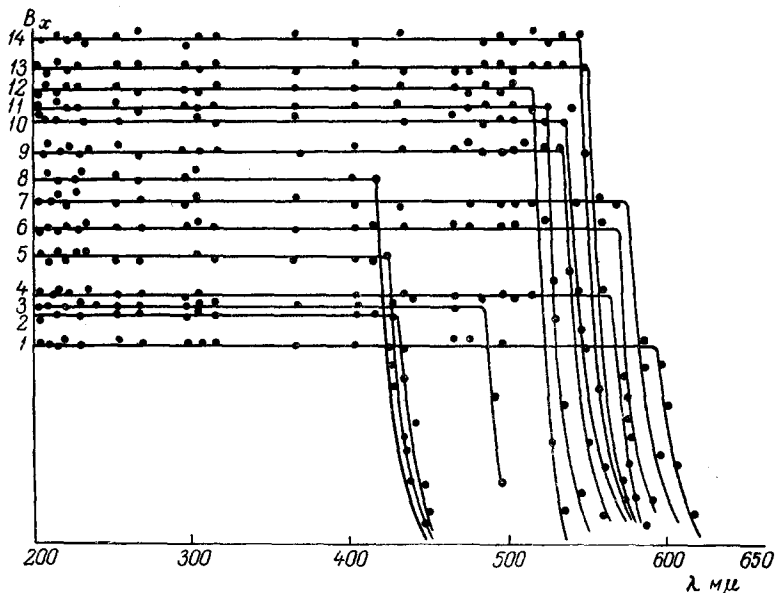


Рис. 1а. Квантовый выход люминесценции растворов в зависимости от длины волны возбуждающего света, по данным С. С. Соломина<sup>196</sup>: 1—родамин; 2—эскулин; 3—урановое стекло; 4—роза бенгальская; 5—β-нафтол; 6—родамин кислый; 7—сульфородамин; 8—хинин бисульфат; 9—бензофлавин; 10—эозин; 11—триафлавин; 12—флуоресцеин; 13—акридин; 14—эритрозин.

Природа падения выхода люминесценции в антистоксовской области была предметом рассмотрения в нескольких работах С. И. Вавилова<sup>8</sup>, Б. И. Степанова<sup>12</sup> и автора статьи<sup>11</sup>. Суть данного явления, по-видимому,

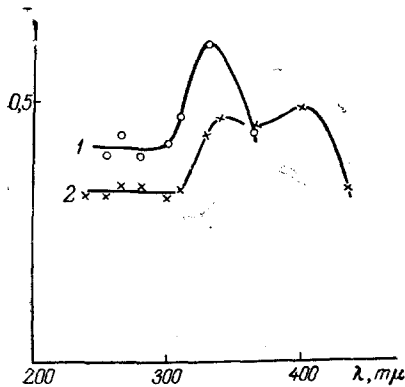


Рис. 16. Зависимость квантового выхода люминесценции фосфоров от длины волны возбуждающего света: 1—ZnS; 2—ZnSCu (М. Н. Алленцев<sup>14</sup>).

сводится к тому, что излучение может возникнуть лишь при поглощении света молекулами, обладающими очень большим запасом колебательной энергии. Поэтому при низких температурах многие акты поглощения оказываются неэффективными. Б. С. Непорент и Н. А. Борисевич показали, что антистоксовское падение выхода наблюдается и в разреженных парах и не сопровождается уменьшением длительности свечения; таким образом, оно безусловно вызывает внутримолекулярными процессами<sup>13, 210</sup>. Такой же вывод следует из более ранних работ Б. Я. Свешникова с растворами<sup>188</sup>.

При присоединении к кванту возбуждающего света больших запасов колебательной энергии возбуждаемой молекулы может происходить очень сильное

развитие антистоксовской люминесценции. Подобные наблюдения были сделаны Н. А. Прилежаевой<sup>20, 21</sup> на парах анилина ( $h\nu_{\text{люм}} = h\nu_{\text{воз}} + \text{около } 1 \text{ эв}$ ).

В последнее время М. Н. Алленцевым были проведены исследования зависимости выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света для кристаллофосфоров<sup>14</sup>. Здесь явление оказалось значительно сложнее, так как в кристаллофосфорах, в зависимости от условий возбуждения, кинетика свечения может изменяться. Поглощение может происходить или непосредственно в центрах свечения или в решетке; в последнем случае энергия от решетки должна переходить к центру свечения, причем возможно ее преобразование в тепло. Вследствие этого выход при непосредственном возбуждении центров свечения примерно в полтора раза больше, чем при возбуждении через решетку. Кроме того, для ряда кристаллофосфоров отмечена зависимость выхода люминесценции от интенсивности возбуждающего света.

### ПРОЦЕССЫ ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Некоторые процессы в люминесцентном веществе ведут к уменьшению выхода свечения; тушение часто наблюдается при значительном повышении температуры люминесцентного вещества, при повышении его концентрации в растворе, при действии на вещество некоторых посторонних примесей—тушителей, при различных обратимых изменениях самого люминесцентного вещества. Во многих случаях действие внешнего фактора приводит одновременно к нескольким изменениям, а природа тушения оказывается сложной.

Автором статьи было предложено<sup>18</sup> разделить явления размена энергии возбуждения на два класса, по месту размена: *внутреннее тушение*—размен электронной энергии на колебания ядер поглотившего центра, и *внешнее тушение*—передачу энергии возбуждения наружу, без предварительного превращения ее в энергию колебания внутри молекулы.

С. И. Вавилов<sup>19</sup> предложил деление видов тушения по их длительности. Тушение, протекающее за время, много меньше длительности возбужденного состояния, было названо тушением *первого рода*. Тушение, длительность которого соизмерима с длительностью возбужденного состояния, возникающее вследствие действия некоторых внешних агентов на возбужденную молекулу, было названо тушением *второго рода*. Внутреннее тушение обычно является тушением первого рода, внешнее—тушением второго рода.

Типичные случаи внутреннего тушения развиваются в парах. Как показал Б. С. Непорент, вероятность безизлучательного превращения электронной энергии в энергию колебаний ядер быстро увеличивается с увеличением колебательной энергии возбужденного состояния<sup>69</sup>. Для стабилизации возбужденного состояния необходимо уменьшить энергию колебаний, что достигается введением постороннего газа.

Если флуоресценция некоторого вещества *B* вызвана лучами, приводящими молекулу *B* в состояние преддиссоциации, то присутствие паров другого вещества *A* может вызвать повышение выхода флуоресценции паров *B*.

Так, люминесценция паров  $\beta$ -нафтиламина может быть увеличена введением паров бензола или пентана. Стабилизирующее действие бензола и пентана проявляется в чистом виде, если возбуждение  $\beta$ -нафтиламина производится линиями, слабо поглощаемыми бензолом<sup>175</sup>.

А. Н. Теренин<sup>201</sup> указал на важное значение деформационных и крутильных колебаний для развития внутреннего тушения. В ароматических соединениях: бензоле, нафталине, антраcene, и их производных электрон-

ная часть энергии возбуждения при столкновениях частиц в газообразной среде не переходит в энергию колебаний. Однако поперечные деформации и кручения молекул, нарушающие ее плоскостное расположение, изменяют электронное состояние молекул и, соответственно, форму потенциальных кривых. В результате сближения верхнего и нижнего электронного уровней может осуществиться внутреннее тушение молекулы. Расчет показывает, что квантовый выход люминесценции резко возрастает с увеличением жесткости скелета молекулы. В жидком растворе и особенно в твердой фазе возможность деформационных движений ограничена, избыток колебательной энергии быстро отнимается от молекулы, выход свечения возрастает.

Важность закрепления скелета молекулы для развития ее люминесценции была доказана П. П. Феофиловым на примере трифенилметановых красителей, структура которых особенно способствует развитию крутильных колебаний<sup>202</sup>.

Примеры внешнего тушения очень многочисленны; сюда прежде всего относятся случаи тушения люминесценции растворов посторонними примесями, а также некоторые случаи концентрационного тушения (эти процессы будут рассмотрены ниже). К внешнему тушению относятся и температурное тушение, вызываемое соударениями молекул или аналогичными процессами теплового взаимодействия окружающей среды с частицами участвующими в процессе люминесценции на разных стадиях его развития.

Температурное тушение кристаллофосфоров рассматривалось В. А. Ястребовым<sup>15</sup>, Э. И. Адировичем<sup>17</sup> и Ф. И. Вергунас<sup>16</sup> и др. Кинетика температурного тушения может быть различной. Так, у молекул вследствие сильного развития колебаний в возбужденном состоянии оказывается возможным переход электрона с одной потенциальной кривой на другую, пересекающуюся кривую, обеспечивающую безизлучательное возвращение возбужденной молекулы в нормальное состояние. В случае кристаллофосфоров тушение может вызываться подъемом электронов из валентной зоны на уровни активатора и их блокированием, что прекращает соответствующие излучательные переходы электронов из полосы проводимости. Таким образом, для осуществления температурного тушения необходима определенная энергия тепловой активации.

### ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Возникновение внутреннего тушения тем более вероятно, чем больше степеней свободы имеет молекула, чем она сложнее. Распределенная по отдельным ядрам энергия колебаний в дальнейшем при соударениях молекулы передается ею в окружающую среду. Внешние воздействия на возбужденную молекулу особенно эффективны, если воздействующая молекула обладает расположением энергетических уровней, сходным с расположением уровней возбужденной молекулы, тогда обе частицы вступают между собой в резонансное взаимодействие, в результате которого может осуществиться переход энергии возбуждения с первой молекулы на вторую. Результатом перехода может быть или возникновение свечения второй молекулы, или размен энергии возбуждения. Первый процесс возможен лишь в том случае, если молекула-акцептор является люминесцентной. Две указанные возможности соответствуют развитию сенсibilизированной люминесценции и концентрационного тушения. Сенсibilизированная люминесценция наблюдалась в большом числе случаев в различных агрегатных состояниях вещества. А. Н. Теренин и его сотрудники изучали это явление в парах сложных органических веществ<sup>20-24</sup>.

Н. А. Прилежаева наблюдала усиление видимой флуоресценции паров индиго в смеси с парами анилина, возбуждавшимися ультрафиолетовым светом, а также свечение анилина, находившегося в смеси с возбуждаемыми парами бензола<sup>21, 22</sup>.

При возбуждении смеси паров  $\beta$ -нафтиламина и бензола линией 2537 Å, сильно поглощаемой бензолом, нарастание свечения  $\beta$ -нафтиламина идет гораздо скорее, чем это вытекает из стабилизирующего действия бензола; эффект вызывается передачей энергии возбуждения бензола к молекулам  $\beta$ -нафтиламина, т. е. происходит сенсбилизация свечения  $\beta$ -нафтиламина бензолом. Подобный же эффект сенсбилизации свечения паров акридина наблюдался при возбуждении магнито-искры в присутствии нафталина<sup>23</sup>.

А. Н. Теренин и В. Л. Еромолаев установили новое явление сенсбилизированной фосфоресценции, возникающей у некоторых органических соединений при переносе энергии с триплетного уровня на триплетный<sup>23, 24</sup>.

Усиление свечения одних центров за счет свечения других центров часто наблюдается в кристаллофосфорах. Энергия, поглощенная кристаллической решеткой, деформированной включением ионов активатора определенного сорта, передается через решетку на ионы активатора другого сорта, вызывая их свечение.

Тушение растворов люминесцентных веществ посторонними примесями экспериментально было подробно изучено Б. Я. Свешниковым<sup>188, 205</sup>. В работах С. И. Вавилова<sup>204</sup> и Б. Я. Свешникова<sup>205, 227</sup> была развита диффузионная теория, основанная на представлении о необходимости сближения возбужденной молекулы и молекулы тушителя для развития тушения.

Индукционная миграция энергии подробно рассматривалась в работах С. И. Вавилова и М. Д. Галанина<sup>26-28</sup>. Для объяснения концентрационного тушения предполагалось, что часть переходов энергии на другие, даже тождественные молекулы сопровождается тушением. Перенос тем более вероятен, чем больше перекрываются спектры излучения вещества-донора со спектрами поглощения вещества-акцептора. Мерой взаимодействия в первом приближении является величина наложения спектра излучения донора на спектр поглощения акцептора, определяемая площадью кривой произведения обоих спектров.

Расчет показывает, что при миграции энергии без тушения на центры того же сорта длительность свечения не должна изменяться. При тушении второго рода длительность должна уменьшаться пропорционально выходу. Фактически в случае тушения наблюдается уменьшение длительности свечения, но меньшее, чем падение выхода. Для разъяснения этого расхождения С. И. Вавилов<sup>29, 30</sup> ввел представление о так называемой сфере действия, которая представляет собой некоторый объем вокруг люминесцентной молекулы, проникновение внутрь которого молекулы-акцептора немедленно вызывают тушение люминесценции. Это представление было видоизменено Г. Ферстером<sup>185</sup> и М. Д. Галаниным<sup>27</sup>, которые

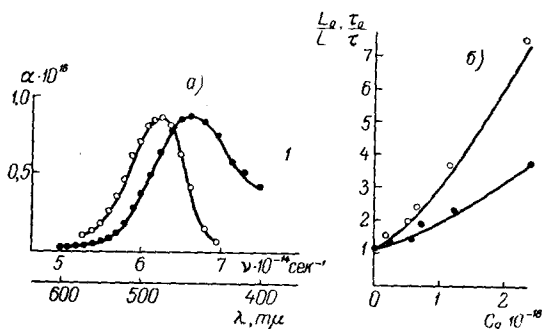


Рис. 2. Изменение выхода люминесценции и длительности свечения раствора 3-аминофталимида в этиловом спирте при увеличении концентрации тушителя-хризоидина<sup>197</sup>.

учли зависимость вероятности тушения от расстояния между возбужденными и тушащими молекулами. Расчет показывает, что в таких условиях затухание свечения должно идти по сложному неэкспоненциальному закону:

$$n(t) = n_0 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_0} - 2q \sqrt{\frac{t}{\tau_0}} \right\}, \quad (2)$$

где  $n_0$  и  $n(t)$  — концентрации возбужденных молекул в начале процесса и в момент  $t$ ;  $\tau_0$  — длительность возбужденного состояния в отсутствии акцептора;  $q$  — постоянная, зависящая от концентрации акцептора и степени наложения спектров.

Второй член в показателе экспоненты изменяется со временем медленно, и потому на далеких стадиях слабо влияет на ход затухания. Высвечивание идет в два этапа: очень быстрое начальное падение сменяется более медленным экспоненциальным процессом. Такой ход затухания возможен в веществах, обладающих значительной вязкостью. В веществах с малой вязкостью диффузия молекул акцептора совершается настолько быстро, что вторая стадия процесса практически не наступает. Для выхода, длительности и поляризации свечения при небольших концентрациях М. Д. Галанин дает соотношения:

$$\frac{B}{B_0} = 1 - \sqrt{\pi q (1 - \bar{\rho})}, \quad (3)$$

$$\frac{\tau}{\tau_0} = 1 - 1/2 \sqrt{\pi q (1 - \bar{\rho})}, \quad (4)$$

$$\frac{P}{P_0} = 1 - \sqrt{\pi q}, \quad (5)$$

где  $\bar{\rho}$  — среднее значение выхода и в области наложения спектров. Из (3), (4) и (5) видно, что при малых концентрациях  $\tau$  изменяется примерно вдвое медленнее, чем  $B$ ;  $P$  изменяется всего быстрее. Подсчет показывает, что уже однократный перенос энергии возбуждения на другие молекулы приводит к почти полной деполяризации. Для развития тушения диффузия и сильное сближение частиц не всегда необходимы. Автором статьи было показано, что тушение проявляется и в твердых растворах, где диффузия частиц неосуществима<sup>31</sup>. В этих случаях взаимодействие молекул происходит на значительном расстоянии и энергия возбуждения передается через промежуточное вещество.

Передача энергии от среды к люминесцентному веществу действительно возможна. Это доказывается свечением растворов, а также кристаллофосфоров под действием корпускулярных лучей. Основная энергия излучения поглощается в этом случае средой, от которой она передается люминесцентным примесям. Однако передача обычно сопровождается заметными потерями<sup>6</sup>. Как показали М. Д. Галанин и Т. П. Беликова и З. А. Чижикова, такая же передача энергии от растворителя к растворенному веществу может происходить и при фотовозбуждении<sup>187</sup>. Вопрос о передаче электронной энергии от основного вещества к примеси в твердых органических люминофорах теоретически разобран В. М. Аграновичем<sup>131</sup>.

Указанные выше процессы миграции энергии могут происходить как в бинарных растворах, так и при увеличении концентрации ординарных растворов, однако при миграционном тушении большая концентрация не должна приводить к изменению агрегатного состояния вещества и соответственно к изменению спектров поглощения.

В ряде случаев, однако, увеличение концентрации приводит к сильнейшему изменению спектров поглощения. Такие изменения были наблюдаемы В. Л. Левшиным<sup>31</sup> на растворах ксантоновых красителей. На рис.



приводятся спектры поглощения красителей родамина 6Ж в водных растворах<sup>32</sup>. Спектры поглощения в ультрафиолетовой области изменяются мало; поглощение же в видимой области, вызываемое  $\pi$ -электронами, изменяется весьма сильно, что указывает на появление в растворах димеров и высших ассоциатов. Такая же картина наблюдается у дианиновых красителей<sup>25</sup> и некоторых акридинов<sup>33</sup>.

В большинстве случаев ассоциаты не люминесцируют, и появление их сопровождается тушением люминесценции. Это тушение имеет двойную

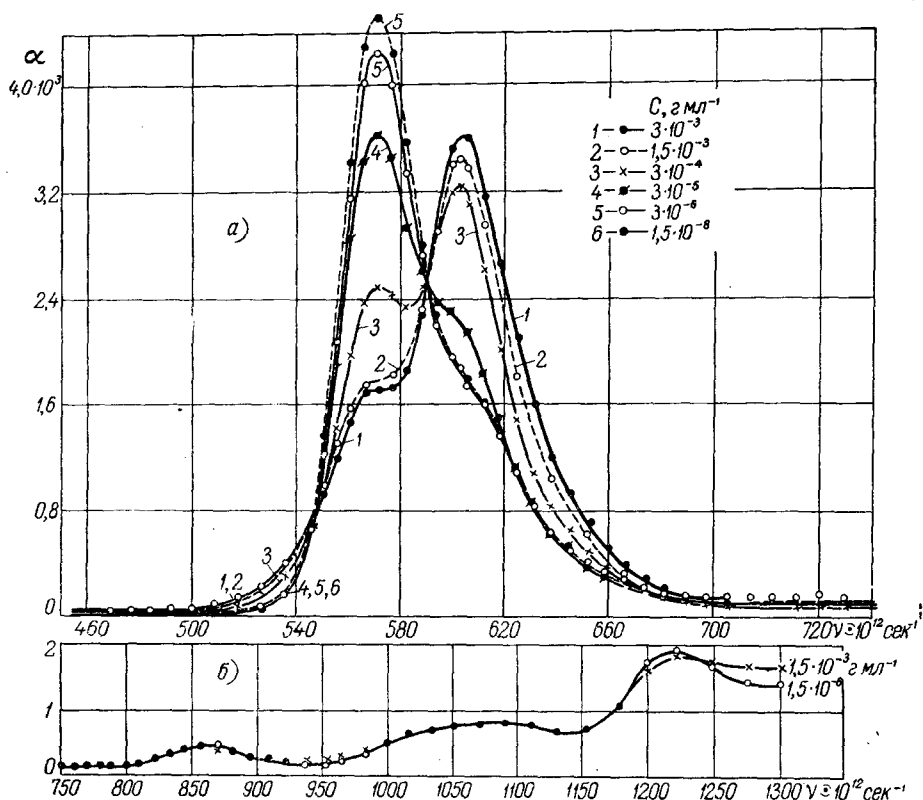


Рис. 3. Влияние концентрации на спектр поглощения водных растворов родамина 6Ж экстра<sup>32</sup>.

причину. С одной стороны, нелюминесцентные ассоциаты обладают большим неактивным поглощением, с другой стороны, они являются молекулами-акцепторами и производят тушение индукционным путем. Последнее связано также с изменением длительности возбужденного состояния<sup>34, 35</sup>. Рис. 4 иллюстрирует три случая действия больших концентраций: у флуоресцеина наблюдается сильное тушение, связанное с появлением нелюминесцентных ассоциатов; у 3,3'-диэтилтио-цианинхлорида появляются люминесцентные ассоциаты; у антрацена ассоциация и тушение очень слабы.

Весьма близкий вид тушения возникает при добавлении в растворы люминесцентных веществ различных электролитов. Электролиты, не оказывая непосредственно тушащего действия, чрезвычайно уменьшают растворимость люминесцентного вещества, что уже при малых концентрациях последнего приводит к изменению спектров поглощения и тушению, вполне аналогичному тушению в концентрированных растворах, не содержащих электролиты.

Свечение растворов электролитов—галоидных солей Pb, Tl и Sn было исследовано А. А. Шишловским с сотрудниками<sup>181, 182</sup>. Центрами свечения являются ионы. При больших концентрациях галоидов возможны изменение валентности катионов и образование в растворах ионов новых типов.

Увеличение концентрации люминесцентного вещества часто приводит к изменению величины рН раствора и, соответственно, к изменению электролитической диссоциации и ионизации. В результате происхо-

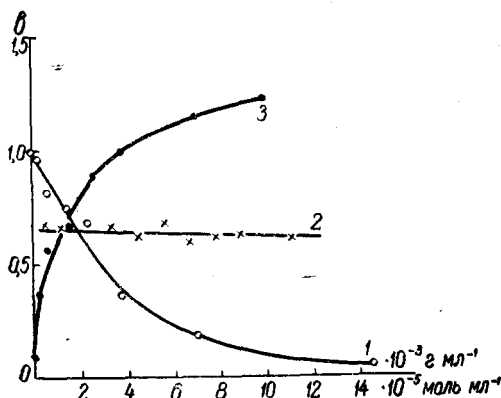


Рис. 4. Изменение выхода люминесценции в зависимости от концентрации: 1— $\text{NH}_4$ -флуоресцеин в сахарном леденце<sup>31</sup>; 2—раствор антрацена в этиловом спирте (А. А. Шишловский<sup>198</sup>); 3—3,3'-диэтилтиоцианинхлорид в воде (Л. Д. Деркачева<sup>25</sup>).

дят существенные изменения спектров поглощения и люминесценции, а также выхода и длительности свечения растворенного вещества. Эти явления особенно сильно выражены у соединений акридинового ряда, исследованных Л. В. Левшиным<sup>36, 203</sup>.

Весьма различно поведение люминесцентных веществ в кристаллическом состоянии. В то время как одни вследствие большого сближения молекул полностью теряют люминесцентную способность, другие светят весьма ярко, часто даже с большим выходом, чем в растворах. Примером веществ первого рода могут служить ксантеновые красители, примером второго—ура-

ниловые соединения, акридиновые красители и полициклические ароматические соединения. Вещества второго рода испытывают в растворах слабое концентрационное тушение<sup>38, 37</sup>.

Интересный случай тушения при действии кислорода на некоторые люминесцентные вещества был изучен А. Н. Терениным и А. В. Карякиным. Тушение обусловлено снятием запрета интеркомбинационного перехода в триплетное состояние люминесцентной молекулы в результате ее взаимодействия с парамагнитной молекулой кислорода и дальнейшим квазихимическим взаимодействием с валентно-ненасыщенной молекулой кислорода<sup>39</sup>.

### ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В 1920 г. немецким физиком Ф. Вейгертом<sup>40</sup> было обнаружено, что при возбуждении люминесценции растворов красителей поляризованным светом люминесценция также оказывается поляризованной. Это наблюдение указывало на резонансный характер люминесценции. В дальнейшем большинство исследований явления поляризованной люминесценции было произведено советскими авторами.

Вскоре С. И. Вавиловым и В. Л. Левшиным<sup>41</sup> было подробно исследовано влияние вязкости растворителя на степень поляризации. В. Л. Левшиным<sup>42</sup> была развита теория поляризованной люминесценции. Для степени поляризации  $P$  была дана формула

$$P = \frac{2 - 3 \sin^2 \xi}{4 - \sin^2 \xi}, \quad (6)$$

связывающая  $P$  с углом  $\xi$  между направлениями эффективных осциллятора поглощения и осциллятора излучения. Несовпадение направления указанных осцилляторов может возникнуть вследствие несовпадения их положений в молекуле. С другой стороны, даже и при совпадении обоих направлений вращение всей молекулы как целого должно привести к несовпадению направлений осциллятора в пространстве в моменты поглощения и излучения. Исходя из формулы (6) и законов броуновского вращательного движения, В. Л. Левшин определил длительность возбужденного состояния люминесцентных молекул в растворах. Ф. Перрен<sup>43</sup> развил теорию броуновского движения для больших углов поворота; найдя точное выражение  $\sin^2 \xi$  через длительность возбужденного состояния  $\tau$ , объем молекулы  $V$  и вязкость среды  $\eta$ , он подставил найденное значение  $\sin^2 \xi$  в формулу (6) и пришел к удобной формуле

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left( \frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{TR\tau}{V\eta}, \quad (7)$$

выражающей степень поляризации через указанные молекулярные константы. Дальнейшее развитие теории было осуществлено автором статьи, выразившим опытную постоянную  $P_0$  уравнения (7) через углы поворота осцилляторов при разных внутримолекулярных движениях<sup>44</sup>. Таким образом, формула (7) может быть применена для решения задачи о длительности возбужденного состояния в растворах, о величинах молекулярных объемов и о характере внутримолекулярных движений осцилляторов.

В. Л. Левшиным было обнаружено существование влияния длины волны возбуждающего света на степень поляризации<sup>45</sup>. Проведя исследование влияния длины волны в широком спектральном интервале, С. И. Вавилов установил сильные изменения поляризации, принимающей иногда отрицательное значение<sup>46</sup>. Характерные для данного вещества кривые, изображающие степень поляризации в функции длины волны возбуждающего света, были названы им *поляризационными спектрами*. П. П. Феофилов изучил поляризационные спектры в ультрафиолетовой и видимой области для большого числа различных люминесцентных веществ и обнаружил связь поляризационных спектров со спектрами поглощения<sup>47</sup>. Переход к новым электронным осцилляторам поглощения в молекуле сопровождается сильным изменением степени поляризации.

Увеличение концентрации люминесцентного вещества приводит к деполяризации свечения растворов<sup>45</sup>. П. П. Феофилов и Б. Я. Свешников подробно изучили это явление<sup>206</sup> и пришли к формуле

$$\frac{1}{P'} - \frac{1}{P_1} = A c \tau, \quad (8)$$

где  $P'$  и  $P$  — степени поляризации при наличии концентрационной деполяризации флуоресценции и в ее отсутствие,  $A$  — постоянная,  $c$  — концентрация,  $\tau$  — длительность возбужденного состояния. С. И. Вавилов<sup>207</sup> и М. Д. Галанин<sup>208</sup> дали теорию концентрационной деполяризации свечения, связав ее с индукционной передачей энергии возбуждения от одних молекул к другим.

Степень поляризации излучения зависит от угла между направлением возбуждающего света и направлением наблюдения, а также от угла между направлением возбуждающего светового вектора и плоскостью наблюдения. Соответствующие кривые, выражающие зависимость степени поляризации от указанных углов, были названы С. И. Вавиловым *поляризационными диаграммами*. Произведенные С. И. Вавиловым вычисления показали, что вид поляризационных диаграмм зависит от характера осцилляторов поглощения и излучения и может быть исполь-

зован для установления природы осциллятора <sup>48</sup>. П. П. Феофилов в последнее время весьма эффективно использовал поляризованные диаграммы для

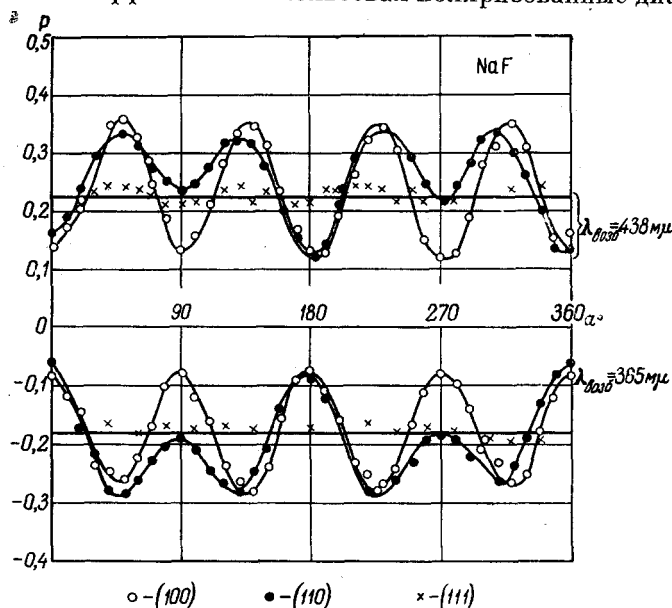


Рис. 5а. Изменение степени поляризации свечения окрашенных  $F_2$ -центров в NaF в зависимости от азимута наблюдения. Возбуждение 435 и 365 мμ (П. П. Феофилов <sup>129</sup>).

определения мультипольности осцилляторов и их расположения в кристаллах кубической системы у NaF и LiF и у искусственного флуорита. Было показано, что анизотропные центры излучения в синтетическом флуорите располагаются вдоль осей четвертого порядка, в окрашенных лучами Рентгена кристаллах LiF и NaF вдоль осей второго порядка, ионы  $Eu^{3+}$  в флуорите—вдоль осей третьего порядка. Окрашенные центры являются электрическими диполями, природа осцилляторов  $Eu^{3+}$ , излучающих отдельные полосы люминесценции, различна <sup>49,50</sup>.

Н. Д. Жевандровым поляризационные диаграммы были применены для изучения расположения осцилляторов в молекулярных органических кристаллах антрацена, стильбена, толана и др., обладающих двойным лучепреломлением. Подходящим выбором формы кристалла Н. Д. Жевандрову удалось исключить влияние действия двойного лучепреломления. Им было показано, что изучение поляризации свечения кристаллов в известной степени может заменить сложное рентгенографическое определение положения молекулярных осцилляторов в кристаллах <sup>51</sup>. Он также доказал наличие миграции

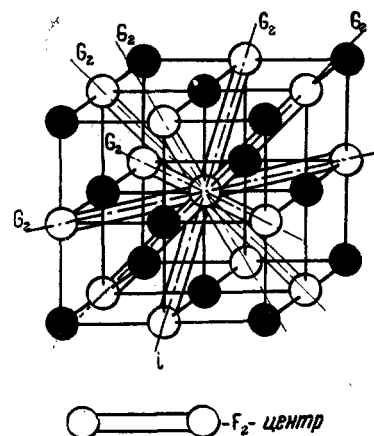


Рис. 5б. Расположение осцилляторов  $F_2$ -центров в кристаллической решетке (П. П. Феофилов <sup>129</sup>).

энергии возбуждения в кристаллах и с большой вероятностью установил экситонный характер миграции <sup>52</sup>. Н. Д. Жевандров и В. П. Николаев произвели определение молекулярных объемов красителей в различ-

ных растворителях с помощью формулы (7); их исследование показало, что понятие сольватных оболочек должно применяться с большой осторожностью<sup>53</sup>.

Из сказанного видно, что изучение поляризационных явлений может оказать весьма значительную услугу при определении структур кристаллов и молекулярных констант.

### ДЛИТЕЛЬНОСТЬ СВЕЧЕНИЯ И ЗАКОНЫ ЗАТУХАНИЯ

В простейшем случае свечение излучается непосредственно центром, поглотившим энергию. Возникновение люминесценции сводится к трансформации энергии внутри центра; при этом, как указывалось выше, возможно преобразование части энергии в колебательное движение ядер; это преобразование происходит за время  $10^{-13}$ — $10^{-14}$  сек. Обратный самостоятельный переход молекулы из возбужденного состояния в невозбужденное в обычных условиях происходит за время порядка  $10^{-8}$ — $10^{-9}$  сек. Вероятность перехода возбужденных центров в нормальное состояние остается постоянной во все время затухания свечения, а потому уменьшение яркости свечения со временем указывает на постепенное уменьшение числа возбужденных центров. Закон затухания свечения в этих условиях экспоненциален. При наличии различных запретов: интеркомбинационного, запрета симметрии и т. д., возвращение затягивается на целые секунды. Соответствующие метастабильные состояния молекулы могут быть разрушены действием тепловых ударов: получив добавочную тепловую энергию, молекула переходит из метастабильного состояния в обычное возбужденное, а отсюда с излучением возвращается в невозбужденное состояние. Внешние факторы могут влиять на вероятность ухода молекулы из возбужденного состояния и изменять длительность свечения. В частности, тушение, приводящее к безызлучательным переходам, ускоряет уменьшение числа возбужденных молекул и уменьшает среднюю длительность возбужденного состояния. Повышение температуры веществ, находящихся в метастабильном состоянии, увеличивает скорость освобождения метастабильных уровней и ускоряет высвечивание.

В более сложных случаях, когда поглощение энергии происходит в одном месте, а излучение в другом, длительность свечения после прекращения возбуждения определяется в основном механизмом передачи энергии от места поглощения к месту возбуждения; излучение центра является лишь заключительным актом процесса. Закон затухания оказывается сложным; часто он аппроксимируется гиперболическими функциями дробного порядка.

Из сказанного видно, что изучение длительности свечения и законов затухания очень важно для установления кинетики процесса и его природы<sup>54-57</sup>.

С. И. Вавилов ввел признак длительности в самое определение люминесценции, указав, что процессы люминесценции обладают длительностью, большой по сравнению с длительностью молекулярных колебаний<sup>56</sup>. Этот признак отличает люминесценцию от рассеяния света, отражения, эффекта Черенкова, тормозного излучения и других малоинерционных процессов.

Вследствие важности вопроса советскими учеными было обращено внимание на изучение законов затухания и разгорания свечения. Было установлено, например, что затухание свечения растворов и ряда кристаллических веществ протекает по экспоненте и связано с непосредственным возбуждением светящихся центров<sup>55, 58</sup>; с другой стороны, был твердо установлен гиперболический характер затухания кристаллофосфоров,

что указывает на сложный, в основном рекомбинационный характер процессов, происходящих в этих веществах<sup>89, 209</sup>.

На основании исследования кинетики свечения и его длительности была произведена систематизация явлений люминесценции<sup>54, 55</sup>. Исследование закона затухания люминофоров после работ советских авторов нашло широкое применение во всех лабораториях мира для установления характера кинетики свечения.

### ПРИБОРЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЯВЛЕНИЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Для изучения затухания свечения советские ученые разработали несколько типов фосфороскопов и флуорометров, позволяющих исследовать затухание люминесценции разной длительности, от  $10^{-10}$  сек до нескольких секунд.

Для возбуждения свечения в фосфороскопических установках применяются сильные импульсы возбуждающего света, короткие по сравнению с длительностью исследуемых свечений или глубокие высокочастотные модуляции возбуждения. Так как наблюдение затухания свечения трудно осуществить при однократном возбуждении, то обычно суммируют действие ряда сигналов, вызываемых периодически повторяющимися импульсами возбуждения.

С. И. Вавиловым и В. Л. Левшиным был сконструирован фосфороскоп с синхронно вращающимися зеркалом и разрядником; фосфороскоп строился для изучения свечения ураниловых соединений с длительностью свечения  $\sim 10^{-4}$  сек. Затухающее свечение развевывалось вращающимся зеркалом. Вследствие синхронности движения зеркала и разрядника повторные разряды производились при одинаковых положениях зеркала, поэтому развертки свечения от последовательных разрядов точно накладывались друг на друга. Установка дала возможность установить экспоненциальность затухания ураниловых соединений и изменения  $\tau$  в зависимости от разных факторов<sup>58</sup>.

Оригинальное изменение осциллографического метода исследования было предложено Н. А. Толстым и П. П. Теофиловым<sup>59</sup>. При экспоненциальном законе затухания обычные осциллографические развертки свечения вследствие небольших размеров экрана дают возможность исследовать затухание лишь для  $\sim 100$ -кратного изменения яркости. Путем введения дополнительного колебательного контура, присоединяемого к паре пластин осциллографа, дающих развертку свечения во времени, указанные авторы создали систему, в которой отклонение электронного луча по горизонтали было пропорционально  $\exp\{-t/RC\}$ , где  $R$ —сопротивление и  $C$ —емкость контура; отклонение по вертикали пропорционально  $\exp\{-t/\tau\}$ . Меняя надлежащим образом значения  $R$  и  $C$ , можно достигнуть равенства затухания обеих экспонент, что обнаруживается по спрямлению кривой на экране. Очевидно, что в этом случае  $\tau = RC$ , где  $R$  и  $C$  известны. Этот прием позволяет определять в несколько секунд длительность свечений, ослабляющихся по экспоненциальному закону. Первоначальные приборы этого типа давали возможность исследовать процессы с  $\tau$  до  $10^{-5}$  сек. В последнее время Н. А. Толстому с сотрудниками удалось построить приборы для изучения свечения с длительностью до  $2 \cdot 10^{-8}$  сек<sup>60</sup>.

Особенно важных успехов достигли советские ученые в создании приборов для измерения очень малых длительностей свечения  $\sim 10^{-9}$  сек. Методы, применявшиеся в зарубежной практике, по сути дела имитировали способ Физо по определению скорости света с зубчатое колесом. В опытах по определению длительности люминесценции зубчатое колесо заменялось конденсатором Керра. Важным недостатком этих установок была малая

светосила, так как ячейка Керра, вследствие малой апертуры, не позволяет пропускать мощные световые потоки. Этот недостаток был устранен Л. А. Тумерманом и В. В. Шимановским<sup>61</sup>, которые использовали в качестве оптического затвора пьезокварц, колеблющийся под действием высокочастотного поля. Устанавливающиеся в пьезокварце стоячие акустические волны создают пространственную дифракционную решетку, которая отклоняет большую часть падающих на нее световых лучей в стороны в виде спектров первого, второго и высших порядков. Таким путем создается весьма глубокая модуляция интенсивности проходящих световых лучей, имеющая частоту, равную частоте колебаний поля. Применение пьезокварца вместо ячейки Керра увеличило светосилу флуорометров в сотни раз, облегчило и уточнило методику непосредственного измерения длительностей возбужденных состояний молекул. В дальнейшем Л. А. Тумерман<sup>211</sup> предложил измерять разность фаз колебаний, вызываемую запаздыванием лучей, идущих от люминесцентного раствора, по сравнению с лучами, идущими от рассеивающей поверхности. Установка была осуществлена М. Д. Галаниным<sup>62</sup>. В наиболее совершенных приборах компенсация изменения фазы производится чисто электрическим путем, с помощью введения фазовращателей в цепь канала, ведущего к одной из пар пластин осциллографа. В результате получается весьма компактная установка, позволяющая измерять длительности свечения до  $10^{-10}$  сек. Подобные весьма совершенные приборы были созданы М. А. Бонч-Бруевичем с сотрудниками<sup>63, 64</sup>.

Л. А. Тумерманом<sup>212</sup> был разработан фотоэлектрический метод определения степени поляризации, значительно увеличивающий точность изменений и пригодный для исследований не только в видимой, но и в ультрафиолетовой части спектра. В этом методе исследуемый частично поляризованный свет пропускается через вращающийся анализатор. Пропущенный свет будет состоять из постоянной компоненты, пропорциональной  $(I_{\max} + I_{\min})$ , и переменной  $(I_{\max} - I_{\min}) \cos 2\omega t$ . Пульсация тока наблюдалась с помощью электронного умножителя, усилителя и осциллографа. С помощью компенсатора переменная составляющая обращается в нуль. Л. А. Спекторов заменил вращающийся анализатор неподвижным анализатором и вращающимся бикварцем, что значительно повысило светосилу прибора<sup>213</sup>.

#### СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

В этом разделе нашего обзора прежде всего следует остановиться на классических исследованиях А. Н. Теренина по установлению энергетических уровней атомов. Эта задача была решена им путем избирательного возбуждения отдельных уровней атомов оптическим путем. А. Н. Терениным был создан интенсивный источник света для резонансного возбуждения паров металлов и определены энергетические уровни Hg, Cd, Zn, Tl, Pb, Bi, Sb и As<sup>164</sup>.

Из исследований свечения неорганических веществ особенно важное значение имел большой раздел работ, посвященных изучению спектров ураниловых кристаллов и растворов.

Сюда относятся многочисленные работы А. Н. Севченко и его сотрудников, подробно изучивших влияния состава солей и в особенности кристаллизационной воды<sup>165</sup>, работы Г. Д. Шереметьева<sup>152</sup> и автора статьи<sup>149</sup>. А. Н. Севченко и Б. И. Степановым была рассмотрена сложная схема уровней уранилнитрата<sup>166</sup>. Помимо чисто спектральных исследований, советскими авторами были исследованы выход свечения, его длительность

и закон затухания и установлена природа свечения<sup>58, 75, 150, 194, 214</sup>. А. Н. Севченко показал, что в определенных сортах ураниловых стекол свечение поляризовано, причем степень поляризации, в соответствии с теорией миграции энергии, уменьшается на далеких стадиях затухания<sup>215, 150</sup>.

А. А. Шишловский с сотр. изучил свечение растворов солей Tl, Pb, Sn и In и разъяснил физико-химическое состояние ионов этих солей в растворах<sup>181, 182, 193</sup>. Ему же принадлежат исследования паров антрацена<sup>198</sup>. Как в этой работе А. А. Шишловского, так и в других цитируемых работах, помимо спектров свечения, изучались и другие характеристики свечения, чаще всего поляризация и выход свечения.

И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько и К. Г. Шаболдас<sup>70, 192</sup> исследовали поглощение и излучение кристаллов бензола, нафталина, антрацена и их замещенных. Были установлены частоты электронных переходов и колебательные частоты указанных веществ при низкой температуре. Спектры кристаллов были сопоставлены со спектрами растворов и паров.

Спектры паров характеризуют поглощение и излучение изолированной молекулы. В спектрах люминесценции наблюдается только одна серия полос, структура которой определяется колебаниями молекулы в ее нормальном состоянии. Структура полос поглощения соответствует колебаниям молекулы в возбужденном состоянии. Начальные полосы поглощения и излучения, соответствующие электронному переходу, одинаковы для обоих спектров. Спектры простых соединений обнаруживают зеркально-симметричное расположение линий поглощения и излучения (симметрия частот).

Строение спектров растворов полностью повторяют спектры газов, однако со смещением в красную сторону.

В кристаллах существенное влияние оказывает взаимодействие молекул в кристаллической решетке; при возбуждении кристаллов поляризованным светом поглощение изменяется в зависимости от направления вектора колебаний возбуждающего света (дихроизм), излучение также поляризовано. Имеются два различных типа спектров. К первому типу относятся слабо поляризованные серии, компоненты полос которых при изменении направления возбуждающего вектора остаются неизменными по частоте, но изменяются по интенсивности. Эти серии можно однозначно сопоставить с сериями поглощения паров; таким образом, структура этих спектров обусловлена колебаниями молекул. Поляризация определяется симметрией молекул. Ко второму типу спектров принадлежат сильно поляризованные серии; некоторые из них вообще не могут быть сопоставлены со спектрами изолированных молекул, структура и поляризация их определяются симметрией кристалла.

Яркая люминесценция многих кристаллов связана именно с этими переходами. В спектрах сильно поляризованных линий наблюдается расщепление линий, вызываемое взаимодействием различно ориентированных и связанных в решетке кристалла молекул люминесцентного вещества. Указанное расщепление вытекает из теории поглощения молекулярных кристаллов, развитой А. С. Давыдовым.

Согласно теории А. С. Давыдова<sup>174</sup> взаимодействие молекул в кристалле приводит к появлению в кристалле резко поляризованных возбужденных состояний, зависящих от кристаллической структуры. Уровни изолированной молекулы не только смещаются, но и расщепляются. Расщепление зависит от числа молекул в элементарной ячейке кристалла и от их расположения.

В теории используется представление об «экситоне», введенное с 1936 г. Я. И. Френкелем<sup>173</sup>. Экситон—место элементарного возбуждения, не связанного с отрывом электрона. Экситон мигрирует в кристалличе-



ской решетке от одной молекулы к другой. В кристаллах, составленных из молекул с большими массами и обладающих оптическими электронами, у которых волновые функции мало зависят от расстояния между молекулами (вещества, содержащие ионы редкоземельных элементов, соединения с кратными связями), перемещение экситонов происходит настолько быстро, что возбужденные молекулы не успевают вызвать местной деформации решетки. Это — «свободные» экситоны. У веществ с малой массой молекул и сильной зависимостью волновых функций оптических электронов от междумолекулярных расстояний перемещение экситона происходит медленно: около возбужденной молекулы успевает образоваться местная деформация кристалла; при этом энергия возбуждения сначала переходит в энергию деформации, а затем может деградировать в тепло. Такие медленные экситоны называются «локализованными». Наблюдавшие И. В. Обреимовым и А. Ф. Прихотько сильно поляризованные компоненты расщепленных полос поглощения нафталина следует приписать свободным экситонам. Последние в определенных условиях могут дать люминесценцию. Экситонное поглощение и излучение наблюдаются также в неорганических кристаллах ряда чистых веществ. Е. Ф. Гроссом и его сотрудниками<sup>130</sup>, В. Е. Лашкаревым, а также В. А. Архангельской и П. П. Феофиловым<sup>129</sup> были обнаружены серии весьма узких полос поглощения и излучения у кристаллов многих чистых солей ( $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $ZnO$ ,  $AgI$  и др.). Серии полос излучения примыкают к сериям полос поглощения; для наиболее коротковолновых полос люминесценции излучение имеет резонансный характер, отвечая частоте соответствующей полосы поглощения. Происхождение этих узкополосных спектров окончательно не установлено. В последнее время их часто интерпретируют как экситонное поглощение и излучение кристаллической решетки; более ранние авторы П. Н. Коханенко<sup>128</sup> и К. В. Шалимова<sup>127</sup>, наблюдавшие аналогичные спектры, приписывали их присутствию в решетке сверхстехиометрических атомов или атомов посторонних веществ.

Распределение энергии в спектрах производных антрацена было исследовано А. С. Черкасовым<sup>71</sup>. Влияние заместителей в побочных цепях диарилдиаминозамещенных антрацена было подробно исследовано Н. Д. Жевандровым, К. К. Мозговой и автором<sup>170</sup>.

Изучение спектров ряда полициклических ароматических соединений было произведено Э. В. Шпольским, А. А. Ильиной и В. В. Базилевич<sup>167, 168</sup>, выяснившими влияние положения и природы заместителя на характер спектра, его расположение и выход свечения.

Особенно интересные результаты дали исследования, проведенные Э. В. Шпольским и Л. А. Климовой<sup>169</sup> с короненом и некоторыми другими многоядерными ароматическими углеводородами. Ими было показано, что растворы этих веществ в нормальных парафинах при температуре жидкого азота дают как флуоресценцию, так и длительное свечение, спектры которых состоят из очень узких полос, напоминающих линии. Тонкая структура спектров связана с кристаллическим состоянием вещества; есть основания полагать, что в этом случае молекула коронена встраивается в решетку растворителя; в растворителях, дающих при замерзании стеклообразную массу, спектры размываются.

Структурный спектр коронена распадается на две последовательности полос, точно воспроизводящих друг друга, но сдвинутых одна от другой на несколько десятков  $см^{-1}$ . Величина смещения зависит от природы растворителя ( $86\text{ }см^{-1}$  в гексане,  $38\text{ }см^{-1}$  в октане). Наблюдаемые последовательности полос определяются колебаниями молекулы коронена. Спектр коронена имеет много частот, одинаковых с частотами колебаний бензола, так как эти молекулы обладают одинаковой симметрией. Кроме того, имеет

ся ряд частот, специфических для молекулы коронена. Переход  $0' \rightarrow 0''$  запрещен правилом симметрии и дает слабую полосу.

Спектр фосфоресценции (переходы с триплетных уровней на синглетные) сложнее, но также разлагается на две последовательности; разности частот в каждой последовательности одинаковы с разностями в структурах флуоресценции, поскольку те и другие определяются расстояниями уровней невозбужденного (синглетного) состояния.

Подобная же тонкая структура спектров обнаружена авторами в спектрах еще 15 углеводородов.

Исследование большого числа фталимидов было произведено В. В. Зелинским с сотрудниками<sup>144</sup>. Он приходит к выводу, что определяющее влияние на выход флуоресценции оказывает величина расстояния между основным и возбужденным уровнями, причем по знаку влияния соединения распадаются на две группы. Л. Д. Деркачева изучила спектры красителей цианинового ряда и описала развитие люминесценции в концентрированных растворах<sup>25</sup>. Акридиновые соединения были подробно изучены А. В. Карякиным<sup>39, 171</sup>, Л. В. Левшиным<sup>172</sup> и Т. М. Тарасовой<sup>216</sup>.

Одним из важных результатов в области спектроскопии люминесцентных веществ было установленное автором статьи правило зеркальной симметрии спектров поглощения и излучения сложных молекул<sup>65</sup>. Еще Э. Никольс и Э. Меррит<sup>66</sup> обратили внимание на то, что у растворов некоторых красителей интенсивность спектров поглощения быстрее спадает в сторону длинных волн, а спектров люминесценции—в сторону коротких волн; таким образом, оба спектра являются как бы зеркальным отображением один другого. Симметрия обнаруживалась лишь приблизительно, осталась непонятой и не обратила на себя внимания. В работах автора статьи при детальном исследовании спектров поглощения и излучения красителей в различных растворителях зеркальная симметрия обнаружилась с полной ясностью. В данном случае обработка спектров производилась в духе квантовой теории: по оси абсцисс откладывались частоты, по оси ординат—коэффициенты абсорбции и относительные числа квантов люминесценции в соответствующих спектральных интервалах<sup>65, 68</sup>.

Весьма существенны следствия, вытекающие из симметрии спектров<sup>67</sup>. Для выполнения правила необходимо: 1) наличие линий поглощения и излучения в частотах, симметричных относительно частоты линии, общей для обоих спектров (правило симметрии частот); 2) соблюдение пропорциональности соответствующих ординат обоих спектров (правило симметрии интенсивностей).

Из требования 1) вытекают следующие следствия:

а) частота линии симметрии является частотой электронного перехода; б) система уровней возбужденного состояния молекулы должна быть построена тождественно с системой уровней невозбужденного состояния.

Для выполнения условия 2)—симметрии интенсивностей—необходимы:

1) тождественность распределения возбужденных и невозбужденных молекул по энергетическим уровням соответственно верхней и нижней системы уровней; для этого за время возбужденного состояния должно успевать устанавливаться тепловое равновесие возбужденных молекул с окружающей средой;

2) равенство вероятностей соответствующих переходов  $\omega_{k'i'} = \omega_{k'i}$ , где индексы  $k$  и  $i$  указывают номера уровней, а значки " и '—их принадлежность соответственно к нижней или верхней системе (первым дается индекс исходного уровня, вторым—конечного). Равенство  $\omega_{k'i'} = \omega_{k'i}$  не вытекает из известных квантовых правил и, по-видимому, является самостоятельным правилом, ждущим еще своего дальнейшего истолкования и обобщения.

Очевидно, что указанные жесткие условия возникновения симметрии могут удовлетворяться лишь для молекул некоторых веществ и не во всех условиях окружения. Молекулу, удовлетворяющую всем указанным требованиям, следует рассматривать как предельный случай, имеющий, однако, принципиальное значение. Роль такой молекулы напоминает роль гармонического осциллятора в теории излучения двухатомных молекул. Отступления спектров от зеркальной симметрии дают возможность устанавливать точность выполнения или величину нарушений формулированных выше условий. Изменение ширины спектров излучения по сравнению с шириной спектров поглощения указывает на различие расстояний между соответствующими уровнями<sup>67</sup> верхней и нижней системы, более глубокие изменения указывают на появление в растворах физико-химических изменений состояния молекул<sup>68</sup>, неправильное распределение интенсивностей указывает также на недостаточность длительности возбужденного состояния для установления термодинамического равновесия, что может наблюдаться у изолированных молекул в парах. Таким образом, изучение отступлений от зеркальной симметрии представляет определенный интерес.

Многочисленные экспериментальные исследования показали, что более или менее совершенная зеркальная симметрия спектров — нередкое явление: полиены, симметричные молекулы с конденсированными ядрами. Иногда она осуществляется с большой степенью точности (алмазы, нафталин, антрацен и многие его производные, некоторые сложные молекулы-красители). Симметрия имеет место для первой (видимой) полосы абсорбции и полосы люминесценции; вторая и третья полосы поглощения, лежащие в ультрафиолетовой области, обычно не обладают зеркальной симметрией с полосой люминесценции. Введение некоторых заместителей приводит к нарушению симметрии в ароматических соединениях<sup>68-71</sup>.

Д. И. Блохинцев<sup>72</sup> и Л. П. Казаченко и Б. И. Степанов<sup>73</sup> показали, что, применяя соотношения Эйнштейна для вероятностей излучения и поглощения и постулируя равенство вероятностей поглощения и вынужденного испускания для симметричных переходов ( $\omega_{k'i'} = \omega_{k'ir}$ ), теоретически следовало бы ожидать зеркальной симметрии для кривых, изображающих ход величин:  $\alpha/\nu$  и  $J/\nu^4$ .

На опыте зеркальная симметрия в среднем осуществляется одинаково хорошо для обеих пар величин ( $\alpha/\nu$ ,  $J/\nu^4$ ) и ( $\alpha$ ,  $J/\nu$ ). Применение пары ( $\alpha/\nu$ ,  $J/\nu^4$ ) ведет к некоторому изменению частоты электронного перехода в том случае, если он определяется как ордината точки пересечения широких полос излучения и поглощения (красители), а не определенной линией, входящей в оба спектра.

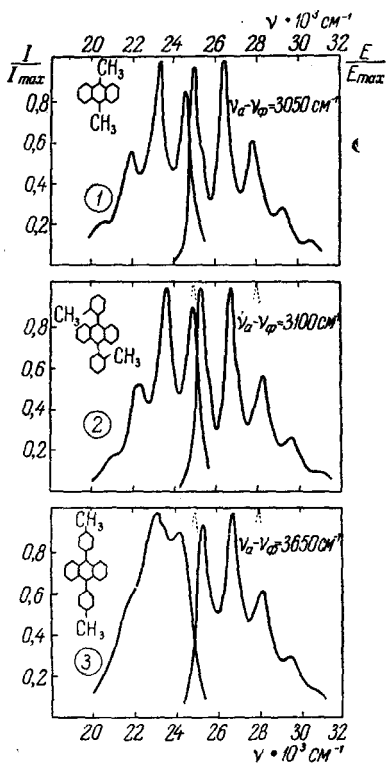


Рис. 6. Зеркальная симметрия спектров поглощения и излучения спиртовых растворов производных антрацена: 1—9, 10-диметилантрацена, 2—9, 10-ди-о-толилантрацена, 3—9-10-ди-п-толилантрацена по А. С. Черкасову<sup>71</sup>. (Поправки на частоты в ординаты не введены.)

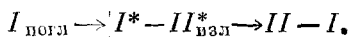
В качестве более общего условия симметрии спектров Л. П. Казаченко и Б. И. Степанов <sup>73</sup> предлагают соотношение

$$\begin{aligned} \int_{E_k} C g(E_k) e^{-E_k/kT} B_{\text{полг}}(E_k, \nu_{\text{п}}) dE_k = \\ = \int_{E_k^*} C^* g^*(E_k^*) e^{-E_k^*/kT} B_{\text{изл}}(E_k^*, \nu_{\text{л}}) dE_k^*. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь  $C(T)$  — постоянные нормировки,  $g$  — статистические веса состояний;  $B_{\text{полг}}$  и  $B_{\text{изл}}$  — средние значения коэффициентов Эйнштейна для поглощения и вынужденного излучения.

Квантовомеханическое рассмотрение вопроса зеркальной симметрии спектров кристаллов с примесными центрами было произведено С. И. Пекаром <sup>183</sup> и М. А. Кривоглазом и С. И. Пекаром <sup>217</sup>.

Из рассмотрения поведения спектров поглощения и излучения Б. С. Непорент пришел к выводу о целесообразности разделять молекулы на два класса <sup>69</sup>. Молекулы, обладающие слабой связью электронной и колебательной энергии, дают «модуляционные спектры», обладающие хорошей зеркальной симметрией. У молекул с сильной связью электронной и колебательной энергии спектры размыты и расширены под влиянием внутримолекулярных взаимодействий; их ширина  $\Delta = k\nu_m^2$ , где  $k$  — постоянный множитель,  $\nu_m$  — частота максимума полосы. В связи с изменением структуры молекулы постепенно происходит переход от одних спектров к другим. Молекулы второго типа обладают двумя уровнями нижнего состояния (устойчивым —  $I$  и неустойчивым —  $II$ ) и двумя уровнями верхнего (неустойчивым  $I^*$  и устойчивым  $II^*$ ). Процесс излучения может быть описан схемой



Б. И. Степанов с сотрудниками сделал попытку дать теоретический расчет формы спектральных кривых для сложных молекул. Он исходил из допущения о неприменимости к таким молекулам принципа Франка—Кондона. Избрав некоторое приближенное выражение для вероятностей переходов, он получил формы спектральных кривых, качественно сходных с широкими размытыми полосами люминесценции. В другой работе он показал, что контур полосы люминесценции совпадает с контуром селективного температурного излучения <sup>12, 73, 184</sup>.

Вопрос о форме спектров поглощения и излучения рассматривался также А. Ф. Лубченко <sup>246</sup>.

Важные результаты были получены советскими физиками при изучении метастабильного состояния молекул и связанного с ним длительного свечения молекул; последнее известно с 90-х годов прошлого столетия, когда Е. Видеман и Г. Шмидт нашли его при исследовании свечения желатиновых пленок, окрашенных органическими красителями <sup>74</sup>. Считалось, что длительное свечение образуется из кратковременного путем его удлинения при увеличении вязкости растворителя. С. И. Вавилов и автор статьи показали, что длительный процесс является совершенно отдельным свечением, свойственным молекулам, перешедшим в метастабильное состояние <sup>58</sup>.

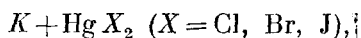
А. Яблоньский <sup>80</sup> предложил общепринятую ныне схему относительного расположения нормального, возбужденного и метастабильного уровня у сложных молекул. Метастабильный уровень располагается поблизости от уровня возбужденного состояния, несколько ниже его. Природа мета-

стабильного состояния была выяснена А. Н. Терениным<sup>76</sup>. Согласно Теренину молекула в метастабильном состоянии является бирадикалом и имеет два электрона с параллельными спинами. Поворот одного из спаренных электронов в указанное положение происходит немедленно после возбуждения молекулы и требует затраты энергии; вследствие этого метастабильный уровень возбужденного состояния расположен несколько ниже, чем лабильный уровень возбужденной молекулы. Очевидно, что энергетический уровень, соответствующий двум неспаренным электронам, является триплетным; отсюда и его метастабильность, так как электронный переход с триплетного уровня на нижний синглетный уровень запрещен правилом интеркомбинации. Несмотря на запрет, у всех известных молекул переход все же осуществляется, но с вероятностью, в  $10^6$ — $10^9$  раз меньшей, чем нормальные переходы. Интеркомбинационные переходы дают спектры излучения, сдвинутые в сторону длинных волн; они столь же характерны для данной молекулы, как и спектры нормального излучения. Спектры интеркомбинационного излучения и кинетика этого процесса для многих веществ (в особенности ароматических соединений) изучены Б. Я. Свешниковым с сотрудниками<sup>77-79</sup>. Согласно данным Б. Я. Свешникова и др. триплетное состояние обладает большой устойчивостью по отношению к внешним влияниям, тушение весьма затруднено. При повышенных температурах и не слишком большой разнице в положении уровней метастабильного и лабильного уровня возбужденного состояния происходят вынужденный тепловым движением обратный переход молекул из триплетного состояния в обычное возбужденное состояние и последующее возвращение молекулы в нижнее нормальное состояние с излучением. Спектр этого длительного свечения совпадает со спектром флуоресценции. Описанные работы советских авторов явились стимулом для исследований вопроса в ряде зарубежных лабораторий; здесь следует отметить работы Г. Льюиса и его школы<sup>81</sup>.

В метастабильное состояние при сильном возбуждении можно перевести подавляющее большинство молекул, вследствие чего совершенно изменяется спектр поглощения вещества<sup>81, 82</sup>. Жесткость среды способствует развитию длительного свечения, однако в некоторых случаях оно может возникать и в изолированных молекулах паров<sup>83</sup>. Ряд работ советских физиков был посвящен исследованию длительностей и других свойств бирадикального состояния и их связи со структурой и состоянием вещества. Отметим работы Б. Я. Свешникова, Б. А. Пятницкого и др.<sup>84-87</sup>.

Помимо исследования молекулярного свечения при фотовозбуждении, Б. Я. Свешниковым<sup>220</sup> и Б. Д. Рыжиковым<sup>297</sup> были проведены точные количественные исследования хемилюминесценции гидразидов и люцигенина (синтезированного А. М. Григоровским), давшие сведения о кинетике реакции, сопровождающейся свечением. К хемилюминесценции сводится и свечение растворов хемилюминесцентных веществ под действием ультразвуковых волн (сонолюминесценция), вызывающих образование в растворе перекиси водорода<sup>221</sup>. Конкуренция и взаимосвязь фотохимических процессов и люминесценции были изучены Э. В. Шпольским и Г. Д. Шереметьевым<sup>222</sup>.

В. Н. Кондратьев изучил хемилюминесценцию пламен



холодных пламен эфира и углеводородов (в которых излучение дает молекула  $\text{H}_2\text{CO}$ ), свечения пламени  $\text{CO} + \text{O}_2$  (светит возбужденная молекула  $\text{CO}_2$ ), сенсibilизированную хемилюминесценцию Hg в пламени CO и др., а также тушение свечения газов примесями<sup>223</sup>.

## КРИСТАЛЛОФОСФОРЫ. УРОВНИ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЗАРЯДОВ

Выше были описаны работы советских ученых по выяснению общих законов люминесценции. Кристаллофосфоры—синтетические полупроводники, с весьма слабой проводимостью, с широкой зоной запрещенных состояний и решеткой, искаженной введением чужеродных примесей,—обладают особенно сложной кинетикой свечения, требующей специального рассмотрения. Ввиду большого значения исследования свечения этих веществ для теории твердого тела и широкого применения кристаллофосфоров в технике в 1932 г. было начато систематическое изучение этого вида люминесценции, вскоре получившее очень большое развитие.

Излучателями свечения в кристаллофосфорах служат посторонние примеси, расположенные у дефектных мест решетки. Свойства свечения фосфоров исключительно многообразны. Даже в тех случаях, когда энергия поглощается непосредственно центром свечения, деформированная им решетка кристалла оказывает влияние на свечение; однако в большинстве случаев излучение происходит за счет энергии, поглощенной кристаллической решеткой или другим центром. Перемещение энергии к излучающему центру идет сложным путем и также накладывает свой отпечаток на свойства свечения; в частности, с многоступенчатым механизмом передачи энергии связана и отличительная черта свечения фосфоров—его необычайно большая длительность. Основными вопросами изучения свечения кристаллофосфоров являются: исследование строения центров свечения, кинетики передачи энергии от мест возбуждения к местам излучения, аккумуляция энергии возбуждения и ее сохранение в кристаллофосфоре. Советские авторы внесли большой вклад в решение этих вопросов.

Целые десятилетия в зарубежной литературе господствовала концепция П. Ленарда<sup>88</sup> о центрах свечения как обширных замкнутых образованиях из многих тысяч ионов с вкрапленным атомом постороннего металла-активатора. Процесс возбуждения рассматривался как внутренний фотоэффект внутри центра, а излучение—как рекомбинация фотоэлектрона с ионом, образовавшимся при возбуждении. Указанная картина процесса приводила к экспоненциальному затуханию свечения. Наличие нескольких родов центров свечения, отличающихся по объему, объясняло свечения, различные по длительности.

В 1932 г. В. В. Антонов-Романовский и автор статьи<sup>89</sup> показали, что затухание свечения фосфоров на очень широком интервале изменения интенсивности подчиняется гиперболическому закону  $J = At^{-\alpha}$ . Это не укладывалось в теорию Ленарда и доказывало рекомбинационный характер свечений. Диффузионную теорию свечения кристаллофосфоров развил В. В. Антонов-Романовский<sup>238</sup>. Основываясь на указанных выше опытах<sup>89</sup> о законе затухания свечения фосфоров, Д. И. Блохинцев<sup>90</sup> впервые применил зонную схему полупроводников для объяснения свечения. По этой схеме фотоэлектрический эффект переводит электроны валентной зоны в зону проводимости и делает их достоянием всего кристалла. Двигаясь в зоне проводимости, электроны получают возможность рекомбинировать с ионами, находящимися в любом месте кристалла. Однако непосредственная рекомбинация из полосы проводимости не давала возможности объяснить длительное свечение и аккумуляционную способность фосфоров, так как скорости движения электронов по полосе проводимости очень велики и рекомбинация их с ионами должна бы происходить практически мгновенно. Некоторое замедление движения электронов может быть обусловлено их поляризующим действием: движущийся электрон вызывает поляризацию ближайших элементов решетки, перемещающуюся по решетке вместе с перемещением электрона; подобное перемещающееся образо-

вание было названо *поляроном*; его свойства теоретически подробно исследованы Л. Д. Ландау и С. И. Пекаром<sup>91, 225</sup>. В связи с увеличением эффективной массы, полярон движется медленнее электрона, что, однако, мало изменяет длительность послесвечения. Медленное затухание свечения фосфоров указывает на существование более сильных факторов, изменяющих кинетику движения электронов в кристаллофосфоре. Уже в самом начале развития зонной теории свечения фосфоров Д. И. Блохинцев<sup>90</sup> был вынужден ввести представление о временных локализациях электронов около дефектных мест решетки.

Дефекты кристаллической решетки могут быть весьма различными в зависимости от причин, их вызывающих; прочность локализации электронов на дефектах разного рода неодинакова: у фосфоров могут быть уровни различных энергетических глубин. Автором статьи<sup>92</sup> было показано, что вспышки свечения под действием инфракрасных лучей являются результатом освобождения электронов с очень глубоких уровней локализации, прочно удерживающих электроны при комнатной температуре.

Ранее других методов определения прочности связи локализованного электрона было предложено устанавливать ее по температуре, при которой происходит освобождение электрона. Производя постепенное нагревание фосфоров, возбужденных при низких температурах, наблюдают последовательные возникновения отдельных максимумов свечения и определяют температуры, соответствующие освобождению электронов с уровней локализации различной глубины. Первые опыты подобного рода были произведены Н. А. Бриллиантовым и З. Л. Моргенштерн<sup>93</sup> с рентгенизированными щелочно-галлоидными солями.

Теория освобождения электронов, развитая советскими и зарубежными авторами, установила пропорциональность между энергией связи и абсолютной температурой выделения электронов ( $E \approx 25kT$ ). Более точный расчет дан И. А. Парфиановичем<sup>242</sup>. Метод кривых термического высвечивания был применен многими советскими авторами для исследования уровней локализации электронов в фосфорах всех основных классов и для решения различных вопросов, связанных с установлением природы уровней и факторов, влияющих на их заполнение<sup>94-100, 223, 242</sup> и др.

Происхождение уровней выяснялось изучением кривых термического высвечивания фосфоров определенного класса с постепенно усложняющимся составом и при изменении технологии приготовления. Так, у фосфоров с основанием ZnS наблюдаются максимумы свечения: при  $-130^\circ\text{C}$  — вызываемый избыточным цинком (или недостатком серы), при  $-55^\circ$  — максимум связанный с присутствием в решетке кислорода, при  $-5^\circ$  — максимум, обусловленный медью, при  $+20^\circ$  — кобальтом и т. д. Образование глубоких уровней локализации приводит к удлинению свечения фосфоров.

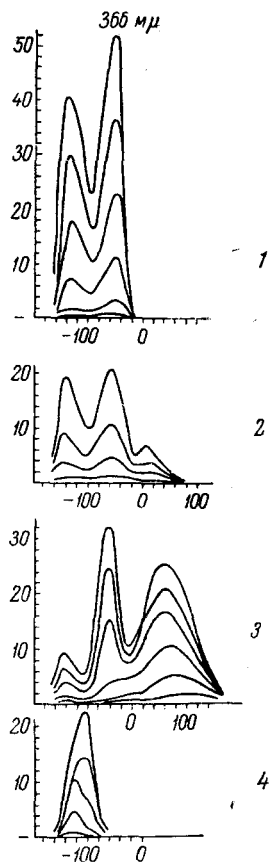


Рис. 7. Кривые термического высвечивания фосфоров на базе ZnS. Возбуждение  $\lambda = 365 \text{ м}\mu$ : 1—ZnSZn; 2—ZnSCu; 3—ZnSCuCo; 4—ZnSCu (приготовлен в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}$ ). Отдельные кривые каждого рисунка соответствуют различной длительности возбуждения. Глубокие уровни заполняются быстрее, чем мелкие<sup>100</sup>.

Возникший ранее всего в Советском Союзе метод исследования фосфоров с помощью кривых термического высвечивания получил широкое применение и в зарубежных лабораториях, особенно в Англии, Голландии, США<sup>101-103</sup> и др., и является в настоящее время одним из основных способов исследования кристаллофосфоров. Однако, несмотря на высокую ценность указанного метода, он не может дать полную картину внутреннего состояния возбужденных фосфоров. Термическое освобождение электронов не всегда сопровождается свечением, так как нередко электроны возвращаются в исходное состояние безызлучательным путем. Для обнаружения освобожденных электронов в этом случае исследуют фотопроводимость, изменение диэлектрической постоянной, изменение тангенса угла потерь, внешний термоэлектрический эффект и, наконец, изменение поглощения фосфора при его нагревании (термообесцвечивание фосфора). Последний из упомянутых приемов предложен, разработан и применен советским физиком Ч. Б. Лушиком<sup>104</sup>. Остальные указанные методы, зародившись за рубежом, в последнее время с успехом применяются советскими учеными. Указанные приемы в принципе дают возможность составить довольно полную картину об имеющихся в кристаллофосфоре уровнях локализации и установить их происхождение.

Гораздо меньше мы знаем об общем числе локальных уровней, о степени их заполненности в оптимальных условиях возбуждения и о причинах, ограничивающих аккумуляционную способность фосфоров. Последний вопрос имеет весьма большое не только теоретическое, но и практическое значение. О природе факторов, ограничивающих аккумуляционную способность фосфоров, было высказано несколько гипотез, частично подтвержденных опытами; такими факторами, помимо ограниченности числа самих мест локализации, могут быть: высвечивающее действие тепловых колебаний, высвечивающее действие самих возбуждающих лучей, высвечивающее действие неактивных (по отношению к возбуждению) лучей, в частности инфракрасных, высвечивающее действие возбуждающих корпускул (при корпускулярном возбуждении), наконец, блокирующее действие локализовавшихся электронов, препятствующих своим электрическим полем локализации добавочных электронов на близком от них расстоянии. Значение отдельных указанных факторов различными авторами оценивается неодинаково. Исследование этого важного вопроса сейчас интенсивно ведется.

Э. И. Адирович<sup>17</sup> рассмотрел вопрос о границе применимости зонной теории полупроводников для разъяснения явлений свечения кристаллофосфоров. На основе зонной схемы, предположения об ограниченности числа мест локализации и некоторых других допущений он развил теорию затухания свечения кристаллофосфоров. Э. И. Адировичем были также рассмотрены явления тушения, образование мест локализации электронов и другие процессы. Спорность некоторых положений теории вызвала оживленную дискуссию, которая оказалась полезной для выяснения процессов свечения кристаллофосфоров.

#### ВЕРОЯТНОСТИ РЕКОМБИНАЦИИ И ЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ. ОПТИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ

Образующиеся при возбуждении электроны могут или рекомбинировать (с излучением или без излучения), или локализоваться. Подробное исследование этих процессов и анализ полученных данных привели советских ученых к установлению далеко не тривиальных их черт.

Внутренний фотоэлектрический эффект, происходящий при поглощении кванта недеформированной решеткой кристалла в энергетической



схеме, соответствует переносу электрона из самой высокой заполненной валентной зоны в самую низкую из незаполненных зон. Энергетическое расстояние между этими зонами у наиболее типичных кристаллофосфоров составляет от 2,5 до 4 эв; оно не может быть много меньше, так как в противном случае даже при комнатной температуре происходила бы переброска электронов из валентной зоны в зону проводимости, что превратило бы фосфор в сильный полупроводник. В валентной зоне после ухода электронов остаются «дырки», несущие положительный заряд. Электроны с выше лежащих уровней стремятся их заполнить, вследствие чего дырки диффундируют сначала к верхней границе валентной зоны, а затем на валентные уровни активатора, располагающиеся на энергетической схеме несколько выше валентной зоны основного вещества. Электроны, попавшие при возбуждении в зону проводимости, двигаясь по ней, могут рекомбинировать как с дырками в валентной зоне, так и с дырками, локализовавшимися у атомов активатора. Однако опыт показывает, что для электронов, освобожденных оптическим путем, т. е. попавших в полосу проводимости в результате поглощения кванта света («оптические электроны»), такая рекомбинация или маловероятна, или не приводит к свечению. Это положение (справедливое, по-видимому, не во всех случаях) вытекает из того факта, что у многих фосфоров при прекращении возбуждения не наблюдается резкого ослабления свечения; между тем вследствие большой скорости движения электронов по полосе проводимости рекомбинация электронов из полосы проводимости должна осуществляться за чрезвычайно короткое время, и столь же быстро по прекращении возбуждения должно прекращаться свечение. Отсутствие мгновенного спада свечения показывает, что оно не связано с оптическими электронами; очевидно, что после прекращения возбуждения в полосу проводимости продолжают поступать электроны другого происхождения, рекомбинация которых и дает свечение: это так называемые «тепловые» электроны, освобождаемые с мест локализации тепловым путем; из работ Н. В. Жуковой следует, что они имеют малую вероятность повторных локализаций<sup>99</sup>. Многочисленные опыты, проведенные советскими физиками, доказали описанное выше существенное различие свойств оптических и тепловых электронов. Сюй Сюй-юн показал, что отношение сечения рекомбинации к сечению мест локализации для тепловых электронов в  $\sim 100$  раз больше, чем для оптических<sup>105</sup>. Заметим, что оптические и термические электроны отличаются друг от друга и в других отношениях, например в щелочно-земельных вспышечных фосфорах, активированных редкоземельными элементами, рекомбинация оптических электронов при вспышке дает свечение, однако спектр свечения отличен от того, который наблюдается при рекомбинации тепловых электронов<sup>97</sup>.

В рассуждениях, проводившихся выше, все внимание было сосредоточено на перемещении электронов. Однако фотоэлектрический эффект и выделение электрона сопровождаются образованием положительно заряженных дырок; последние подвижны, их перемещение в определенном направлении в валентной зоне приводит к появлению фототока. Движение положительных дырок в решетке имеет важное значение для развития кинетики свечения. Теория движения дырок в кристалле почти во всех деталях воспроизводит теорию движения электронов с учетом специфического влияния знака заряда. Дырки свободно движутся в валентной зоне, локализуются на дефектных местах решетки, созданных главным образом ионами активатора, уровни которых лежат несколько выше валентной зоны. Тепловое движение, забрасывая электроны из валентной зоны на места локализации дырок, переводит дырки в валентную зону.

На основании сказанного при рассмотрении процессов свечения кристаллофосфоров следует учитывать возможность участия в них движения дырок, которое еще более увеличивает многообразие свойств свечения кристаллофосфоров. В частности, роль дырок может быть очень значительной в развитии температурного тушения. Выброс электронов при высоких температурах из валентной полосы к местам локализации дырок возвращает дырки в валентную зону, вследствие чего электронам из полосы проводимости приходится рекомбинировать с дырками валентной зоны. Как указывалось выше, такие рекомбинации, как правило, происходят без излучения. На большую роль нижней зоны в кинетике свечения  $\text{ZnScu}$ -фосфоров указано М. В. Фоком<sup>106</sup>. Участие нижней зоны в кинетике свечения  $\text{ZnMn}$ -фосфоров рассмотрено в работах<sup>107, 108</sup>. Вопросы связи оптических и электрических свойств фосфоров и разработке соответствующих методов измерения посвящены некоторые работы Е. К. Пуцейко<sup>246</sup> и Н. А. Толстого.

### ЦЕНТРЫ СВЕЧЕНИЯ

Вопрос о структуре и состоянии центров излучения кристаллофосфоров изучен еще недостаточно. По составу спектров излучения фосфоров, активированных редкоземельными элементами, можно с полной достоверностью заключить, что в этом случае излучателями являются ионы редкоземельных элементов, дающие характерные узкополосатые спектры. По аналогии обычно считают, что и широкие полосы излучения фосфоров принадлежат ионам тяжелых металлов, служащих активаторами. Меньшая характеристичность этих полос и возможность получить близкие спектры излучения у фосфоров с различными активаторами дают основание для иной гипотезы, приписывающей излучение ионам основной решетки, находящимся во взаимодействии с ионами активатора. Этот взгляд не имеет широкого распространения, однако несомненно, что активаторами-излучателями могут служить не только ионы металлов, но и многих металлоидов. Так, А. А. Бундель<sup>109, 111, 228</sup> показал, что активаторами  $\text{ZnS}$  могут быть селен, сера, кислород и другие металлоиды.

На свойства излучающего центра большое влияние оказывают близкие к ним и даже сравнительно далекие части решетки; в месте включения активатора решетка сильно деформирована и иногда содержит элементы, не входящие в состав основного вещества; этого требует принцип компенсации заряда, на основании которого кристалл должен оставаться нейтральным и после введения активатора. Таким образом, в состав центра свечения должен входить ион, компенсирующий заряд вводимого активатора. Так, при введении активаторов  $\text{Cu}^+$  или  $\text{Ag}^+$  в одном из ближайших узлов решетки должен появиться вместо аниона  $\text{S}^{2-}$  одновалентный анион  $\text{Cl}^-$  или вместо второго  $\text{Zn}^{2+}$  трехвалентный катион  $\text{Al}^{3+}$ .

Советскими авторами сделан ряд важных наблюдений, давших возможность в некоторых случаях сделать довольно детальные заключения о характере и составе центров излучения. Так, В. В. Антоновым-Романовским, З. Л. Моргенштерн, З. А. Трапезниковой и автором статьи было показано<sup>97</sup>, что включение вместо одного редкоземельного элемента Се двух элементов Се и Еи в качестве активаторов в  $\text{SrS}$ -фосфоры приводит к появлению новых максимумов на кривых термического высвечивания, не свойственных ни одному из активаторов в отдельности. Это доказывает, что по крайней мере часть ионов введенных активаторов располагается поблизости друг от друга, становясь качественно новым местом локализации электронов. Одновременно происходят и значительные изменения в линейчатых спектрах излучения ионов редкоземельных элементов. По мере изменения соотношения двух активаторов в  $\text{SrS} \cdot \text{Ce}, \text{Eu}$ -фосфорах одни

из линий разгораются, другие утрачивают свою яркость и даже исчезают. Аналогичный эффект изменения состава спектра излучения в зависимости от присутствия  $\text{ZnO}$  и других инградиентов был найден Э. А. Трапезниковой в  $\text{ZnS} \cdot \text{Sm}$ -фосфорах<sup>110, 233</sup>.

Как указывалось выше, весьма детальные сведения о характере и положении центров излучения в рентгенизированных  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$  и в  $\text{CaF}_2$ , активированном  $\text{Eu}^{3+}$ , были получены П. П. Феофиловым с помощью изучения поляризационных диаграмм<sup>49, 50</sup>. Центрами окрашивания в щелочных галоидах являются  $F_2$ -центры—пары электронов, помещающиеся в двух соседних вакантных анионных узлах; они расположены вдоль кристаллических осей второго порядка. Ионы  $\text{Eu}^{3+}$ , активирующие кристалл  $\text{CaF}_2$ , могут располагаться по осям третьего порядка и действуют для разных полос излучения как осцилляторы различных типов.

Большая дискуссия ведется в настоящее время о положении активатора в решетке. Обычно считают, что активатор занимает узлы решетки. А. А. Бундель и А. И. Русанова<sup>111</sup> считают, что в ряде случаев в  $\text{ZnS}$ -фосфорах излучение происходит не с активатора, а с ионов серы, принадлежащих решетке основного вещества. Они отрицают участие плавней в образовании центров свечения. Строению центров свечения в щелочно-галлоидных фосфорах с активаторами  $\text{La}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Tl}$  и  $\text{Pb}$  посвящена работа Н. Е. Лущик и Г. Б. Лущик<sup>248</sup>. Л. М. Шамовский считает активными лишь частицы активатора, располагающиеся по поверхности элементарных блоков, на которые распадается вся масса кристалла фосфоресцирующего вещества<sup>112</sup>.

### НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ СВЕЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

Сложность и многоступенчатость кинетики свечения кристаллофосфора нередко служат причиной нарушения пропорциональности между интенсивностью возбуждения и интенсивностью свечения. При наличии двух активаторов, специально вводимых в фосфор или образующихся в его решетке при приготовлении, возникают различные взаимодействия центров: конкуренция в получении энергии от решетки, сенсibilизация свечения одних центров другими, появление вспышечной способности и тушения под действием длинноволновой радиации. Мы остановимся сначала на двух последних явлениях, подробно изученных советскими физиками<sup>97, 98, 113-115</sup>.

Явление вспышки свечения предварительно возбужденного фосфора, или, наоборот, уничтожение аккумулированной фосфором световой суммы, происходящее при освещении фосфоров инфракрасными лучами, известно уже давно. Однако подробное исследование явления и установление количественных соотношений принадлежат прежде всего советским физикам. Особенно сильное разгорание под действием инфракрасных лучей наблюдается у щелочноземельных фосфоров, активированных двумя редкоземельными элементами:  $\text{Sr}$ ,  $\text{S} \cdot \text{Ce}$ ,  $\text{Sm}$  и  $\text{SrS} \cdot \text{Ce}$ ,  $\text{Eu}^{114}$ , а также у  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ ,  $\text{Eu}^{116}$ . Наиболее сильное развитие тушащего действия наблюдается у  $\text{ZnS} \cdot \text{CuCo}$ -фосфоров<sup>117</sup> в результате введения в состав фосфора  $\text{Co}$ .

Вспышечные фосфоры ( $\text{SrS} \cdot \text{Ce}$ ,  $\text{Eu}$  и др.) обладают очень глубокими уровнями локализации; переход с которых при комнатной температуре в полосу проводимости невозможен. После возбуждения и последующей фосфоресценции, вызываемой освобождением уровней нормальной глубины, на глубоких уровнях фосфора остается еще большой запас электронов. Его существование может быть обнаружено по дополнительному поглощению в широком спектральном интервале<sup>97, 229, 230</sup>. Поглотившие фотоны электроны поднимаются в полосу проводимости. Здесь часть электронов

немедленно рекомбинирует с излучением, что и создает «вспышки», другая часть локализуется вторично, причем многие электроны попадают на мелкие уровни. По окончании высвечивающего импульса рекомбинация из полосы проводимости прекращается мгновенно, т. е. вспышка относится к числу практически безынерционных свечений; электроны, локализовавшиеся на мелких уровнях, постепенно освобождаются с них тепловым путем, давая «вторичную флуоресценцию»<sup>115</sup>.

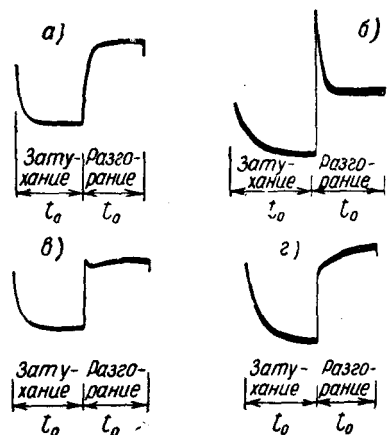


Рис. 8. Осциллограммы разгорания и затухания свечения  $\text{ZnS} \cdot 10^{-3} \text{ Mn}$ : а—голубое свечение (Zn); б, в, г—желтое свечение (Mn) (б— $t=20^\circ$ , в— $t=40^\circ$ , г— $t=60^\circ$ ,  $t_0=8 \cdot 10^{-2}$  сек<sup>116</sup>).

Весьма замечательно, что вспышка нуждается в некоторой энергии тепловой активации. При импульсном возбуждении интенсивность вспышки в зависимости от температуры достаточно хорошо выражается формулой  $J = J_0 \exp(-E/kT)$ , где  $E$ —энергия активации<sup>97</sup>.

При длительном действии высвечивающих инфракрасных лучей запасы электронов на глубоких уровнях постепенно уменьшаются, причем интенсивность свечения убывает по гиперболическому закону  $J = At^{-\alpha}$  (константа  $\alpha < 2$ ). При длительном высвечивании свечение в каждый данный момент складывается из свечения вспышки и из свечений вторичных флуоресценций.

Помимо вспышки, поглощение инфракрасных и других высвечивающих лучей часто вызывает тушение, однако и в этом случае некоторая часть освобожденных

электронов рекомбинирует с излучением. Отметим, что, по-видимому, во всех случаях переходов локализованных электронов: при вспышке, оптическом и термическом тушении, существенную роль играет тепловая активация.

Весьма существен вопрос о судьбе электронов, локализованных на глубоких уровнях. Опыты показывают, что иногда они могут сохраняться в течение многих дней. Однако за это время в фосфоре протекают разнообразные процессы; наиболее простым является постепенная разрядка фосфора без заметного излучения.

Кроме безизлучательного рассеивания электронов с глубоких уровней, у некоторых фосфоров отмечен и более сложный процесс перераспределения электронов по локальным уровням. Н. А. Толстой и П. П. Теофилов<sup>118</sup> описали новое явление, доказывающее существование перераспределения. Возбужденный в некотором стационарном режиме фосфор выдерживался несколько часов при комнатной температуре. При повторном включении возбуждения фосфор быстро разгорался до яркости, значительно превосходящей яркость прежнего нормального стационарного свечения. Явление имело характер вспышки; яркость фосфора быстро спадала до нормальной величины. Для образования вспышки необходимо, чтобы после прекращения первоначального возбуждения прошел определенный интервал времени, названный авторами «время с о з р е в а н и я в с п ы ш к и». Очень длительное хранение возбужденного фосфора ведет к обычному рассасыванию локализованных электронов (рис. 8).

Описанное явление, по-видимому, объясняется высвечивающим действием возбуждающих лучей, которое, однако, развивается здесь лишь в том случае, если локализованные электроны успевают за время хранения

перейти из первоначального расположения на глубоких уровнях на другие уровни, где они становятся чувствительными к действию возбуждающих лучей. Аналогичный эффект с иными константами процесса был наблюден Н. А. Горбачевой на  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Мп-фосфорах<sup>119</sup>.

Вспышки ZnS Мп-фосфоров под действием возбуждающих лучей представляет собой один из частных случаев высвечивающего действия возбуждающего света—эффекта, впервые описанного еще в начале нашего века<sup>120</sup>, но особенно подробно исследованного советскими физиками: В. В. Антоновым-Романовским и др.<sup>121-123</sup>. Сущность эффекта высвечивания состоит в том, что вследствие большой ширины области поглощения локализованных электронов они поглощают часть возбуждающего света; поглощение переводит электроны в полосу проводимости и ведет к излучательной, а чаще к безизлучательной рекомбинации. Поэтому, как упоминалось выше, высвечивающее действие возбуждающих лучей является одним из факторов, ограничивающих аккумуляционную способность фосфоров.

При наличии практически безграничного числа мест локализации для фосфора с одной системой локальных уровней стационарный режим устанавливается при условии

$$\alpha I n_0 - \alpha_1 n I - p n e^{-E/kT} = 0, \quad (10)$$

где  $I$ —интенсивность возбуждающего света,  $\alpha n_0$ —число электронов, выделяющихся в единичном объеме тонкого слоя вещества при  $I=1$ ,  $n$ —предельное число электронов, могущих локализоваться внутри указанного единичного объема при данном режиме возбуждения,  $\alpha_1$ —коэффициент поглощения локализованных электронов,  $p \exp \{-E/kT\}$ —вероятность теплового освобождения локализованных электронов. Как видно из (10), при низких температурах и при глубоких уровнях основную роль играет второй член выражения, откуда

$$\alpha n_0 \cong \alpha_1 n. \quad (11)$$

Таким образом, в указанных условиях  $n$  определяется величиной  $\alpha_1$ , характеризующей поглощение локализованных электронов.

Однако, как мы видели при рассмотрении эффекта Н. А. Толстого и П. П. Теофилова, введенные представления сильно упрощены: далеко не все уровни могут быть освобождены лучами возбуждающего света. Для мелких уровней локализация и для высоких температур второй член в (10) мал по сравнению с третьим. В этих условиях из (10) получаем:

$$\alpha I n_0 \cong p n \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\}; \quad (12)$$

число локализованных электронов определяется теперь глубиной уровней локализации ( $E$ ), температурой и интенсивностью возбуждения.

Предпосылка о практической безграничности числа мест локализации, по-видимому, также не всегда оправдывается. К ограничению возможности локализации приводит также электростатическое взаимодействие электронов, вследствие которого локализованный электрон блокирует определенный объем кристалла и не дает второму электрону локализоваться в нем. Существование блокировки подтверждается тем, что при низких температурах при предельно интенсивном возбуждении глубокие уровни заполняются плохо; при высоких—в отсутствии электронов на мелких уровнях—они заполняются значительно лучше. При отсутствии блокирующего действия каждая система уровней должна бы действовать самостоятельно и, следовательно, не было бы оснований для большего заполнения глубоких уровней при высоких температурах.

Указанные эффекты далеко не единственные результаты сильного взаимодействия активаторов. У ряда фосфоров наблюдается сенсibilизованная люминесценция, т. е. передача энергии, поглощенной центрами

одного активатора, центрам другого активатора, а также взаимная конкуренция центров в использовании энергии возбуждения, поглощенной решеткой кристалла<sup>98, 124</sup>.

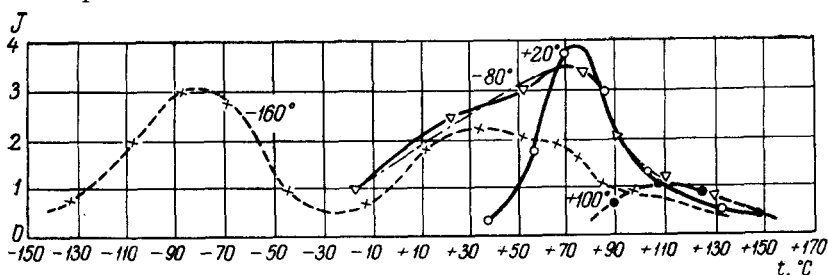


Рис. 9. Кривые термического высвечивания SrS:Ce,Sm-фосфора, возбуждавшегося при различных температурах<sup>97</sup>.

При сенсibilизированной люминесценции нормальное свечение одноактиваторного фосфора, активированного сенсibilизатором и возбуждаемого в области поглощения его центров свечения, ослабевает при введе-

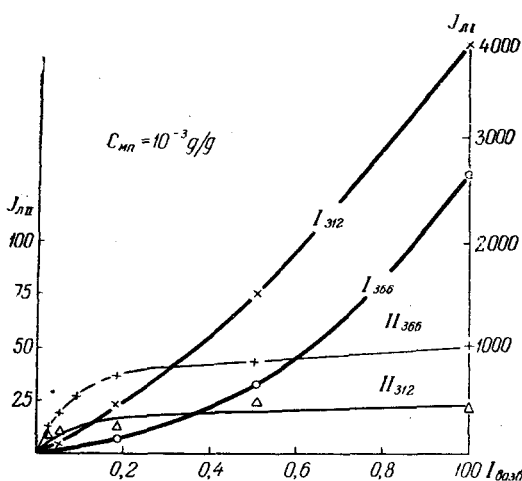


Рис. 10. Изменение в соотношении яркостей голубого свечения (Zn) и оранжевого свечения (Mn) при увеличении интенсивности возбуждения. Возбуждение производилось светом  $\lambda=312 \text{ м}\mu$  и  $\lambda=365 \text{ м}\mu$ <sup>124</sup>.

ров. Взаимодействие активаторов Zn и Mn здесь сказывается как на величинах аккумулируемых световых сумм, так и на яркости свечения фосфоров, находящихся под возбуждением<sup>98, 107, 108, 124</sup>. При возрастании интенсивности возбуждения этих фосфоров цвет их свечения меняется с оранжевого на голубой вследствие быстрого насыщения оранжевого свечения Mn и последующего, практически безграничного нарастания голубого свечения Zn. Переход от оранжевого свечения к голубому, т. е. насыщение свечения Mn достигается при тем большей силе возбуждения, чем больше концентрация марганца и чем выше температура фосфора; вместе с тем под действием указанных факторов возрастают предельные яркости марганцевого свечения (рис. 10).

Для данного класса фосфоров трудно допустить, чтобы возбуждающие лучи при стационарном режиме вызвали сильное высвечивание, так как

второго активатора, свечение которого, наоборот, оказывается более интенсивным, чем в отсутствии первого активатора. Указанные явления столь резко выражены, что, несмотря на отсутствие количественных исследований, факт сильной передачи энергии возбуждения от одного центра к другому не вызывает сомнения. Механизм этой передачи вероятно близок к тому, который был рассмотрен выше при описании свечения молекулярных кристаллов.

Гораздо подробнее изучены процессы конкуренции двух активаторов в использовании энергии, поглощенной кристаллической решеткой. Характерный процесс этого рода наблюдается у ZnS:Mn-фосфо-

интенсивность оранжевого свечения при увеличении возбуждения не увеличивается, а она при высвечивании должна бы возрастать. Усиление возбуждения ведет к практически безграничному нарастанию голубого свечения цинка. Механизм перераспределения энергии между марганцевыми центрами и центрами голубого свечения еще недостаточно изучен. Явления, подобные описанному, в большей или меньшей степени свойственны многим фосфорам; они приводят к нелинейным соотношениям между интенсивностью возбуждения и интенсивностью каждого из видов свечения.

Мы уже говорили, что поле кристаллической решетки сильно влияет на спектры излучения центра, кроме того, наличие внутренних деформаций решетки затрудняет передвижение электронов и дырок в кристалле, и, как показывает опыт, увеличивает вероятность безизлучательного перехода. Исследования советских авторов показали, что трибогашение — исчезновение люминесцентной способности кристаллов при их механическом измельчении — в основном обусловлено возникновением внутренних деформаций<sup>125</sup>; явление подробно исследовано в ZnS Cu-фосфорах. По данным Ф. Д. Клемента и Р. И. Гиндиной<sup>126</sup> трибогашение щелочно-галогидных кристаллов вызывается выпадением избытка активаторов на поверхностях разлома кристаллов.

#### СВЕЧЕНИЕ ПРИ КОРПУСКУЛЯРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

К исследованию классических разделов люминесценции — молекулярного свечения и фотолюминесценции кристаллофосфоров, в последние годы присоединились многочисленные исследования сцинтилляционного свечения, катодолюминесценции и электролюминесценции. В отличие от фотолюминесценции в первых двух случаях мы имеем дело с возбуждением свечения быстро движущимися частицами, обладающими энергией от  $10^2$  до  $10^7$  эв, каждая из которых имеет возможность возбудить от нескольких десятков до нескольких миллионов частиц. Практическое значение этих видов возбуждения общеизвестно: изучение радиоактивных процессов, телевидение, радиолокация, все виды катодно-лучевой радиотехники основаны на использовании люминесценции, возбуждаемой быстрыми частицами. Нужды техники давно заставили провести широкие химические и технологические исследования, в результате которых получены люминофоры, отвечающие самым разнообразным требованиям, но в теории корпускулярного возбуждения остается еще много неясного; не ясен, в частности, фундаментальный вопрос о величине предельного выхода свечения. Глубокое исследование корпускулярного возбуждения еще только началось<sup>131, 132, 154</sup>, и мы отметим лишь несколько интересных результатов, полученных советскими авторами.

Мы уже говорили о малой величине выхода свечения, органических люминофоров-сцинтилляторов, установленной М. Д. Галаниным и его сотрудниками при  $\alpha$ - и  $\gamma$ -возбуждении<sup>131, 4-6</sup>. Вдоль пути частицы происходят сильные возмущения частей решетки, эквивалентные весьма кратковременному развитию очень высоких температур. Эти особенности кинетики в значительной степени разъясняют невысокий выход свечения.

В области электролюминесценции советской физике принадлежит приоритет открытия одного из видов электролюминесценции — свечения, возникающего на границе фосфора и внешнего контакта в месте сосредоточения электрического поля. Этот эффект был обнаружен в 1923 г. советским физиком О. В. Лосевым<sup>133</sup>. Лишь в 1955 г. родственные эффекты, изучавшиеся с 1936 г. французским физиком Ж. Дестрио<sup>134</sup>, получили техническое использование, что дало стимул к глубокому развитию исследований по электролюминесценции во многих странах, в том числе

и в СССР<sup>135-139</sup>. Несмотря на сравнительно недавнюю постановку этих вопросов в Советском Союзе, можно отметить успехи в развитии методики исследования и в установлении характерных свойств свечения. Так, например, показано, что центры свечения при электролюминесценции и при фотолюминесценции идентичны, что возбуждение электролюминесценции производится в основном тепловыми электронами<sup>138</sup> и т. д. Удалось разделить свечение электролюминесценции на две существенно различные части: свечение при возбуждении центров, определяемое величиной скорости изменения напряженности переменного электрического поля, и свечение во всем основном веществе, обладающее значительной инерционностью. В быстро переменном поле последнее возбуждение приводит к стационарному свечению, называемому свечением фона<sup>139</sup>.

Приведенное выше описание успехов развития учения о люминесценции кристаллофосфоров касалось почти исключительно физической стороны вопроса. Между тем изучение кристаллофосфоров не мыслимо без огромной химической работы: разработки методов получения чистейших веществ<sup>177-180</sup>, исследования влияния ингредиентов, входящих в состав шихты, влияния условий получения фосфоров, изучения процессов, протекающих при их образовании, исследование влияния структуры и состава готовых фосфоров; советские химики Н. Д. Жиров<sup>141</sup>, А. А. Бундель<sup>109, 111, 140, 232</sup>, М. А. Константинова<sup>142, 231</sup>, А. В. Москвин<sup>143</sup>, З. А. Трапезникова<sup>110, 233</sup>, С. А. Фридман<sup>145</sup>, А. А. Черепнев<sup>176</sup> и др. с успехом решили эти сложные задачи.

#### ПРИМЕНЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Рассмотрим сначала некоторые аналитические применения люминесценции. Известны бесчисленные применения люминесценции для целей качественного анализа, который используется в самых разнообразных областях науки, техники и народного хозяйства. В Советском Союзе М. А. Константиновой впервые были разработаны методы количественного люминесцентного анализа молекулярных соединений<sup>146</sup>.

Первой задачей как качественного, так и количественного анализа является идентификация наблюдаемого свечения со свечением некоторого определенного вещества; в ряде случаев ее решить нелегко, так как спектры люминесценции по большей части размыты и недостаточно характерны. Поэтому весьма важную роль играют дополнительные методы исследования, многие из которых предложены и испытаны советскими авторами. Таковы, например, изучение спектров излучения люминесцентных веществ при низких температурах, при которых часто возникает дополнительное длительное свечение с характерным спектром: подобная методика была применена А. А. Ильиной для определения присутствия и количества канцерогенных веществ в смолистых продуктах<sup>234-236</sup> и Х. Мамедовым для исследования состава нефтей<sup>147</sup>; исследование спектров поляризации, определение длительностей свечения<sup>148</sup> и т. д. Сложные спектры излучения, соответствующие положению спектров нескольких веществ, находящихся в смеси, нередко удается разделить и расшифровать, применяя возбуждение различными участками спектра или отдельными монохроматическими линиями<sup>147</sup>.

Методы количественного анализа характеризуются точным учетом условий опыта, под влиянием которых изменяется яркость свечения, а иногда и его состав. Наличие тушащих примесей или сенсibiliзирующих веществ, а также веществ с неактивным поглощением может резко изменить интенсивность свечения. Большая концентрация веществ может привести к концентрационному тушению или к возникновению добавоч-



ных полос излучения, свойственных ассоциатам вещества. Повышение температуры нередко вызывает температурное тушение. Советскими физиками изучено действие указанных факторов, и указаны приемы исключения их влияний. В этом отношении в особенности могут быть отмечены многочисленные работы по изучению свечения ураниловых соединений<sup>149-152</sup> и др.

Весьма многочисленны применения люминесценции в области биологии и медицины. Так, например, недавно с помощью люминесценции изучена миграция энергии в молекуле белка<sup>237</sup>. Наблюдается свечение разных биологических веществ с целью распознавания заболеваний и наблюдения за их течением. Окрашивание люминесцентными веществами микробов дало возможность М. Н. Мейселю производить их детальное исследование<sup>153, 240, 241</sup>; существует много применений люминесцентных веществ для важных технических целей; в результате работ В. К. Матвеева и П. С. Патрикеева для изучения песчаных наносов при проектировании гидротехнических сооружений: гаваней, плотин и т. д., повсеместно введена окраска песка люминесцентными веществами<sup>155</sup>; люминесцентные вещества используются для цветоотделения в картографии; следует также отметить применение люминесцентных органических веществ в качестве ингибиторов для уменьшения фотохимических действий, а также развитие люминесцентной дефектоскопии металлов<sup>156</sup> и т. д. Для решения многих технических задач необходимо иметь весьма тонкие однородные слои фосфора. А. Н. Теренин и Ф. Д. Клемент разработали метод получения тончайших слоев фосфоров с помощью сублимации. В последнее время Ф. Д. Клементом, А. Ф. Малышевой и И. Л. Ильевой методом сублимации получены многослойные люминесцентные экраны для ультрафиолетовой микроскопии<sup>219</sup>.

Особое значение имели работы советских физиков по развитию люминесцентного освещения. Введение люминесцентного освещения имеет огромное народнохозяйственное значение. Мысль об увеличении эффективности источников света с помощью люминесценции высказывалась С. И. Вавиловым еще в 20-х годах, однако первые технически выгодные люминесцентные лампы появились за рубежом. Советским физикам и химикам удалось быстро разработать высокоэффективные ламповые люминофоры, получить вполне пригодные для массового производства люминесцентные источники света и внедрить их в промышленность. Эти работы под общим руководством С. И. Вавилова были проведены В. Л. Левшиным, В. А. Фабрикантом, М. А. Константиновой, Ф. А. Бутаевой и В. И. Долгополовым и др.<sup>160</sup>.

Советским физикам принадлежит заслуга разработки ряда новых видов фосфоров для различных технических целей, фосфоров с особенно длительным свечением<sup>117</sup>, вспышечных фосфоров для обнаружения инфракрасной радиации и для дозиметрии вредных радиоактивных излучений<sup>114, 158</sup>, фосфоров постоянного действия, активированных радиоактивными изотопами  $\text{Sr}^{90}$  и  $\text{Cs}^{137}$ , во много раз превосходящих по всем показателям  $\text{ZnS}$ -фосфоры постоянного действия, активированные  $\alpha$ -излучателями<sup>159</sup>; наконец, фосфоров для рентгеновских экранов и электронно-лучевых трубок самого различного назначения и др.<sup>239</sup>. В настоящее время создана промышленность люминофоров, обеспечивающая Советский Союз всеми необходимыми типами люминофоров.

Таким образом, за сорок лет, прошедших с Великой Октябрьской революции, Советский Союз достиг выдающихся успехов в области изучения и использования явлений люминесценции. Все существенные разделы учения о люминесценции подверглись внимательному изучению, а результаты исследований были широко использованы в народном хозяйстве.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Вавилов, *Zs. f. Phys.* **22**, 266 (1924).
2. М. Н. Алленцев, *ЖЭТФ* **21**, 138 (1951).
3. З. Л. Моргенштерн, *ЖЭТФ* **29**, 904 (1955); *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **21**, 544 (1957).
4. М. Д. Галанин и З. А. Чижикова, *ЖЭТФ* **26**, 624 (1954).
5. М. Д. Галанин и А. П. Гришин, *ЖЭТФ* **30**, 33 (1956).
6. Л. М. Беляев, М. Д. Галанин, З. Л. Моргенштерн и З. А. Чижикова, *ДАН СССР* **99**, 691 (1954); **105**, 57 (1955); *Оптика и спектроскопия*, **1**, 175 (1956).
7. С. И. Вавилов, *Zs. f. Phys.* **42**, 311 (1927).
8. С. И. Вавилов, *Собр. соч.*, т. 2, 373, 1952.
9. М. Н. Алленцев, *Труды ФИАН СССР* **5**, 530 (1950).
10. Л. А. Тумерман, *Труды ФИАН СССР* **1**, вып. 4, 77 (1938).
11. В. Л. Левшин, *Фотолюминесценция жидких и твердых веществ*, Гостехиздат 1951, стр. 158.
12. Б. И. Степанов, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **20**, 493 (1956).
13. Б. С. Непорент и Н. А. Борисевич, *Оптика и спектроскопия* **1**, 143 (1956).
14. М. Н. Алленцев, *Оптика и спектроскопия* **1**, 240 (1956).
15. В. А. Ястребов, *ЖЭТФ* **17**, 146 (1947).
16. Д. И. Вергунас, *Оптика и спектроскопия* **1**, 416 (1956); *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **15**, 660 (1951).
17. Э. И. Адирович, *Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов*, Гостехиздат, 1951, стр. 237 и далее.
18. В. Л. Левшин, *Zs. f. Phys.* **72**, 382 (1931).
19. С. И. Вавилов, *ДАН* **3**, 271 (1936).
20. Н. А. Прилежаева, *Acta physicochim. USSR* **1**, 785 (1935).
21. Н. А. Прилежаева и А. А. Климова, *ЖФХ* **10**, 353 (1937).
22. Б. С. Непорент, *ЖФХ* **24**, 1219 (1950).
23. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, *ДАН СССР* **85**, 547 (1952); *Сборник памяти С. И. Вавилова*, Изд. АН СССР, 137, 1952.
24. В. Л. Ермолаев, *ДАН СССР* **152**, 225 (1955); *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **20**, 514 (1956).
25. Л. Д. Деркачева, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **20**, 410 (1956).
26. С. И. Вавилов, *ЖЭТФ* **13**, 13 (1943); *Journ. of Phys. USSR* **7**, 141 (1943); *Вестник ЛГУ*, № 1, 5 (1946).
27. М. Д. Галанин, *ЖЭТФ* **28**, 485 (1955).
28. С. И. Вавилов, М. Д. Галанин, *ДАН СССР* **67**, 811 (1949).
29. С. И. Вавилов, *Zs. f. Phys.* **50**, 52 (1928).
30. С. И. Вавилов и И. М. Франк, *Zs. f. Phys.* **69**, 100 (1931).
31. В. Л. Левшин, *Zs. f. Phys.* **43**, 230 (1927); *ЖФХ* **6**, 1 (1935).
32. В. Л. Левшин, Е. Г. Баранова, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **20**, 424 (1956).
33. Л. А. Кузнецова и Б. Я. Свешников, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **20**, 433 (1956).
34. Ф. Душинский, *ДАН СССР* **14**, 73, 173 (1937).
35. В. Л. Левшин, *Изв. АН СССР* **20**, 397 (1956).
36. Л. В. Левшин, *Изв. АН СССР* **20**, 419 (1956); *ДАН СССР* **108**, 228 (1956).
37. А. А. Шишловский, *ЖЭТФ* **7**, 12, 52 (1937).
38. Б. Я. Свешников и Г. А. Тищенко, *Оптика и спектроскопия* **1**, 155 (1956).
39. А. В. Карякин и А. К. Теренин, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **13**, 9 (1949); А. В. Карякин, там же **15**, 556 (1951).
40. F. Weigert, *Verhand. d. deut. phys. Gesellsch.* **23**, 100 (1920).
41. С. И. Вавилов и В. Л. Левшин, *Zs. f. Phys.* **8**, 173 (1922).
42. В. Л. Левшин, *Zs. f. Phys.* **32**, 307 (1925).
43. F. Perrin, *Journ. de phys. et le radium* **12**, 300 (1926).
44. В. Л. Левшин, *Труды ФИАН* **1**, 19 (1938); *Journ. of Phys. USSR* **1**, 265 (1939).
45. В. Л. Левшин, *Zs. f. Phys.* **26**, 274 (1924).
46. С. И. Вавилов, *Zs. f. Phys.* **55**, 690 (1929).
47. П. П. Феофилов, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **9**, 317 (1945); **13**, 33 (1949).
48. С. И. Вавилов, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **3**, 345 (1937).
49. П. П. Феофилов, *Оптика и спектроскопия* **1**, 131 (1956); *Journ. de phys. et le radium* **17**, 8—9, 656 (1956).
50. П. П. Феофилов, *Оптика и спектроскопия* **1**, 952 (1956).
51. Н. Д. Жевандров, *Труды ФИАН* **6**, 123 (1955); *ДАН СССР* **100**, 455 (1955); с В. И. Грибковым, там же **98**, 565 (1954).

52. Н. Д. Жевандров, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 553 (1956).
53. Н. Д. Жевандров и В. П. Николаев, ДАН 113, 1025 (1957).
54. С. И. Вавилов, Phys. Zs. d. Sow. Union 5, 369 (1934); Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 277 (1945).
55. В. Л. Левшин, Acta physica polonica 5, 379 (1936); Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 355 (1945).
56. С. И. Вавилов, Собр. соч., т. 2, 293, 315, 1952, Изд. АН СССР.
57. Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ЖЭТФ 19, 421 (1949); Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 211 (1949).
58. С. И. Вавилов, В. Л. Левшин, Zs. f. Phys. 35, 420 (1926); 48, 397 (1928).
59. Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ДАН 68, 295 (1949).
60. Н. А. Толстой, А. М. Ткачук и Н. Н. Ткачук, Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 595 (1957); Н. А. Толстой и И. А. Литвиненко, ЖЭТФ 29, 507 (1955).
61. Л. А. Тумерман и В. В. Шимановский, ДАН 25, 325 (1937).
62. М. Д. Галанин, ДАН СССР 70, 989 (1950).
63. А. М. Бонч-Бруевич, В. А. Молчанов, В. И. Широков, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 596 (1956).
64. А. М. Бонч-Бруевич, там же, стр. 591.
65. В. Л. Левшин, ЖФХ 2, 641, 1431 (1931); Zs. f. Phys. 72, 368 (1931).
66. E. Nichols a. E. Merritt, Studies in Luminescence, Washington, 1912.
67. В. Л. Левшин, ЖФХ 9, 1 (1937).
68. В. Л. Левшин, ЖФХ 6, 1, 1935; 6, 991 (1935); Изв. АН СССР, сер. физ., 2, 175 (1937).
69. В. С. Непорент, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 455 (1956).
70. П. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько и К. П. Шабалдас, ЖЭТФ 6, 1062 и 7, 141 (1942); J. of Phys. USSR (1936).
71. А. С. Черкасов, Изв. АН СССР 20, 478 (1956).
72. Д. И. Блохинцев, ЖЭТФ 9, 459 (1939).
73. Л. П. Казаченко и Б. И. Степанов, Оптика и спектроскопия 2, 339 (1957).
74. E. Wiedemann u. G. Schmidt, Wiedem. Ann. 54, 604 (1895).
75. В. Л. Левшин и Б. Д. Шереметьев, ЖЭТФ 17, 209 (1947).
76. А. Н. Теренин, ЖФХ 18, 1 (1944); Acta phys. chim. 18, 210 (1943).
77. Б. Я. Свешников, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 67 (1949).
78. Б. Я. Свешников и П. П. Дикун, ДАН 59, 37 (1948); 60, 571 (1948).
79. П. П. Дикун и Б. Я. Свешников, ДАН 65, 637, 827 (1949).
80. A. Jablonsky, Zs. f. Phys. 94, 38, 1935.
81. G. Lewis с сотр., J. Amer. Chem. Soc. 63, 3005 (1941); 66, 1579, 2100 (1944); 67, 994 (1945).
82. В. Л. Левшин и А. Лактионов, ДАН 103, 61 (1955).
83. П. П. Дикун, ЖЭТФ 20, 143 (1950).
84. Б. А. Пятницкий ЖЭТФ 9, 310, 1351, (1939); ДАН 71, 457 (1950); с М. С. Фадеевой, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 524 (1950).
85. Н. А. Тепляков и Б. А. Пятницкий, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 524 (1956).
86. А. А. Шишловский и С. И. Вавилов, Phys. Zs. d. Sow. Union 5, 379 (1934).
87. Л. А. Винокуров и В. Л. Левшин, ЖФХ 8, 181 (1936).
88. P. Lepard, Wissenschafte Abhandlungen 2, Leipzig, 1943.
89. В. Л. Левшин и В. В. Антонов-Романовский, ЖЭТФ 4, 1022 (1933).
90. Д. И. Блохинцев, ДАН 2, 76 (1934); Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 391 (1945).
91. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, 1951.
92. С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. физ., 7 (1943); Собр. соч., т. 2, 131, Изд. АН СССР, 1952.
93. Н. А. Бриллиантов и З. Л. Моргенштерн, ЖЭТФ 8, 401 (1938).
94. М. Л. Нац, ДАН 32, 178 (1941); ЖЭТФ 18, 164 (1948); Оптика и спектроскопия 1, 198 (1956).
95. И. А. Парфианович, ЖЭТФ 21, 314 (1951); Оптика и спектроскопия 2, 59, 392 (1957).
96. Ч. Б. Луцкий, Труды Института физики и астрономии АН Эстонской ССР, № 3; К. К. Ребань, там же № 4, 81 и № 6, 126.
97. В. В. Антонов-Романовский, В. Л. Левшин, З. Л. Моргенштерн, З. А. Трапезникова, Изв. АН СССР 13, 75 (1949).
98. В. Ф. Туницкая, Труды ФИАН 7, 109 (1956).
99. Н. В. Жукова, ДАН 103, 1001 (1955); Труды Авиац. ин-та 51, 114 (1955).

100. В. Л. Левшин и В. Ф. Туницкая, *Оптика и спектроскопия* 2, 350 (1957); те же с А. А. Черепневым 1, 255 (1956).
101. A. Randall and M. Wilkins, *Proc. Roy. Soc.* 187, 347, 365 (1945).
102. W. Hoogenstraaten, *J. of the Electrochem* 100, 356 (1953).
103. R. H. Bube, *J. Phys. chem.* 57, 790 (1955).
104. Г. Б. Луцки, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 21, 504 (1957).
105. С. Ю. Суй-юн, *Оптика и спектроскопия* 1, 264 (1956).
106. М. В. Фок, *Оптика и спектроскопия* 2, 475 (1957).
107. В. Л. Левшин, Н. С. Бородин и Г. П. Неронова, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 21, 499 (1957).
108. В. Л. Левшин и Б. Д. Рыжиков, там же, стр. 696.
109. А. А. Бундель, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 15, 732 (1951); Е. В. Яковлева и А. И. Русанова, там же 9, 543 (1945).
110. З. А. Трапезникова, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 21, 678 (1951).
111. А. А. Бундель и А. И. Русанова, *Изв. АН СССР* 21, 662 (1957).
112. Л. Я. Шимановский и Ю. Н. Жванко, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 21, 557 (1957).
113. В. Л. Левшин, В. В. Антонов-Романовский и Л. А. Тумерман, *ЖЭТФ* 4, 1032 (1933).
114. В. Л. Левшин, В. В. Антонов-Романовский, З. Л. Моргенштерн и З. А. Трапезникова, *ЖЭТФ* 17, 950 (1947).
115. В. Л. Левшин, *ЖЭТФ* 18, 82, 149 (1948); *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 12, 217 (1948).
116. З. А. Трапезникова и В. А. Щаенко, *ДАН* 106, 230 (1956).
117. С. А. Фридман и А. А. Черепнев, *ДАН* 59, 53 (1948).
118. Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, *ДАН* 68, 285 (1949).
119. Н. А. Горбачева, *ЖЭТФ* 21, 305 (1951).
120. A. Dahms, *Ann. d. Phys.* 13, 425 (1904).
121. В. В. Антонов-Романовский, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 13, 91 (1949); там же 15, 637 (1951).
122. З. А. Трапезникова, *ДАН* 58, 791 (1947).
123. З. Л. Моргенштерн, *ДАН* 58, 783 (1947).
124. В. Л. Левшин, *ЖЭТФ* 17, 675 (1947).
125. В. Л. Левшин, И. В. Вейц, *ЖЭТФ* 29, 411 (1950).
126. Ф. Д. Клемент и Р. И. Гиндина, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 21, 748 (1957); *Труды Ин-та физ. и астр.* АН СССР, вып. 4.
127. К. В. Шалимова, *ДАН* 70, 813 (1950); 71, 651 (1950); *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 15, 678 (1951); с А. В. Белкиной, *ЖЭТФ* 21, 326 (1951).
128. В. Н. Коханенко, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 15, 685 (1951).
129. П. П. Феофилов, *La luminescence des corps cristallins anorganiques*, Paris, 1956, стр. 48.
130. Е. Ф. Гросс с сотр., *ДАН* 110, 763 (1956); *ЖТФ* 26, 697, 1369, 1622 (1956); *Оптика и спектроскопия* 2, 205 (1957).
131. В. М. Агранович, *Оптика и спектроскопия* 3, 29 (1957).
132. Б. М. Носенко, Н. В. Струхов и М. Д. Ягудаев, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 21, 701 (1957).
133. О. В. Лосев, *Телеграфия и телефония* 39, 397 (1923).
134. G. Destriaux et H. Ivey, *Proc. Jn. Radio*, 1911 (1955).
135. Е. Е. Букке, Л. А. Винокуров, В. Е. Орановский, З. А. Трапезникова и В. С. Трофимов, *Изв. АН СССР* 21, 716 (1957).
136. О. Н. Казанкин, Д. М. Пекерман и Л. Н. Петошина, там же, стр. 27.
137. И. Н. Орлов, там же, стр. 731.
138. В. Е. Орановский и С. В. Трофимов, *Оптика и спектроскопия* (в печати).
139. А. Н. Георгебиани и М. В. Фок, *Оптика и спектроскопия* (в печати).
140. А. А. Бундель и А. И. Русанова, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 13, 173 (1951).
141. Н. Ф. Жиров, *Люминофоры*, Оборонгиз, 1940.
142. М. А. Константинова, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 13, 667 (1951); 21, 673 (1957); Н. А. Горбачева, там же, стр. 682; Ю. С. Леонов, там же, стр. 686; Г. В. Максимова, там же, стр. 688.
143. А. В. Москвин, *Катодолуминесценция*, Гостехиздат, т. 1, 1948, т. 2, 1949.
144. В. В. Зелинский, Н. П. Енец, В. П. Колобков и Л. Г. Пиккулик, *Изв. АН СССР* 20, 507 (1956).
145. С. А. Фридман, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 9, 417 (1945).
146. М. А. Константинова, *Труды ФИАН* 1, 7 (1942); *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 13, 237 (1951); *Люминесцентный анализ*, Изд. АН СССР, 1948.
147. Х. Мамедов, *ДАН* (1954); *Изв. АН СССР* 29 (1956).
148. Е. М. Брумберг, З. М. Свердлов, Т. В. Тимофеева, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 13, 242 (1951).

149. В. Л. Левшин, Изв. АН СССР, сер. физ., 2, 185 (1937); 3, 239 (1938).
150. А. Н. Севченко, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 188 (1949).
151. З. М. Свердлов, Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 622 (1951).
152. Г. Д. Шереметьев, Оптика и спектроскопия 1, 181 (1956); 2, 99 (1957).
153. М. Н. Мейсель, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 230 (1949); 15, 788 (1951).
154. З. И. Клабукова, Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 670 (1957).
155. В. К. Матвеев и В. В. Патрикеев, Авторское свидетельство № 106325.
156. А. В. Карякин и В. А. Никитин, Изв. АН СССР 15, 767 (1951).
157. С. И. Вавилов, Вестник АН СССР 7/8, 59 (1941).
158. В. Антонов-Романовский, З. А. Трапезникова и др., Сборник докладов на сессии АН СССР по мирному использованию атомной энергии 1—5 июля 1955 г., стр. 343.
159. В. Л. Левшин, Е. И. Панасюк и Л. А. Пахомычева, Изв. АН СССР 21, 620 (1957).
160. С. И. Вавилов, Собр. соч., т. 2, 238 и 246, 1952.
161. P. Prinsgheim, Zs. Phys. 57, 739 (1929); J. of Phys. USSR 9, 68 (1945).
162. Б. И. Степанов, ДАН 99, 971 (1954); Изв. АН СССР 20, 493 (1956).
163. М. Н. Алленцев, В. В. Антонов-Романовский, Б. И. Степанов и М. Ф. Фок, ЖЭТФ 28, 253 (1955).
164. А. Н. Теренин, Zs. f. Phys. 31, 26 (1925); 37, 98 (1926); Фотохимия паров солей, ОНТИ, 1934.
165. А. Н. Севченко и К. А. Трофимов, ЖЭТФ 21, 2, 220 (1951); А. Н. Севченко, В. М. Вдовенко и Г. В. Ковалев, ЖЭТФ 21, 204 (1951).
166. А. Н. Севченко и Б. И. Степанов, ЖЭТФ 21, 212 (1951).
167. Э. В. Шпольский, А. В. Ильина и В. В. Базилевич, ДАН 62, 2, 227 (1948); АН СССР, сер. физ., 12, 579 (1948).
168. А. А. Ильина и Э. В. Шпольский, там же 15, 585 (1951).
169. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, там же 18, 673 (1954); 20, 471 (1956); ДАН 111, 1227 (1956).
170. Н. Д. Жевандров, В. Л. Левшин и З. К. Мозгова, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 49 (1949).
171. А. В. Карякин, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 565 (1951).
172. Л. В. Левшин, ЖЭТФ 28, 201, 213 (1955).
173. Я. И. Френкель, Phys. Zs. d. Sow. Union 2, 158 (1936).
174. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, 1951.
175. Б. С. Непорент, ЖФХ 13, 965 (1939); 21, 1111 (1947); 24, 1219 (1953).
176. А. А. Черепнев, ДАН 62, 767 (1948); 56, 807 (1947); с Т. С. Добролюбской, ДАН 42, 325 (1948).
177. И. И. Ангелов, Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 654 (1957). Материалы V совещания по люминесценции кристаллофосфоров, 338, Тарту, 1957.
178. Б. А. Божевольнов и В. В. Трусов, там же, стр. 655 и 347.
179. И. Г. Шафран, там же, стр. 660 и 363.
180. А. М. Гурвич, Т. Б. Гапон и М. С. Рабинович, там же, стр. 656 и 373.
181. А. А. Шишловский, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 351 (1945).
182. М. У. Белый, И. И. Кандиленко, А. А. Шишловский, Памяти С. И. Вавилова, сборник, 1951; Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 579 (1956).
183. С. И. Пекар, ЖЭТФ 22, 641 (1952).
184. Б. И. Степанов, ДАН 112, 839 (1957); Л. П. Казаченко, ДАН 112, 1020 (1957).
185. Th. Förster, Fluoreszenz d. Organischen Verbindungen, Göttingen, 1951.
186. М. Д. Галанин и З. А. Чижикова, ЖЭТФ 26, 624 (1954).
187. Т. П. Беликова, М. Д. Галанин и З. А. Чижикова, Изв. АН, сер. физ., 20, 384 (1956); Т. П. Беликова и М. Д. Галанин, Оптика и спектроскопия 1, 169 (1956).
188. Б. Я. Свешников, Труды ГОИ 12, 108 (1935).
189. С. И. Вавилов, Собр. соч., т. 2, 373, 1952.
190. Н. Д. Жевандров и В. П. Николаев, ДАН 113, 1025 (1957).
191. Ф. Д. Клемент, Изв. АН СССР 9, 411 (1945); А. Н. Теренин и Ф. Д. Клемент, Acta physicochimica USSR 1, 941 (1935).
192. И. В. Обреимов и А. Ф. Прихотько, Сборник памяти С. И. Вавилова, 191, 1952.
193. М. У. Белый и К. Ф. Губыменко, там же, 579, 1956.
194. В. Л. Левшин, Изв. АН ОМОН 6, 661 (1937).
195. Ф. А. Бутаева, В. И. Долгополов, В. А. Фабрикант, Изв. АН 9, 501 (1945).
196. С. С. Соломин, ДАН 31, 741 (1941).
197. М. Д. Галанин и Л. В. Левшин, ЖЭТФ 21, 121 (1951).

198. А. А. Шишловский, ЖЭТФ 7, 1252 (1937).
199. Ф. И. Половиков, ДАН 71, 453 (1950).
200. В. В. Антонов-Романовский и М. И. Эпштейн, ДАН 64, 483 (1949).
201. А. Н. Теренин, Изв. АН, сер. физ., 9, 305 (1945).
202. П. П. Феофилов, ДАН, 447 (1947).
203. Л. В. Левшин и А. П. Хованский, Оптика и спектроскопия 2, 747 (1957).
204. С. И. Вавилов, Zeits. f. Phys. 50, 52 (1928).
205. Б. Я. Свешников, Acta physicochim USSR 7, 785 (1937).
206. П. П. Феофилов и Б. Я. Свешников, ЖЭТФ 10, 1372 (1940).
207. С. И. Вавилов, ДАН 73, 1145 (1950).
208. М. Д. Галанин, Труды ФИАН 5, 339 (1950).
209. В. Л. Левшин и С. А. Фридман, ЖФХ 6, 1277 (1935).
210. Н. А. Борисевич и Б. С. Непорент, Оптика и спектроскопия 1, 536 (1956).
211. Л. А. Тумерман, Journ. of Phys. USSR 4, 151 (1941).
212. Л. А. Тумерман, ДАН 58, 1945 (1947).
213. Л. А. Спекторов, ДАН 65, 485 (1949).
214. А. Н. Севченко, ЖЭТФ 17, 1063 (1947).
215. А. Н. Севченко, ДАН 42, 349 (1944).
216. Т. М. Тарасова, ЖЭТФ 21, 189 (1951).
217. М. А. Кривоглаз и С. И. Пекар, Труды Ин-та физики АН УССР, вып. 4, 37 (1953).
218. В. А. Архангельская и П. П. Феофилов, Оптика и спектроскопия 2, 107 (1957).
219. Ф. Д. Климент, Оптика и спектроскопия 1, 57 (1956); с А. Ф. Малышевой и И. Л. Ильевой, Труды Ин-та физики и астрономии АН ЭССР.
220. Б. Я. Свешников, Acta physicochim USSR 3, 257 (1935); Изв. АН, сер. физ., 2, 341 (1945).
221. В. Л. Левшин и С. Н. Ржевкин, ДАН 16, 407 (1937).
222. Э. В. Шпольский и Г. Д. Шереметьев, ЖФХ 8, 640 (1936).
223. В. Н. Кондратьев, Acta physica polonica 5, 65 (1936); Sow. Phys. 4, 57, 1933; Zeits. f. Phys. 63, 322 (1936); Acta physicochim. USSR 2, 126 (1935); ЖФХ 2, 526 (1931).
224. Z. Vodo, Acta phys. Hungar. 3, 23 (1953).
225. С. И. Пекар, J. of Phys. USSR 10, 341, 347, 431 (1946).
226. И. А. Парфианович, Изв. АН, сер. физ., 13, 161 (1949); 15, 669 (1951); 21, 536, 569 (1957).
227. Л. А. Кузнецова, Б. Я. Свешников и В. И. Широков, Оптика и спектроскопия 2, 578 (1957).
228. А. А. Бундель, О состоянии активаторов в люминесцирующем сульфиде цинка, Автореферат хим. фак. МГУ, 1955.
229. Л. И. Аникина, Труды Физ. ин-та АН СССР 7, 5 (1956).
230. Н. С. Ржанова, ЖЭТФ 20, 205 (1950), Труды Физ. ин-та АН СССР 7, 49 (1956).
231. М. А. Константинова, Материалы V совещания по люминесценции кристаллофосфоров, 43, Тарту, 1957.
232. А. А. Бундель и А. И. Русанова, там же, стр. 30.
233. З. А. Трапезникова, там же, стр. 17.
234. А. А. Ильина, Журн. аналит. хим. 5, 90 (1950).
235. А. А. Ильина, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 771 (1951).
236. А. А. Ильина и В. В. Базилевич, там же 12, 527 (1948).
237. Ю. А. Владимиров и С. В. Конев, Биофизика, т. 2, 73 (1957).
238. В. В. Антонов-Романовский, J. of Phys. USSR 6, 120 (1942); 7, 153 (1943).
239. Т. С. Добролюбская, ДАН 85, 537 (1952).
240. М. Н. Мейсель, Вестн. АН, № 10, 3 (1953).
241. М. Н. Мейсель, Л. Ф. Ларионов и Т. М. Кондратьев, ДАН 76, 723 (1951).
242. И. А. Парфианович, Оптика и спектроскопия 2, 592 (1957).
243. Ф. И. Вергунас и Ф. Ф. Гаврилов, Труды Сиб. физ.-техн. ин-та, 177, 183, 196 (1947).
244. Н. А. Толстой, Б. Г. Коломиец, Э. И. Головкова и М. Я. Центр, ЖЭТФ 30, 575 (1956).
245. Е. К. Пуццейко, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 924 (1949).
246. А. Ф. Лубченко, Оптика и спектроскопия 2, 145 (1957).
247. Б. В. Рыжиков, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 533 (1956).
248. Н. Е. Лущик и Ч. Б. Лущик, Труды Ин-та физики и астрономии АН СССР, № 6, стр. 5 (1957).