

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**СОВЕЩАНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ****XI СОВЕЩАНИЕ ПО СПЕКТРОСКОПИИ**

Работы по спектроскопии атомов, молекул и кристаллов приобретают в Советском Союзе все большее развитие, что определяется как общетеоретическим значением этого раздела науки, так и плодотворностью применений спектральных методов в самых разнообразных областях народного хозяйства. Об этом лучше всего свидетельствует неуклонный рост количества и повышение уровня докладов, представляемых на регулярно проводимые совещания по спектроскопии и ее применениям, а также все возрастающее число участников этих совещаний.

X Совещание по спектроскопии (Львов, 1956 г.), на которое было представлено свыше 300 докладов и в работе которого приняло участие около 1500 делегатов, показало затруднительность полноценного обсуждения всех вопросов спектроскопии как теоретической, так и прикладной в рамках одной конференции. В связи с этим программа XI Совещания, созванного Комиссией по спектроскопии АН СССР в Москве со 2 по 10 декабря 1957 г., была ограничена вопросами физики атомных и молекулярных спектров и спектров твердого тела. Впервые на совещании по спектроскопии были широко представлены работы по люминесценции, что способствовало усилению связей между этими тесно соприкасающимися областями.

Несмотря на предусмотренное программой ограничение тематики, Совещание привлекло внимание широкого круга специалистов. В его работе участвовало до 600 делегатов из 36 городов Союза, а также 12 иностранных ученых из 8 стран (Великобритании, Германской Демократической Республики, Федеративной Республики Германии, Китая, Румынии, Соединенных Штатов Америки, Франции, Югославии).

Совещание открылось вступительным словом С. Л. Мандельштама и обзорным докладом С. Э. Фриша «Советская спектроскопия за 40 лет». Участники Совещания почтили память покойного академика Г. С. Ландсберга, бессменного председателя Комиссии по спектроскопии и организатора десяти предыдущих совещаний.

На 7 пленарных и 12 секционных заседаниях было прочитано более 125 докладов. Около 30 сообщений относилось к атомной спектроскопии, примерно 60 было посвящено исследованию молекулярных спектров, остальные — спектроскопии твердого тела.

I. АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Хотя общее количество исследований, представленных по этому разделу, было относительно невелико, все основные проблемы спектроскопии атомов нашли свое отражение в повестке Совещания. Теоретические и экспериментальные работы были посвящены рассмотрению четырех основных вопросов: 1) расчет энергетических уровней атомов и определение атомных констант, 2) взаимодействие ядра с электронной оболочкой, 3) спектроскопия газового разряда и 4) спектроскопические методы определения температуры.

Исследования, посвященные расчету атомных систем, уже давно ведутся в Советском Союзе академиком В. А. Фоком и его учениками, разработавшими основные методы решения подобных задач. Ныне успешно работают и другие группы, развивающие эту тематику. На данном совещании Ю. Н. Демковым была доложена работа по расчету энергии основного состояния атома гелия. Этой задачей, как известно, занимается ряд ученых в различных странах. Использование электронных счетных машин позволяет проводить расчеты в высоком приближении. С помощью электронной машины БЭСМ автором было получено вариационным методом в тридцатом приближении для нормального состояния атома гелия значение (в атомных единицах)

$E = -2,9037197$, которое является верхней границей для истинного нерелятивистского значения энергии. С использованием этих же функций было наилучшим образом оценено значение для нижней границы энергии $E = -2,9040$. Полученные результаты представляют интерес при оценке возможности сравнения с опытом радиационных поправок для двухэлектронных систем. М. Г. Веселов и И. Б. Берсукер рассмотрели в адиабатическом приближении вопрос о поляризующем действии внешних электронов на остов атома и обратном влиянии поляризации остова. Квантовое уравнение для внутренних электронов исследовалось при различных пространственных конфигурациях внешних электронов, а движение последних рассматривалось в усредненном поле поляризованного остатка. Метод был иллюстрирован расчетом атома лития и сравнением полученных волновых функций с функциями, рассчитанными по Хартри-Фоку, причем было отмечено улучшение значения $2s$ -функции вблизи ядра. Применение этого метода позволило И. Б. Берсукеру вычислить значение суммы сил осцилляторов для главной серии натрия. Полученное им значение $1,276$ хорошо согласуется с экспериментальным результатом $1,26$, между тем как в рамках обычной теории с одноэлектронным приближением существовавшее противоречие теории и эксперимента было необъяснимо.

В докладе группы литовских ученых (А. П. Юцис с сотрудниками) был рассмотрен способ многоконфигурационного приближения, основанный на модели двухэлектронных состояний. При этом N электронов атома разделяются на 2 части ($N = 2k + m$), k пар электронов описываются уточненными двухэлектронными волновыми функциями, а для остальных m электронов применяется одноэлектронная модель. Из этих функций строится антисимметричная волновая функция всего атома. В результате такого расчета удалось получить хорошее согласие с экспериментальными данными. В частности, объясняется так называемая аномалия в спектрах углерода и кислорода, заключающаяся в значительном расхождении теории и эксперимента при определении отношения $\frac{1S-1D}{1D-3P}$ для термов этих атомов. Л. А. Вайнштейном

было проведено вычисление волновых функций и сил осцилляторов на электронной машине с учетом обмена между оптическим электроном и электронной оболочкой атомного остатка. При этом было введено в рассмотрение дополнительное поле, создаваемое наведенным в атомном остатке дипольным моментом. Была обеспечена возможность получать волновые функции не только дискретного, но и непрерывного спектра и тем самым получать данные о сечении фотоионизации и других важных атомных константах.

Экспериментальным определением сил осцилляторов занимается группа учеников акад. Д. С. Рождественского. Эти работы представляют интерес для широкого круга физиков, так как наличие достоверных значений вероятностей переходов очень важно как для спектроскопистов, так и для астрофизиков. Участники совещания заслушали доклад Н. П. Пенкина, Ю. И. Островского и Л. Н. Шабанова об измерении сил осцилляторов в спектрах атомов с достраиваемой $3d$ -оболочкой. В докладе подытожены результаты измерений методом крюков относительных сил осцилляторов в спектрах атомов скандия, титана, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта и никеля. Авторы привели также результаты измерений абсолютных значений сил осцилляторов для резонансных линий хрома, марганца, меди, галлия и индия. Применяя метод полного поглощения и метод крюков, авторы получили абсолютные значения чисел f для резонансных линий магния, кальция, стронция и бария. А. М. Шуштин и В. С. Егоров доказали возможность применения метода крюков Рождественского для исследования быстропеременных процессов, например импульсного разряда. Ими создана установка, включающая в себя управляемый электронной схемой импульсный разряд в газе низкого давления, мощные вспышки которого, служащие источником света, синхронизованы с возбуждением прямоугольными импульсами исследуемого вещества в трубке, введенной в интерферометрическую установку. Были проведены наблюдения аномальной дисперсии в неоне, парах ртути и магния в различных фазах импульсного разряда. Использование этой методики позволяет решать ряд интересных физических задач и может получить различные применения.

Взаимодействие ядра с электронной оболочкой атома, приводящее к изотопическому сдвигу уровней и сверхтонкому расщеплению, обсуждалось в нескольких докладах. С интересом были прослушаны работы по изучению величины изотопического смещения спектральных линий циркония и церия. Эти исследования проводились на разделенных изотопах, спектры которых возбуждались в газоразрядных трубках с охлаждаемым полым катодом. Изотопическое смещение в спектре циркония очень мало, что привело к экспериментальным трудностям при проведении измерений. Ю. П. Доновин исследовал около 60 линий ZrI и $ZrII$ и показал, что смещение $\Delta\nu$ (90—92) примерно в 1,5—2 раза превышает величину смещения $\Delta\nu$ (92—94). Нарушение эквидистантности и знак смещения показывают, что в данном случае объемный эффект преобладает над массовым. Л. А. Коростылева измерила изотопическое смеще-

ние $\Delta\nu$ (140—142) на 102 линиях цезия, часть из которых еще неклассифицирована. По величине смещения оказалось возможным высказать предположения о вероятной электронной конфигурации некоторых термов. Величина изотопического смещения $\Delta\nu$ (138—140) была исследована для нескольких линий цезия и оказалась почти в 4 раза меньшей, чем $\Delta\nu$ (140—142). Эта аномалия может быть связана с резким изменением свойств ядра вблизи числа нейтронов $Z_n=82$. Н. Г. Морозова и Г. П. Старцев доложили об исследовании изотопического смещения на линиях урана, появляющихся при возбуждении спектра в низковольтном импульсном разряде большой жесткости. Сравнивая результаты своих измерений, проведенных на разделенных изотопах урана, с ранее опубликованными данными А. Р. Стриганова по смещениям в спектрах U I и U II, авторы считают, что эти линии могут быть отнесены к излучению U III и U IV. Измерения проводились на спектрографе с вогнутой дифракционной решеткой (600 штрихов/мм, радиус кривизны 5,2 м) во втором и третьем порядках. Установке решетки по схеме Пашена — Рунге было посвящено сообщение Г. П. Старцева и М. С. Фриш. Эта установка состоит из двух решеток (600 и 1200 штрихов/мм), четырех щелей и двух кассет по 3 метра, размещенных на Роуландовом круге. Обе решетки могут работать одновременно, освещаясь от одного источника света. Реальная разрешающая сила спектрографа достигает 150 000. Доклад Н. И. Калитевского, В. И. Шереля и М. П. Чайка был посвящен магнитному и квадрупольному взаимодействию ядра с электронной оболочкой. Авторы показали, что для уменьшения роли систематических ошибок при обработке результатов спектроскопических измерений сверхтонкой структуры спектров наряду с классическим методом Казимира целесообразно принять новый метод обработки, предложенный в 1955 г. Шварцем для определения моментов высших порядков из радиоспектроскопических измерений. В этой связи обсуждалась возможность определения октупольных моментов методом оптической спектроскопии и было показано, что точность оптических измерений для этих целей недостаточна. Н. Р. Батарчукова ознакомила участников совещания с современным состоянием вопроса о выборе спектральных линий для метрологических целей. Автором было проведено интерферометрическое исследование линий Rb^{206} , но было установлено, что они не имеют преимуществ по сравнению с ранее предложенными линиями Hg^{198} , Kr^{84} и Cd^{114} .

Значительное место в повестке Совещания было уделено вопросам спектроскопии газового разряда. Были представлены как экспериментальные исследования, так и теоретические расчеты атомных систем, которые могут быть сопоставлены с опытом. Применение электронных вычислительных машин позволило решить ряд задач, которые были недоступны без использования методов машинной математики. Г. Ф. Друкеров и В. И. Очкур произвели вычисление функций возбуждения для атома водорода при малых энергиях столкновения. При рассмотрении малых энергий невозможно решение задачи в общем виде, так как основную роль играют детали атомной структуры. В каждом отдельном случае нужно решать уравнение Шредингера, причем учет обмена обычно является существенным. Решение уравнений, описывающих возбуждение $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$, $4s$ и $4d$ уровней атома водорода для энергий столкновения от 13,5 до 65 эв, проводилось путем численного интегрирования. Было установлено, что абсолютные величины сечений получаются того же порядка, как и в теории Борна, но зависимость от энергии в ряде случаев существенно изменилась. Так, например, функции возбуждения s - и d -уровней имеют по два максимума. Г. Г. Долгов и Л. А. Вайнштейн занимались вычислением эффективных сечений возбуждения атомов электронным ударом вблизи порога возбуждения. Вычисления были проведены в приближении двух состояний с учетом сильной связи без обмена. Составленная программа для электронной счетной машины допускает расчет эффективных сечений для широкого класса различных атомов и переходов. Сравнение результатов таких расчетов с экспериментальными данными представляет несомненный интерес. Г. Г. Долгов провел измерение поляризации свечения и относительных сечений возбуждения линий гелия при электронном ударе. Измерения показали, что свечение не поляризовано вблизи порога возбуждения, а максимум поляризации находится примерно в 20 эв от порога, что противоречит расчетам по методу Борна. Автор считает, что учет сильной связи между возбуждающим и оптическим электронами позволит объяснить этот эффект.

Вопросу о возбуждении спектральных линий в области отрицательного свечения был посвящен доклад С. Э. Фриша и И. П. Богдановой. Отрицательное свечение газового разряда характеризуется значительным отклонением распределения электронов от равновесного. Наличие относительно большого числа быстрых электронов сказывается на спектроскопических свойствах отрицательного свечения, в частности, приводит к появлению ионных линий и линий атомов с высокими потенциалами возбуждения. Особое внимание авторы уделили рассмотрению разряда в полном катode. Относительно сильная заселенность высоких уровней атома неона при разряде в полном катode была подтверждена прямыми опытами путем измерения реабсорбции и относительных интенсивностей спектральных линий. Заселенность высоких уровней оказалась на порядок выше их заселенности в положительном столбе

при тех же плотностях разрядного тока. В. А. Фабрикант рассказал о проделанном им изящном опыте по наблюдению отрицательного поглощения света. Это явление широко используется в современной радиоспектроскопии (например, в молекулярных генераторах), но оптическими методами отрицательное испускание и поглощение света до сего времени не наблюдалось, если не считать дискуссионных работ Ладенбурга по отрицательной дисперсии.

Вопрос о движении ионов в положительном столбе газового разряда был подробно рассмотрен в докладе Ю. М. Кагана. Исходя из того, что основным процессом взаимодействия ионов с атомами является процесс резонансной переразрядки, и учитывая, что в положительном столбе кроме продольного имеется также и поперечное поле, приводящее к уходу ионов на стенки, Ю. М. Каган и В. И. Перель вывели основные формулы, дающие возможность вычислить функцию распределения ионов по скоростям и справедливые при произвольном давлении газа. Было установлено, что проекция скорости ионов на ось разряда меняется с давлением немонотонно и имеет максимум при некотором давлении. Для экспериментальной проверки полученных соотношений применялся спектроскопический метод, заключающийся в интерферометрическом определении смещения линий ионов при наблюдении вдоль оси трубки и в исследовании контуров линий ионов при наблюдении вдоль и поперек трубки. Измерения, проведенные в различных инертных газах, привели к качественному подтверждению развитой теории.

Вопросам уширения спектральных линий было посвящено 2 доклада. М. А. Мазинг и С. Л. Мандельштам исследовали уширение и сдвиг спектральных линий аргона в условиях высокоионизированной плазмы при искровом возбуждении спектра. Соотношение величин сдвига и уширения на некоторых линиях с квадратичным шарк-эффектом позволило авторам высказать ряд положений о механизме этого явления и подвергнуть ревизии классическую теорию. Дальнейшей задачей работы является сопоставление результатов развитой теории с данными более подробного экспериментального исследования. С большим интересом было прослушано сообщение В. И. Кагана об уширении спектральных линий в водородной плазме. Автор поставил перед собой задачу создать единую теорию, из которой вытекают бы как предельные случаи обе классические теории уширения спектральных линий вследствие столкновений, — теории Хольцмарка и теории Лоренца. Как известно, первая теория рассматривает взаимодействие данной частицы с большим количеством покоящихся частиц, а вторая (ударная теория) учитывает только парные столкновения движущихся частиц. В. И. Каган вычислял уширения и смещения спектральных линий, происходящие в результате взаимодействия многих частиц, учитывая их тепловое движение. В результате такого рассмотрения обе теории действительно получаются в качестве предельных случаев, причем уточняются поправки к теории Хольцмарка, а ударная теория получает существенное развитие.

Интересную работу доложил Лохте-Хольтгревен (ФРГ). Основываясь на известной астрофизической гипотезе о том, что непрерывный спектр излучения солнца обусловлен свечением континуума иона H^{-} , автор поставил перед собой задачу создать источник света, моделирующий такое свечение. Для этого было необходимо обеспечить такие условия разряда в водороде, при которых свечение континуума H^{-} будет наиболее интенсивным. Опыт показал, что такие условия можно осуществить при свечении водорода под действием распространяющейся в трубе ударной волны при большом исходном давлении и относительно малой температуре разряда. Контролируя параметры такого разряда, автор добился возникновения свечения, распределение энергии в котором было близко к распределению энергии в непрерывном спектре солнца. Острая дискуссия возникла по докладу Ритчля (ГДР), доложившего об исследовании созданного им источника света (разряд в парах ртути при пониженном давлении) для возбуждения спектра комбинационного рассеяния. При столкновении процессов, происходящих в этом источнике, автор широко пользуется представлениями о роли ударов второго рода. И. В. Дворикова рассказала о работе, представляющей интерес для обоснования методов эмиссионного спектрального анализа. Она проводила измерение полной интенсивности I спектральных линий хрома и при тех же условиях разряда исследовала абсолютную концентрацию N атомов хрома в плазме дуги постоянного тока. Концентрация атомов определялась из контура реабсорбированных линий хрома. Зная вероятности перехода для исследованных линий, оказалось возможным построить кривую роста ($\lg I$ в зависимости от $\lg(Nf)$) и установить, что при малых Nf это будет прямая линия (тангенс наклона равен 1), а при дальнейшем увеличении Nf кривая будет немонотонной.

Ряд представленных работ был посвящен рассмотрению различных методов определения температуры разряда. И. Н. Соболев от имени большого коллектива сотрудников доложил о спектроскопическом исследовании газа за фронтом ударной волны, предпринятом с целью разработки метода измерения температуры. Опыты ставились при скорости ударной волны 3—4 км/сек. Температура определялась по относительным интенсивностям линий лития и натрия, причем эти элементы вводились в ударную трубу в виде солей в твердой фазе. Был опробован ряд способов измерения,

но они не привели к надежным значениям температуры и успеха удалось достичь лишь при использовании разработанного авторами фотоэлектрического варианта метода обращения. Этот метод определения температуры может применяться при исследовании различных кратковременных процессов и позволяет проводить измерения с хорошей точностью. С интересом был прослушан доклад Бартельса (ФРГ). Основной целью работы было создание метода определения высоких температур разряда. Для этого автор составлял уравнение переноса для резко неоднородной среды. Сделав ряд предположений о ходе измерения концентрации частиц и ходе температуры по объему источника, автор предложил метод оценки температуры на оси разряда по картине самопоглощения спектральных линий. А. Л. Лабуда, Е. Г. Мартинков и И. Г. Некрашевич изучали распределение интенсивностей отдельных линий во времени в разных зонах разряда и обратили внимание на то, что измерение температуры по отношению интенсивностей линий с сильно отличающимися значениями энергии верхних уровней может привести к существенным ошибкам.

Два сообщения были посвящены измерению температуры разряда по молекулярным спектрам. М. З. Хохлов исследовал ротационную температуру гидроксила и азота в зависимости от условий их возбуждения в высокочастотном разряде. По данным автора при больших давлениях температура, определенная по ротационным спектрам гидроксила и азота, дает температуру нейтрального газа. Л. В. Лесков и Л. И. Васильева подробно рассмотрели вопрос о точности определения вероятностей перехода для некоторых ионов CN и C_2 , используемых для определения температур, и вывели широметрические формулы для определения температуры по этим полосам в интервале $2000-7000^\circ K$.

II. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Представленные на Совещание работы по молекулярной спектроскопии свидетельствуют о дальнейшем развитии этой области, связанном с широкими возможностями, которые открывают исследования спектров молекул для разрешения различных научных и технических проблем. Материалы этого раздела целесообразно, в соответствии с различиями задач, возможностей и методов исследований, подразделить по типам спектров: 1) электронные, 2) колебательные и 3) вращательные.

Полное обсуждение вопросов, относящихся к исследованиям электронных спектров молекул, способствовало значительное количество доложенных на Совещании работ по люминесценции. Совместные исследования спектров поглощения и люминесценции, интенсивностей, выхода и длительности свечения особенно существенны при изучении сложных органических молекул.

Теории электронных спектров были посвящены два доклада, связанные с применением модели свободного электрона (или «металлической»), отражающей большую подвижность π -электронных систем в молекулах с конъюгированными связями. Л. А. Боровинский при расчете спектра поглощения бензола учел одновременно периодический потенциал и взаимодействие π -электронов, предложив способ вычисления последнего. Согласно результатов расчета с экспериментальными данными достигается при учете конфигураций с большими энергиями. М. Н. Адамов, М. Г. Веселов и Т. К. Ребане доложили о расчетах электрических и магнитных свойств молекул на основе металлической модели. Получив для одномерной модели необходимые формулы, авторы рассчитали оптическую и статическую поляризуемость π -электронов для бензола и полиенов, причем сравнение с опытом показало, что при учете поляризуемости σ -электронов теория дает для π -электронов слишком высокие значения. Найдя также решение задачи о волновых функциях электрона в магнитном поле при разветвленных сопряженных связях, авторы вычислили диамагнитную анизотропию ряда циклических молекул в удовлетворительном согласии с опытом.

Б. И. Степанов и Л. П. Казаченко в работе о соответствии полос поглощения и люминесценции сложных молекул указали, что при условии теплового равновесия в исследуемой системе контур полосы люминесценции должен совпадать с контуром полосы теплового испускания. Отклонение от указанного соответствия может, по мнению авторов, иметь место при наличии невозбуждающего поглощения, а также в случае смесей разных веществ. Для спектров с зеркальной симметрией авторы предложили способ определения частоты электронного перехода по одному из спектров.

Следующие доклады относились к вопросу об интенсивностях в молекулярных спектрах. Б. С. Непорент и Н. Г. Бахшиев показали, что понятия об интеграле абсорбции и длительности возбужденного состояния применимы без оговорок только к сложным молекулам и что по отношению к ним растворитель может рассматриваться как внешняя среда, изменяющая эффективное поле световой волны, действующей на молекулу. Авторы показали, что при вычислении сил осцилляторов целесообразно вводить поправку по Кравцу — Фохту или по Онзагеру, которой

пренебрегают в большинстве современных работ. Собственные исследования спектров поглощения и испускания, выхода и длительности свечения нескольких веществ в парах и растворах подтвердили выводы авторов. М. Д. Галанин и З. А. Чижикова в своей работе изучали влияние окружающей среды на интенсивности спектров ряда органических веществ, в растворах — жидких и твердых — и в кристаллическом состоянии. Рассмотрев вывод соответствующих соотношений и способы учета внутреннего поля, авторы также пришли к выводу о необходимости введения соответствующих поправок. Было показано, что поправка по Кравцу — Фохту, пригодная для растворов, не описывает соотношений в кристаллах, в которых эффективное поле световой волны выражается более сложными зависимостями.

Связь оптических характеристик молекул с их строением была рассмотрена в докладе А. И. Никитиной, М. Д. Галанина, Г. С. Тер-Саркисяна и Б. М. Михайлова. Для большой группы замещенных полиенов в гептаном и бензоле авторы исследовали влияние сил осцилляторов, а также значения квантового выхода флуоресценции и установили связь этих величин с возможностью осуществления компланарной конфигурации исследованных молекул. В. В. Зелинский, В. П. Колобков и И. И. Резникова, изучая отношение значений выхода флуоресценции и фосфоресценции замороженных растворов, а также исследуя эффективности тушения флуоресценции, установили связь вероятностей перехода возбужденных молекул в метастабильное состояние с положением их спектров флуоресценции.

Наряду с хорошо поставленными широкими исследованиями спектров многоатомных молекул органических соединений работы по изучению простых молекул были представлены на Советании недостаточно. Тем большее внимание вызвал интересный доклад Л. В. Гурвича и И. В. Вейц, которые воспользовались спектроскопическим методом изучения равновесия в пламенах для определения энергий диссоциации двухатомных окислов элементов III группы. Для исследования соединений металлов с другими элементами авторы предложили воспользоваться пламенем $H_2 + Cl_2$, определив энергию диссоциации $NaCl$ и $LiCl$ в хорошем согласии с результатами, полученными другими методами. В. И. Дианов - Клоков исследовал спектр поглощения жидкого кислорода в интервале температур 77—153° К и показал, что изменения интенсивности поглощения связаны при этом в основном с изменениями плотности. Докладчиком было высказано предположение, что ответственным за магнитные и спектральные «аномалии» жидкого кислорода следует считать комплексы $(O_2)_2$ с отрицательным обменным взаимодействием.

В большой группе доложенных работ рассматривалось влияние межмолекулярных взаимодействий самого разнообразного характера — в газовой фазе, в жидкостях и в адсорбатах — на электронные спектры молекул. Различные виды конденстрационного тушения в растворах исследовали В. Л. Левшин и Е. Г. Баранова, которые, рассмотрев теорию явлений, подвергли анализу соотношение индукционной передачи энергии и физико-химических факторов тушения. На примере растворов родаминов была показана возможность разделения этих явлений путем всестороннего экспериментального исследования. В растворах разных родаминов исследовано образование смешанных комплексов и показана их малая стойкость по сравнению с однородными.

Б. Я. Свешников, В. И. Широков, Л. А. Кузнецова и П. И. Кудряшов доложили о кинетике тушения флуоресценции растворов посторонними веществами. Доказав прямыми флуорометрическими измерениями, что свечение потушенных растворов в соответствии с диффузионной теорией не экспоненциально, авторы вывели для этого случая формулы, связывающие выход и длительность свечения, а также выражение для поляризации свечения. Было показано согласие полученных результатов с данными опыта и отмечена необходимость их учета при классификации видов тушения флуоресценции.

Процессам, происходящим в газовой фазе, был посвящен доклад Б. С. Непрента, который сообщил о новых исследованиях действия легких газов на интенсивности электронных спектров поглощения паров соединений с конъюгированными связями. Анализ кинетики явления позволил дать количественные характеристики процессов столкновения и состояний молекул, достигаемых в результате столкновений. Особо была отмечена связь рассмотренных явлений с взаимодействиями ароматических молекул в газах на больших расстояниях, обнаруженными автором также и в независимых опытах с В. П. Клочковым. Тушение флуоресценции адсорбатов исследовали А. В. Карякин и А. В. Шабля, которые изучали влияние паров различных соединений (воды, этанола, бензола и пр.) на адсорбированные фталоидианы, хлорофилл $a+b$ и феофитин $a+b$. Тушение флуоресценции перенесенных пигментов кислородом показало, что эффективность тушащих столкновений для адсорбатов ниже, чем для растворов.

В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский и В. И. Шимулис доложили о спектроскопических исследованиях каталитических превращений на возбужденных в вакууме пленках металлов. Авторы изучили по электронным спектрам погло-

чения кинетику превращений аллизбензола в пропенилбензол и циклогексадиена в циклогексан и бензол. При этом были обнаружены некоторые различия в спектрах бензола, адсорбированного на палладиевой пленке из газовой фазы и бензола, образовавшегося в пленке в результате реакции. В. И. Данилов, В. Д. Гольцев и Н. А. Прилежаева сообщили о спектральных исследованиях внутри- и межмолекулярного взаимодействия для простых производных бензола. В работе была определена константа равновесия комплекса анилин-нитробензол. М. У. Белый и К. Ф. Гудыменко исследовали влияние различных анионов и катионов на люминесценцию солей олова и связь этих явлений с комплексообразованием, а также использованы изменения люминесценции для изучения фотохимических превращений. А. А. Калюбин доложил о спектрах испускания углеводородов и спиртов жирного ряда в безэлектродном разряде. Были исследованы зависимости интенсивностей в спектрах от давления паров и времени их пребывания в зоне разряда.

Доклад П. В. Обреимова и И. Я. Качкуровой был посвящен вопросу о рациональных способах представления электронных спектров молекул. Авторы описали также ряд приспособлений, облегчающих обработку спектрограмм и, в частности, устройства для изображения спектров, полученных с помощью призмных спектрометров в равномерной шкале частот.

Исследования колебательных спектров молекул составили, как и на предыдущих совещаниях, большую группу докладов. Доложенные работы — теоретические и экспериментальные — снова показали важность и плодотворность применения методов инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния для решения различных научных задач и в приложениях к самым разнообразным исследовательским и техническим проблемам. Среди докладов — группа теоретических исследований, в которых были поставлены и разрешены вопросы общего характера и сделаны специальные расчеты, затем обзорные работы и, наконец, большое количество оригинальных исследований, связанных с природой спектров, а также посвященных решению конкретных физических, физико-химических и химических задач.

Квантовомеханическая теория интенсивности линий комбинационного рассеяния была развита Н. И. Собельманом. В качестве нулевого приближения автор рассматривал равновесную конфигурацию ядер молекулы, которая возмущается взаимодействием электрона с излучением, а также смещением ядер из положения равновесия. Полученное выражение позволило оценить пределы применимости классической теории, а для простых молекул — дать оценку относительных интенсивностей линий комбинационного рассеяния.

Ряд докладов был посвящен расчетам колебательных спектров некоторых классов органических молекул. Эти работы, содержащие, кроме вычисления спектров отдельных молекул, также и некоторые обобщения, основываются на разработанных в СССР методах расчета колебаний молекул, причем некоторые из докладов демонстрируют плодотворность применения электронных счетных машин. М. М. Суцкин и И. Привел результаты экспериментального и теоретического исследования колебательных спектров в области валентных колебаний СН для нескольких углеводородов. Результаты вычисления частот с учетом динамических взаимодействий связей в группах CH_3 , CH_2 , СН согласуются с наблюдаемыми смещениями и расщеплениями в спектре. Некоторые линии интерпретированы при учете резонанса Ферми между валентными колебаниями и оборотами деформационных колебаний. Расчету резонансного взаимодействия полисимметричных валентного и деформационного колебаний группы СН для нормальных углеводородов был посвящен доклад М. М. Суцкого и В. Д. Богданова. Расчет колебательных спектров непредельных соединений был дан в докладе Л. М. Свердлова, М. Г. Борисова, Ю. В. Ключковского, Е. П. Крайнова, В. С. Кукиной и Н. В. Тарасовой. Авторы рассчитали частоты нормальных колебаний и постоянных потенциальной энергии для 39 молекул, установили ряд закономерностей, связанных с взаимными влияниями структурных элементов молекулы, и, в частности, рассмотрели случаи различного взаимного расположения двойных связей, а также различного расположения замещающих радикалов относительно двойной связи. Для галлоидзамещенных определено закономерное изменение силовых постоянных при переходе от брома к фтору. М. А. Ковнер, А. М. Богомолов и Б. И. Снегирев доложили об интенсивностях и характеристических частотах в колебательных спектрах замещенных бензолов. Основываясь на своих расчетах простейших производных бензола, авторы предложили общие соотношения для замещенных бензолов, пользуясь первым приближением валентно-оптической схемы. Авторы привели расчеты частот ряда замещенных алкилбензолов с числом заместителей от одного до пяти.

Ж. Леконт (Франция) сделал обстоятельный доклад о работах руководимого им отделения инфракрасной спектроскопии Физического института Сорбонны. Работы лаборатории, начатые еще в 1919 г., посвящены изучению строения молекул и исследованию химических реакций. Особое внимание уделяется спектрам воды и — в последнее время разным биологическим объектам. Лаборатория ведет активные теоретические исследования, разрабатывая одновременно и аналитические применения инфракрасной

спектроскопии. Кроме чисто спектроскопического направления, в работе лаборатории уделяется также внимание исследованиям дисперсии с помощью разнообразных методов.

Большой обобщающий доклад по существенному для инфракрасной спектроскопии вопросу об интенсивностях в инфракрасных спектрах сделал Г. Томпсон (Англия). Докладчик отметил важность исследований интенсивностей прежде всего для возможности единообразного представления спектров. Исследование интенсивностей существенно также для изучения структурных и полярных свойств молекул. На ряде примеров было показано, что в то время, как характеристические частоты свидетельствуют о наличии в молекуле тех или иных групп, интенсивности соответствующих полос весьма чувствительны к внутримолекулярным взаимодействиям и взаимным влияниям разного рода. В докладе были приведены примеры связи интенсивностей полос и реакционной способности молекул. Специальное внимание было уделено способам определения интенсивностей, учету аппаратных ошибок, формы спектральной кривой, влиянию растворителя и т. д. Доклад вызвал живое обсуждение.

Большая часть докладов по инфракрасным спектрам относилась к исследованию разнообразных межмолекулярных взаимодействий, связанных с комплексообразованием, переходом от газообразного состояния к жидкому, кристаллизацией, полимеризацией и т. д. А. Н. Теренин, В. П. Филимонов и Д. С. Быстров, изучавшие инфракрасные спектры молекулярных соединений с галогенидами металлов, установили существенные изменения частот колебаний в молекулах окиси азота, ацетонитрила и некоторых органических веществ при образовании их соединений с $AlBr_3$, $AlCl_3$, $SnCl_4$. Изменения частот определенных колебаний позволили авторам судить о месте присоединения галогенидов к изученным молекулам и о характере происходящих при этом взаимодействий. А. А. Бабушкин доложил о нескольких исследованиях, проведенных им совместно с группой сотрудников, по колебательным спектрам комплексов гидратов паравольфраматов с различным содержанием воды, в которых были найдены две формы связи молекул воды с анионом. В молекулярных соединениях трехфтористого бора с аммиаком была установлена сильная связь B — N ковалентного характера, а для соединений с этанолом, водой и пр. установлены ассоциации с помощью водородной связи разных типов.

Существенный интерес, как научный, так и практический, представляет исследование влияния на спектры изменения агрегатного состояния вещества или его растворения. М. О. Буланин и Н. Д. Орлова сообщили об исследовании изменений вращательно-колебательного спектра некоторых простых молекул при переходе от пара к раствору. Авторы обнаружили в инфракрасных спектрах растворов галоидоводородов побочные максимумы, свидетельствующие о сохранении в растворе почти свободного вращения этих молекул. В спектрах растворов воды также найдены максимумы, указывающие на существование свободного вращения или либрационного движения этой молекулы. Соотношению колебательных спектров паров и растворов был посвящен доклад И. В. Демиденковой и Л. О. Щербы об изменениях в инфракрасном спектре аммиака при переходе из газообразного в жидкое состояние. В результате исследования спектров NH_3 и ND_3 авторы установили некоторые различия в структуре инфракрасных полос и линий комбинационного рассеяния и рассмотрели влияние водородной связи на спектр жидкого аммиака. Частоты и интенсивности в колебательном спектре четыреххлористого углерода изучали М. П. Исица и В. Н. Малинко, которые обнаружили рост интегрального поглощения в составных полосах при понижении температуры, сравнили интенсивности и ширину полос для газообразного и жидкого CCl_4 , а также исследовали изотопические эффекты в спектрах. В докладе О. В. Фиалковской были рассмотрены результаты исследований инфракрасных спектров нафталина, антрацена и фенантрена в различных агрегатных состояниях (пары, растворы и кристаллы) и в широкой области температур (от температуры плавления до $40^\circ K$). При этом удалось проследить за появлением полос, связанных с комбинацией колебаний кристаллической решетки с молекулярными колебаниями. Влиянию растворителя на инфракрасные спектры было посвящено сообщение Г. Томпсона (Англия), который рассмотрел воздействия, испытываемые растворенной молекулой (водородная связь, дипольные взаимодействия, эффект «клетки»). На ряде примеров было продемонстрировано различное влияние одних и тех же растворителей на разные полосы в разных молекулах. Было обращено внимание на трудность корреляции между воздействием растворителей и их свойствами и указана важность широких систематических исследований вопроса. Е. П. Васенко, А. П. Чернявская и Н. В. Черная исследовали воздействие растворенных солей на спектры растворителей — формамида и воды.

М. Е. Мовсесян, М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе и К. В. Вацуро применили инфракрасные спектры поглощения для исследования кетоэнольной таутомерии, определив по температурной зависимости спектров теплоты превращения ряда веществ в жидком и газообразном состояниях.

Доклад Б. И. Степанова и Я. С. Хвачевской о спектроскопии отрицательных потоков лучистой энергии содержал рассмотрение случаев, в которых

температура приемника радиации выше, чем температура исследуемого объекта или «источника» радиации и т. д. Аналогичному вопросу было посвящено сообщение М. Л. Вейнгерова и А. А. Сивкова о развитии оптико-акустического метода газового анализа и применении отрицательного оптико-акустического явления для исследования инфракрасных спектров излучения ненагретых газов, при использовании охлаждаемых оптико-акустических приемников.

Внимание к докладу В. В. Налимова о системах документации инфракрасных спектров и его обсуждение показали еще раз важность разрешения этого вопроса для дальнейшего развития спектроскопических исследований и настоятельную необходимость обеспечения спектроскопистов соответствующими материалами.

Обращает на себя внимание значительное количество исследований по комбинационному рассеянию света, должных на Совещании. Развитие этих работ в значительной степени обязано многолетней плодотворной деятельности академика Г. С. Ландсберга. Наряду с общими вопросами, такими, как уже рассмотренная работа по теории интенсивностей линий комбинационного рассеяния или исследование температурной зависимости интенсивности, здесь были представлены работы по исследованию строения молекул, межмолекулярных взаимодействий, в особенности водородной связи, а также по изучению таких веществ, как стекла и полимеры, многие особенности спектров которых связаны с характером сил, определяющих их строение.

А. И. Соколовская и П. А. Бажулин, доложившие о температурной зависимости интенсивности и контура линий комбинационного рассеяния, привели результаты тщательных измерений для большого числа соединений, различных классов, подтвердившие несогласие опытных данных с теорией. Авторы показали различное поведение интенсивностей линий, принадлежащих разным колебаниям, а также различие в температурных зависимостях контуров поляризованных и неполяризованных линий. Доклад вызвал оживленную дискуссию, в которой была указана важность дальнейшего продолжения исследований температурных «аномалий». В нескольких докладах рассматривалась связь спектров со структурой молекул. П. П. Шорыгин и З. Ф. Ильичева исследовали влияние некомпланарности частей ароматических молекул на их свойства. В результате анализа спектров комбинационного рассеяния ряда ароматических нитросоединений было показано, что угол поворота нитрогруппы в ортозамещенных определяется не только вандер-Ваальсовыми радиусами замещающих групп, но и их зарядами. В работе В. Т. Алексаняна, Х. Е. Стерина, Л. А. Мельникова и А. Ф. Платэ были детально исследованы спектры комбинационного рассеяния ряда непредельных циклических углеводородов. Авторы установили спектральные признаки, определяющие местонахождение двойной связи — в кольце или вне его, а также ряд других особенностей спектров, связанных с положением двойной связи в молекуле. Спектры исследованных веществ были сопоставлены со спектрами других непредельных углеводородов. Колебательные спектры некоторых фосфорорганических соединений были изучены Р. Р. Шагидуллиным, которому путем сопоставления спектров комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения удалось сделать выбор между возможными структурами для различных соединений, а также предложить отнесение полос, связанных с наличием в молекулах атомов Р и N.

Исследование разнообразных спектроскопических проявлений водородной связи и ее влияния на свойства молекул было предметом целой группы работ. Необходимость формулирования основных черт водородной связи, отличающих ее от других типов межмолекулярных взаимодействий, была указана В. М. Чулановским, который обратил внимание на несколько различных признаков, определяемых прежде всего расположением протона внутри электронной оболочки соседнего атома, а также значительным уменьшением экранирования протона электронным облаком партнера при образовании водородной связи. В докладе Д. Хаджи (Югославия), посвященном инфракрасным спектрам карбоновых кислот в различных условиях ассоциации, была дана интерпретация ряда полос и, в частности, интерпретирована сложная структура валентной полосы CO ассоциированных молекул. Широко пользуясь замещением водорода на дейтерий, докладчик убедительно доказал предложенную им интерпретацию, в которой некоторые компоненты полосы CO рассматриваются как комбинационные полосы, усиленные вследствие резонанса Ферми с полосой δOH . Исследуя молекулы, содержащие две гидроксильные группы, В. И. Малышев и В. И. Мурзин показали, пользуясь инфракрасными спектрами поглощения, что в случаях, в которых это допускает структура молекул, в системе образуются кольца, образованные двойными гидроксильными связями между разными молекулами или образованием замыкания водородной связи внутри молекулы. С. А. Ухалин и М. З. Пронина нашли в спектрах комбинационного рассеяния смесей перекиси водорода с водой и диоксаном новые линии и установили по расщеплению линии 233 см^{-1} , что в растворах в диоксане, даже при небольших концентрациях, вследствие сильных водородных связей сохраняется ближний порядок взаимного расположения молекул перекиси водорода. По смещению отдельных полос было найдено, что наиболее

сильные взаимодействия диоксан — перекись водорода отвечают эквимолекулярной смеси. А. И. Стеханов, изучая при комнатной и пониженной температурах структуру полосы ОН в кристаллах, в которых имеется водородная связь, пришел к выводу, что дублетный характер полос обусловлен туннельным эффектом протона, а более сложная тонкая структура вызвана взаимодействием внутримолекулярных колебаний с трансляционными колебаниями молекул воды в решетке. Особое место в рассматриваемой группе докладов занимает работа А. И. Родионова, Д. Н. Шигорина, Т. В. Талалаевой и К. А. Кочеткова, которые, изучая колебательные спектры литий-органических соединений в парах, растворах и кристаллах, установили в ряде случаев наличие междумолекулярной литиевой связи, вызывающей расщепление и значительное смещение полос, отвечающих колебаниям С—Li. А. И. Мендок, М. Ф. Вукс и Д. С. Недзвецкий, измеряя распределение интенсивностей в линии релеевского рассеяния для широкой области температур, определили времена ориентационной релаксации молекул камфена и трициклена в квазижидких кристаллах и в расплавах. В результате был сделан вывод об одинаковости скорости ориентационной релаксации в обеих фазах. И. В. Обреимов и Е. Ф. Ямщикова доложили о своих дальнейших исследованиях по дисперсии органических жидкостей. Изучая влияние температуры, авторы установили, что кривые дисперсии испытывают при ее изменении параллельное смещение.

Стеклообразное состояние и высокополимерные соединения были исследованы в ряде работ, как теоретических, так и экспериментальных. В докладе М. В. Волкештейна рассматривались изменения спектральных и оптических характеристик низкомолекулярных жидкостей и полимеров при их переходе в стеклообразное состояние. Эти изменения определяются, с точки зрения теории автора, разрывом в значениях первых производных основных термодинамических величин. Докладчик рассмотрел наблюдаемые при стекловании изменения температурного хода оптической активности вещества, интенсивности свечения люминесцирующих пластмасс и молекулярного рассеяния света в стеклах. Особенности последнего явления объясняются замораживанием флуктуаций структурной энтропии, связанных с поступательными и вращательными степенями свободы.

Работа А. М. Прима была посвящена расчету колебательных спектров силикатов: цепочки пироксенов, послойного сочленения тетраэдров SiO_4 , β -кristобалита и β -кварца. Подробные численные расчеты частот валентных колебаний, выполненные при различных значениях квазиупругих постоянных, были сопоставлены со спектрами кристаллов и стекол. В результате была дана интерпретация спектров простейших силикатных стекол, основанная на определенных предположениях об их структуре. Я. С. Бобович и Т. П. Тулуб изучили с помощью спектров комбинационного рассеяния влияние различных химических элементов на строение 14 смешанных ортосиликатных стекол. Авторам удалось интерпретировать спектры и показать, что исследованные элементы (Be, Mg, Ca, Zn, Cd, V, Ti, Ge и др.), входя в структуру стекла, видоизменяют ее различным, достаточно определенным образом. Было показано согласие выводов, сделанных спектроскопически и на основании других методов исследования. В. В. Обухов-Денисов, Н. Н. Соболев и В. П. Черемисинов сообщили об исследованиях стеклообразных GeO_2 и P_2O_5 методом комбинационного рассеяния света. Подробно описанные в докладе спектры комбинационного рассеяния стекол отличаются от спектров кристаллических модификаций исследованных веществ. Изучение спектра комбинационного рассеяния жидкого V_2O_5 привело авторов к выводу, что структурная единица твердого борного ангидрида сохраняется и в жидкой фазе. К тому же выводу пришли Е. П. Маркин, Н. Н. Соболев в докладе об инфракрасном спектре отражения борного ангидрида при высоких температурах, в котором приведены подробные данные о спектре жидкого V_2O_5 .

В. Н. Никитин, Б. З. Волчек и О. Б. Птицын, исследуя инфракрасные спектры ряда полимеров, показали, что в соответствии с представлениями теории содержания поворотных изомеров в полимерной цепочке может варьировать не только вследствие изменения температуры, но и при растяжении. Исследуя изменения спектров при растяжении, авторы предложили теорию зависимости инфракрасных спектров полимеров от растяжения, учитывающую разность энергии поворотных изомеров. И. И. Новак доложил об изучении межмолекулярного взаимодействия в полиэтилене с помощью инфракрасных спектров поглощения. Исследуя спектры полиэтилена и углеводорода дигетила $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$, решетка которого подобна решетке полиэтилена, автор по дублетной структуре спектра сделал вывод, что элементарная ячейка кристаллического полиэтилена содержит две молекулы. Зависимость дублетного расщепления от температуры образцов и от их растяжения позволила сделать предположения о взаимодействиях в кристалле.

Интересный доклад об измерениях вращательных спектров молекул оптическими методами сделали Н. Г. Ярославский и А. Е. Станевич, которые исследовали инфракрасные спектры паров воды в области $50\text{--}1500\ \mu$ с помощью построенного ими вакуумного спектрометра с дифракционными решетками, обеспе-

чивающего разрешение до $0,2 \text{ см}^{-1}$. В результате исследования было обнаружено 94 вращательных линии молекулы H_2O , из них 30 — впервые. Дана интерпретация всех наблюдаемых переходов и показано хорошее согласие измеренных частот с вычисленными на основании данных Бенедикта и др., полученных при исследовании спектра паров воды в близкой инфракрасной области.

Живой интерес аудитории вызвали доклады по радиоспектроскопии и молекул, продемонстрировавшие прогресс в этой области, достигнутый со времени X Сессии. В докладе А. В. Мельникова, А. А. Морозова и Ф. И. Скрипова были рассмотрены применения метода, основанного на неадиабатическом выключении сильного вспомогательного магнитного поля и измерениях в весьма однородном магнитном поле Земли, к исследованиям по радиоспектроскопии, требующим большого разрешения. Авторы исследовали, во-первых, тонкую структуру протонного резонанса в молекуле $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, обусловленную воздействием ядра фосфора на атом водорода посредством связи их электронных оболочек через два или три промежуточных атома. Вторым примером было определение химического сдвига сигнала F^{19} в CFCl_3 по сравнению с $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$, требующее разрешения порядка $0,15 \text{ гц}$. Структура молекулы HDSe по ее вращательному микроволновому спектру была исследована В. Г. Веселаго с помощью спектроскопа с электрической модуляцией. В области $8000-43\,000 \text{ Мгц}$ автор нашел 9 переходов. Вращательные постоянные молекулы и постоянные центробежного возмущения были вычислены с помощью электронной счетной машины БЭСМ. На основании результатов работы определен угол $\text{H}-\text{Se}-\text{D}$, а также расстояния $\text{H}-\text{Se}$ и $\text{D}-\text{Se}$, различие между которыми приписано влиянию нулевых колебаний. П. А. Мухтаров определил вращательные постоянные молекулы $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{Cl}^{35}$ и ее конфигурацию путем сопоставления рассчитанных им частот и интенсивностей вращательных линий для разных конфигураций молекулы с результатами собственных измерений более чем 400 линий в области $10\,000-30\,000 \text{ Мгц}$. Ряд линий был идентифицирован, и для многих обнаружено центробежное возмущение. Сверхвысокочастотный спектр и структура молекулы $\text{CH}_3\text{GeCl}^{37}$ были изучены Н. А. Ирисовой, определившей в области $10\,000-35\,000 \text{ Мгц}$ 6 линий этой молекулы и некоторые линии изотопных молекул, содержащих Cl^{37} при его естественной концентрации. На основании полученных данных была вычислена вращательная постоянная и определена структура молекулы. Сходная молекула CH_3GeH_3 исследовалась А. И. Барчуковым и А. М. Прохоровым, которые изучали ее спектр в области $33\,000-35\,000 \text{ Мгц}$, связанный с переходом 1—2 крутильных колебаний молекулы по связи $\text{C}-\text{Ge}$. Пользуясь полученными данными, авторы определили расстояние $\text{C}-\text{Ge}$, дипольный момент молекулы, а также частоту крутильных колебаний и высоту потенциального барьера в предположении его косинусоидальной формы.

III. СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Значительное место в программе Сессии занимали вопросы спектроскопии кристаллов. Существенное увеличение числа работ по применению спектральных методов к изучению твердого тела несомненно определяется все возрастающим значением кристаллов, в особенности полупроводниковых материалов, в современной науке и технике. Доклады этого раздела группировались вокруг следующих основных проблем: 1. Спектроскопия молекулярных кристаллов. 2. Проблема спектроскопического обнаружения экситона. 3. Спектроскопия ионных кристаллов, содержащих активирующие центры и 4. Спектроскопия центров окраски в ионных кристаллах.

Спектроскопия молекулярных кристаллов была посвящен ряд докладов, сделанных группой киевских физиков, возглавляемой А. Ф. Прихотько. В докладе А. Ф. Прихотько, прочитанном на открытии Сессии, был дан общий обзор этих работ, касающихся поглощения и люминесценции кристаллов органических соединений, а также влияния структурных факторов и внешних воздействий на электронные спектры этих кристаллов.

В одном из докладов этого цикла, сделанном от имени группы авторов В. С. Мединцевым, были описаны методы и аппаратура для низкотемпературных оптических и спектральных исследований кристаллов. В работе А. Ф. Прихотько, Н. Я. Фуголь и С. З. Шульги люминесценция кристаллов антрацена исследовалась в поляризованном свете при 20° К . Авторы обнаружили значительную изменчивость спектров люминесценции различных образцов, что привело их к заключению, что люминесценция кристаллического антрацена происходит с нескольких локальных уровней, возникающих вблизи нарушений идеальности кристаллической решетки. Влияние деформации на электронные спектры кристаллов рассматривалось специально в докладе, прочитанном В. П. Броуде от имени коллектива авторов. В этой работе исследовалось влияние плоского растяжения и сжатия на положение и ширину полос спектров поглощения кристаллов бензола, нафталина, антрацена, а также сернистого кадмия при 20° К .

Большой интерес вызвал доклад группы сотрудников Института физики АН УССР и Физико-химического института им. Карпова (В. Л. Броуде, Е. А. Израйлевич, А. Л. Либерман, М. И. Оноприенко, О. С. Пахомова, А. Ф. Прихотько, А. И. Шатенштейн), посвященный изучению электронных спектров ароматических углеводородов и их дейтерированных при 20° К. Авторами были синтезированы и исследованы полностью дейтерированные бензол, толуол, *m*-ксилол, мезитилен, дуrol, гексаметилбензол, нафталин, фенантрен и дифенил. Установив значительное изменение положения электронных уровней кристаллов и значений колебательных частот при дейтерировании ароматических углеводов, авторы показали, что сопоставление спектров обычных и дейтерированных углеводородов позволяет сделать общие выводы об изменениях энергетических состояний как молекулы, так и кристалла. В работе М. С. Бродина и М. С. Соскина была исследована аномальная дисперсия в кристаллах бензантрацена.

Доклад Э. В. Польского был посвящен изложению новых результатов, полученных при исследовании спектров ароматических углеводородов в замороженных растворах. Данные о спектрах люминесценции, полученные докладчиком и его сотрудниками ранее, были дополнены интересными данными о спектрах поглощения. В спектрах поглощения 3,4-бензапирена удалось обнаружить водородоподобную серию из 10 линий, с большой точностью следующую закону

$$\nu = 25\,841 - \frac{4128}{n^2},$$

$$n = 2, 3, 4 \dots$$

В спектре поглощения пирена наблюдаются лишь 3 линии водородоподобной серии. Анализ спектров замороженных растворов позволяет, как показал докладчик, выделить эффекты, обусловленные свойствами молекул, от эффектов, обусловленных кристаллическим полем растворителя.

Теории спектров молекулярных кристаллов был посвящен доклад А. Ф. Лубченко и Э. И. Рашба, рассмотревших методами теории групп экситонные состояния кристалла, содержащего различающиеся молекулы в элементарной ячейке. Доклад А. Н. Файдыша был посвящен сопоставлению выводов развитой автором теории диффузионного движения экситонов, передающих энергию электронного возбуждения в молекулярных кристаллах, содержащих примесные молекулы, с экспериментальными данными. Это сопоставление показало, что все основные наблюдаемые на опыте зависимости (зависимость выходов люминесценции примеси и основного вещества от концентрации, зависимость выхода от коэффициента поглощения кристалла, от толщины кристалла и др.) хорошо описываются теорией. На Совещание был представлен также доклад Н. Д. Жевандрова «Исследование роли локализованных и свободных экситонов в люминесценции молекулярных кристаллов поляризационным методом». В этой работе автор показал, что изучение простейшего распределения поляризации люминесценции позволяет разделить общее свечение кристаллов на «молекулярное» свечение (локализованные экситоны) и на специфическое кристаллическое свечение (свободные экситоны), отличающиеся по состоянию поляризации.

К работам по исследованию молекулярных кристаллов можно отнести и работу А. Ф. Яценко, исследовавшего инфракрасные спектры поглощения кристаллов титаната бария и других сегнетоэлектрических кристаллов типа перовскита. Параллельно со спектральными исследовались фотоэлектрические свойства этих кристаллов.

Оживленная дискуссия развернулась вокруг проблемы спектроскопического обнаружения экситона в полупроводниковых кристаллах. Как известно, наблюдаемые при низких температурах узкие линии поглощения и излучения вблизи края основного поглощения некоторых соединений связываются рядом авторов с возбуждением и разрушением экситонных состояний кристаллов. Эта точка зрения развивалась в доложенных на совещании работах Е. Ф. Гросса и его сотрудников. В работах Е. Ф. Гросса, Б. С. Разбиринна, В. В. Соболева и М. А. Якобсон исследовалась структура спектров поглощения и излучения сернистого и селенистого кадмия. Анализ этой структуры у ряда образцов заставил авторов признать, что лишь часть наблюдаемых линий и полос может быть приписана экситону; ряд линий значительно правдоподобнее связывать с посторонними примесями и деформациями кристаллов.

Анализу структуры спектров низкотемпературной люминесценции кристаллов сернистого кадмия был посвящен также большой доклад супругов Э. и М. Грийо (Франция). Исследовав спектры кристаллов, полученных различными способами (осаждением, возгонкой, при реакции в твердой фазе и т. д.), авторы пришли к заключению, что зеленую полосу люминесценции, обладающую колебательной структурой, следует связывать со сверхстехиометрическим избытком кадмия или серы. Голубую люминесценцию, линейчатый спектр которой можно представить в виде водородо-

подобной серии, авторы трактуют как излучение, сопровождающее исчезновение экситонного состояния.

Отжидвление узких полос в низкотемпературных спектрах поглощения и люминесценции кристаллов сернистого кадмия со спектром экситона подверглось резкой критике в докладе В. Л. Б р о у д е, В. В. Е р е м е н к о и Э. И. Р а ш б а. Проанализировав спектры многочисленных образцов, авторы пришли к выводу, что наблюдаемые полосы связаны с электронными переходами вблизи пространственно разделенных дефектов. В спектрах удается выделить ряд серий полос, что позволяет утверждать, что люминесценция кристаллов сернистого кадмия связана, по крайней мере, с шестью типами центров свечения: два из них обуславливают зеленую люминесценцию, четыре — голубую.

В докладе И. С. Г о р б а н я на основе исследования температурной зависимости «экситонных» спектров поглощения была предложена схема энергетических уровней закиси меди. Докладчик отметил, что температурная область аномального поведения спектров этого соединения соответствует области аномального изменения длительности возбужденного состояния, обнаруженной Н. А. Толстым.

Об интересных результатах, полученных, при исследовании явления Зеемана в кристаллах закиси меди, сообщил Б. П. З а х а р ч е н я. Установленный автором характер магнитного расщепления спектральных линий согласуется с представлениями об экситонной природе этих линий.

Условия существования и спектроскопического проявления экситона в полупроводниках рассматривались теоретически в докладе И. З. Ф и ш е р а, показавшего, что по мере роста проводимости кристалла происходит последовательное исчезновение сначала высоких возбужденных состояний, а затем и всех остальных, что накладывает сильные ограничения на возможность оптического обнаружения экситона.

С большим интересом был прослушан доклад С. И. П е к а р а, развившего теорию распространения электромагнитных волн в среде, в которой могут возникать экситоны. Докладчик показал, что в такой среде связь между поляризацией и электрическим полем должна выражаться линейным дифференциальным уравнением второго порядка по координатам и времени. При решении соответствующих уравнений Максвелла появляются новые аномальные решения. В результате можно ожидать появления в кристаллах с экситонными состояниями не двух волн с различной поляризацией, как обычно, а трех или четырех, в зависимости от симметрии кристалла. Докладчик рассмотрел условия экспериментального обнаружения предсказанных эффектов. Автором была показана также возможность существования поверхностных экситонных состояний, в которых возбуждение распространяется вдоль поверхности кристалла.

Вопросам распространения электромагнитных волн в кристаллах был посвящен также доклад В. С. М а ш к е в и ч а, показавшего, что, применяя метод квазинормальных координат, можно установить качественное соответствие между двумя методами рассмотрения: методом, в котором рассматриваются вынужденные колебания ионов (атомов) под действием поля волны, и методом, исходящим из представления о том, что носителями электромагнитных волн в кристаллической решетке являются собственные колебания последней, причем существенную роль играет учет запаздывания электромагнитного взаимодействия между диполями (ионными, атомными) решетки. Метод квазинормальных координат был обобщен автором на случай ионного кристалла с кубической решеткой.

Интересные работы по теории коллективных колебаний электронов в кристаллах были доложены Е. Л. Ф е й н б е р г о м и И. И. С о б е л ь м а н о м. Авторы рассмотрели систематику уровней таких колебаний и установили возможность существования как оптически активных колебаний, т. е. колебаний способных поглощать и излучать свет, так и оптически неактивных. Косвенное взаимодействие со светом, возможное для обоих типов колебаний, приводит к ряду оптических эффектов. Авторы поставили вопрос об экспериментальном исследовании этих эффектов. В работе Ю. Е. П е р л и н а было теоретически рассмотрено рассеяние света в кристаллах, содержащих примесные центры, при низких температурах.

Ряд докладов, прочитанных на Совещании, был посвящен исследованиям кристаллов, содержащих посторонние активирующие примеси.

В докладе М. И. П е т р а ш е н ь и Т. Л. Г у т м а н было рассмотрено деформирующее влияние поля кристалла на одноэлектронные функции основного и первого возбужденного состояний иона Tl^+ , входящего в качестве активатора в кристаллофосфоры. Полученные функции были использованы для оценки вероятностей электронных переходов $^1S \rightarrow ^1P$ и $^1S \rightarrow ^3P$.

Доклад Ч. Б. Л у ш и к а и Н. Е. Л у ц и к был посвящен спектроскопии центров люминесценции в щелочно-галогидных кристаллах, активированных «ртуть-подобными» ионами. Авторами было показано, что существует соответствие между электронными переходами $^1S_0 \rightarrow ^1P_{0,1,2}$ и $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ в свободных ионах Ga^+ , Ge^{++} , In^+ , Sn^{++} , Tl^+ , Pb^{++} и электронно-колебательными переходами в соответствующих кристаллофосфорах. В работе рассмотрено влияние внутрискристаллического поля на положение и рас-

щепление энергетических уравнений, а также вероятности переходов примесных центров, и в рамках метода потенциальных кривых проведено обобщение соотношений С. И. Пекара на случай неравных частот колебаний в различных электронных состояниях. Спектрам щелочно-галогидных кристаллов, содержащих примесные ионы с изоэлектронными оболочками, был посвящен также доклад М. Л. Каца. Автор исследовал спектры поглощения, излучения и возбуждения монокристаллов КВг, активированных In^+ и Sn^{++} , и показал, что ожидаемое сходство в свойствах этих кристаллофосфоров действительно наблюдается.

П. П. Феофилов доложил о проделанной им совместно с В. А. Архангельской работе по исследованию явления Зеемана в активированных кубических кристаллах. Специфика явления определяется скрытой анизотропией кубических кристаллов, содержащих активаторные центры, ориентированные вдоль осей симметрии кристалла. В работе были рассчитаны ожидаемые картины расщепления для различных случаев ориентации центров. Анализ картин позволяет однозначно устанавливать характер ориентации центров и мультипольность элементарных осцилляторов, определяющих поглощение или излучение отдельных спектральных линий. Экспериментальное исследование, проведенное авторами с искусственными кристаллами флюорита, активированными редкими землями, показало, что ионы последних ориентируются вдоль осей симметрии 3-го порядка.

Явление Зеемана в кристаллах соединений редкоземельных элементов рассматривалось также в большом докладе Г. Дике (США), сделавшего обзор работ по спектрам поглощения и флуоресценции и магнитным свойствам редких земель, выполненных автором и его сотрудниками в Университете Джона Гопкинса (Балтимора). В этих работах были тщательно проанализированы зависимости картин зеемановского расщепления от взаимной ориентации исследуемых анизотропных кристаллов хлоридов (и других солей) редких земель, магнитного поля и направления наблюдения, что позволило интерпретировать ряд деталей структуры спектров, характеризующих элементы с достраивающимися $4f$ -оболочками.

Актуальные вопросы спектроскопии элементов второй группы редких земель с достраивающейся $5f$ -оболочкой также фигурировали на Советании. В работе В. Т. Александяна были исследованы низкотемпературные спектры поглощения 17 соединений четырехвалентного урана. На основании анализа тонкой структуры групп полос поглощения, связываемых с запрещенными переходами в пределах электронной оболочки иона урана, автор сделал ряд выводов о строении исследованных соединений. А. П. Севченко выступил на Советании с обзором работ по спектрам, поляризации и выходу люминесценции различных ураниловых соединений. Наряду со своими прежними результатами автор сообщил данные, полученные за последнее время при изучении спектров комплексных соединений ураниловых солей с органическими молекулами.

Несколько докладов было посвящено исследованию спектров электронных центров окраски в ионных кристаллах.

В работе И. В. Абаренкова был произведен квантовомеханический расчет некоторых свойств F -центров. Были определены положение максимума F -полосы и силы осцилляторов соответствующего электронного перехода, а также исследовано влияние всестороннего сжатия кристалла на F -полосу. В. М. Буймистров доложил о развитом им математическом методе, позволяющем решить приближенно задачу о взаимодействии локального электронного центра с колебаниями решетки при произвольной силе связи. Метод был применен для определения энергии основного и возбужденных состояний F -центра и основного состояния F' -центра, а также для вычисления коэффициента поглощения света F -центрами.

Экспериментальному исследованию свойств F -центров в процессе их коллоидальной коагуляции был посвящен доклад А. А. Шаталова. Применяя наряду с другими методами методы парамагнитного резонанса и анизотропного фотохимического превращения центров, автор показал, что простейшей фотохимической реакцией в окрашенных ионных кристаллах следует считать образование двойного (F_2) центра из двух F -центров. F_2 -центры, с которыми можно отождествить изучающиеся автором ранее X -центры, являются начальной стадией коллоидальной коагуляции.

С интересом был прослушан доклад В. К. Прокофьева и И. А. Шошина, в котором был дан обзор конструкций новых спектральных приборов и приспособлений, выпущенных и подготовленных к выпуску промышленностью. Докладчики сообщили о ряде разнообразных приборов — фотографических и фотоэлектрических, многие из которых оригинальны, характеризуются высокими качествами и существенно расширяют возможности спектроскопических исследований. Живое внимание аудитории и многочисленные заданные вопросы продемонстрировали актуальность доклада и недостаточное удовлетворение быстро возрастающих потребностей спектроскопической науки и практики спектральной аппаратурой, приспособлениями и обслуживанием.

XI Советание продемонстрировало дальнейшее существенное развитие и повышение уровня спектроскопических исследований, ведущихся в Советском Союзе. Сове-

щение показало заметное усиление спектроскопической теории, выразившееся в относительно большом количестве и более широкой постановке теоретических работ, в более глубоком обосновании и интерпретации экспериментальных исследований и, что самое главное, в заметном улучшении творческих связей между теоретиками и экспериментаторами. Собрание показало дальнейшее развитие исследований по инфракрасной спектроскопии, некоторое расширение фронта работ по радиоспектроскопии. Особо следует отметить увеличение количества актуальных работ по спектроскопии твердого тела. По-прежнему хорошо были представлены спектроскопические исследования газового разряда, а также работы по комбинационному рассеянию. Улучшилась, хотя и не всегда достаточно, техника спектроскопических исследований, в частности, шире используются фотоэлектрические методы.

Несмотря на то, что принцип ограничения тематики, о котором мы упоминали в начале статьи, не удалось полностью выдержать, и повестка XI Собрания была также перегружена, следует констатировать целесообразность ограничения программы определенным кругом вопросов. Это позволило более полно обсудить основные научные проблемы. Работа Собрания протекала в обстановке активного обсуждения докладываемых работ. Участие в работе Собрания ряда крупных иностранных ученых способствовало более широкому обмену мнениями и установлению научных контактов.

Н. Калитеевский, Б. Цепорент, П. Теофилов