

ЛИНЕЙНЫЕ СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Э. В. Шпольский

1. Характерной чертой электронных спектров многоатомных органических молекул является их сильная размытость. Давно известно, например, что спектры флуоресценции органических красителей, как правило, состоят из одной широкой полосы стандартной формы, простирающейся на весь или почти весь видимый спектр. Так называемые «структурные» спектры, наблюдаемые в растворах (спиртовых, в смесях углеводородов и т. п.) и в парах преимущественно в случае ароматических углеводородов с конденсированными бензольными кольцами, состоят обычно из трех-четырёх полос шириной в несколько сотен обратных сантиметров каждая. Некоторое улучшение без существенного изменения характера спектра достигается при замораживании растворов. При этом оказалось, что в обычно применяемых растворителях, в частности в специальных смесях, дающих при замерзании прозрачное стекло, полосы становятся резче, но ширина их все же остается порядка 200 см^{-1} .

До недавнего времени эту размытость удавалось преодолеть лишь в очень ограниченном числе случаев простейших ароматических углеводородов (бензол, нафталин и некоторые их производные) в кристаллическом состоянии при низких температурах. Мы имеем в виду известные работы школы Обреимова—Прихотько (см. обзор А. Ф. Прихотько¹, где дана полная библиография), а в последнее время—также и работы П. Пестейля во Франции² и Мак-Клюра с сотрудниками в США (см. обзор Мак-Клюра³).

Несколько лет назад автор настоящей статьи в работе, совместной с А. А. Ильиной и Л. А. Климовой⁴, показал, что если в качестве растворителей применить нейтральные, легко кристаллизующиеся нормальные парафины (пентан, гексан, гептан и т. д.), то можно выбрать для данного вещества такие растворители из числа этих нормальных парафинов, что в получающихся при замораживании мелкокристаллических (снегообразных) твердых растворах спектры люминесценции и, как выяснилось впоследствии, также и спектры поглощения приобретают замечательные свойства. А именно, в этих условиях относительно широкие полосы «структурного» спектра расщепляются в ряд линий, ширина которых в благоприятных случаях не превосходит $2\text{—}3 \text{ см}^{-1}$, а в неблагоприятных—доходит до 10 см^{-1} ; при этом возникают закономерно связанные группы линий (мультиплеты), обнаруживается интересная зависимость от растворителя и т. д.

За семь лет, прошедших со времени опубликования нашего первого сообщения, число примеров подобного рода квазилинейных спектров значительно увеличилось, и в настоящее время известно уже около 30 веществ, для которых могут быть найдены условия обнаружения их

квазилинейных спектров. При этом, наряду с многоядерными конденсированными углеводородами, к числу таких веществ принадлежат ароматические альдегиды и кетоны, антрахинон и некоторые его производные, красители (тиоиндиго⁴⁸). В самое последнее время удалось найти условия (Ф. Литвин и Р. И. Персонов) для получения квазилинейного спектра такого сложного соединения, как фталлоцианин и его магний-производного — вещества, содержащего в молекуле около 60 атомов, имеющего молекулярный вес более 500 и являющегося по своей структуре аналогом важнейших в биологическом отношении веществ — порфиринов. Несомненно, что если будут поставлены сколько-нибудь систематические поиски, то будут обнаружены большие классы органических веществ, дающих подобного рода спектры.

Отметим, что найденные нами факты получили полное подтверждение в ряде лабораторий в СССР и за рубежом^{23–28}. Наконец, благоприятные особенности квазилинейных спектров в настоящее время используются в различных направлениях, а именно: появление или, наоборот, исчезновение тонкой структуры спектра используется как очень чувствительный индикатор внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий (Д. Н. Шигорин с сотрудниками^{47–48}), малая ширина линий, воспроизводимость и полная аддитивность квазилинейных спектров позволяют использовать их для качественных химических анализов, отличающихся, наряду с высокой чувствительностью, полной достоверностью и возможностью отождествления индивидуальных соединений с высокой степенью селективности (канцерогенные вещества, тяжелая ароматика в нефтях и битумах).

2. Все опубликованные до сих пор работы выполнялись при 77,3° К. Представляло большой интерес спуститься еще ниже по шкале температур и исследовать те же спектры при водородных и гелиевых температурах. Благодаря любезности акад. П. Л. Капицы мы имели возможность выполнить эту работу в Институте физических проблем АН СССР. В настоящей статье приводятся некоторые результаты, полученные как при 77° К, так и при более низких температурах.

Образцом применявшихся экспериментальных установок может служить очень простая установка, использованная для работы при 20° К (рис. 1). Исследуемый раствор в кювете в виде лопатки помещался в кварцево-стеклянном дьюаре, спаянном при посредстве перехода кварц—стекло. Водород через сифон заливался в экспериментальный дьюар из большого трехлитрового дьюара и по мере надобности подливался, для чего достаточно было закрыть кран К. В нижней, кварцевой части дьюара оставалась свободная от серебрения щель, через которую можно было освещать замерзший раствор и фотографировать спектр. Кювета с раствором тщательно откачивалась и запаивалась. При этом после откачки интенсивность свечения заметно возрастала, что указывает на наличие кислородного тушения люминесценции.

Возбуждающая область спектра (ртутные линии 3135, 3650, 4358 Å) выделялась фильтрами из увиолевого стекла.

В качестве диспергирующих систем в разных работах были использованы различные спектрографы: малый стеклянный спектрограф Фюсса с резерфордовой призмой, отличающийся высокой светосилой при умеренной линейной дисперсии (25 Å/мм при 4000 Å); стеклянный трехпризменный спектрограф ИСП-51 преимущественно с длиннофокусной камерой $F=840$ мм (линейная дисперсия 10 Å/мм⁻¹ при 4000 Å). Наконец, снимки спектров при водородной и гелиевой температурах производились на самодельном макете спектрографа, состоявшем из плоской дифракционной решетки ГОИ (140×150 мм, 600 штр. на мм), автоколлимационной

камеры и астрономического объектива (светосила 1 : 15, $F = 1600$ мм). Линейная дисперсия установки во втором порядке решетки была около $4,8 \text{ \AA}/\text{мм}$.

В настоящей статье мы не ставим себе задачу дать полный обзор полученных результатов, но рассмотрим только наиболее характерные особенности спектров и вопрос о механизме их возникновения, пользуясь некоторыми избранными примерами. Для более полного ознакомления с результатами, полученными с исследованными веществами, следует обратиться к оригинальной литературе⁴⁻²⁸.

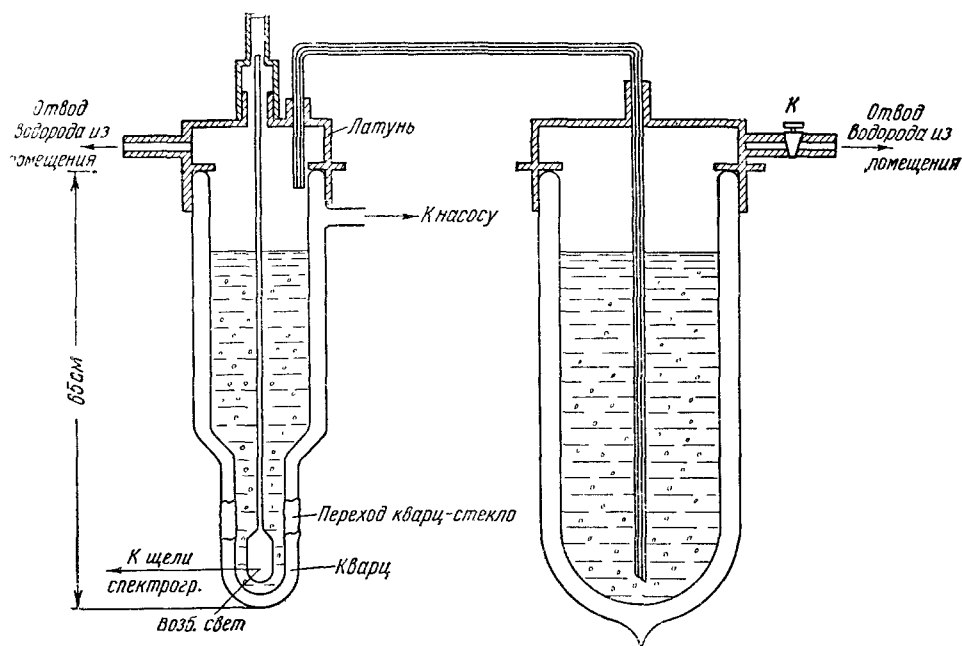


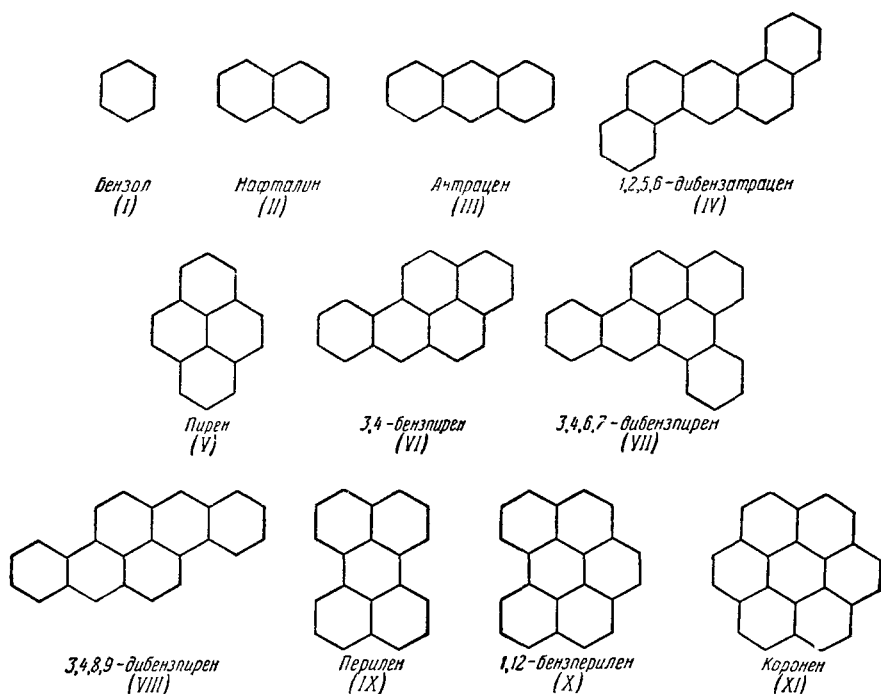
Рис. 1. К описанию экспериментальной установки (Шполюский и Климова¹⁹).

Отметим, что главными объектами наших исследований до сих пор служили многоядерные ароматические углеводороды с конденсированными бензольными кольцами. Эти вещества представляют большой интерес с разнообразных точек зрения. Они, как правило, флуоресцируют и, в частности, являются удобным объектом для изучения резонансной передачи энергии между возбужденными и невозбужденными молекулами (известный случай флуоресценции нафтацена как примеси в антрацене и некоторые другие аналогичные случаи). Многие из них имеют высокий выход флуоресценции и широко применяются в качестве сцинтилляторов. Они отличаются очень малыми силами сцепления, носящими характер ван-дер-ваальсовых сил. Интересно отметить, что по мере увеличения числа бензольных колец их плоские молекулы все больше приближаются по своей структуре к графиту и такие сложные молекулы, как коронен или овален, уже являются как бы микроскопическими кусочками одного слоя графита. Это обстоятельство, в частности, делает ароматические углеводороды интересными для изучения их электрических свойств, так как графит по своим электрическим свойствам лежит на границе между полупроводниками и металлами.

Наконец, быть может, особенно важным с практической точки зрения является тот факт, что среди ароматических углеводородов

встречаются сильнейшие агенты, вызывающие злокачественные опухоли, так называемые канцерогенные вещества. Особенной активностью в этом отношении обладают 3,4-бензпирен и 3,4,8,9-дибензпирен. В частности, в последнее время обнаружено, что 3,4-бензпирен имеет заметное распространение в быту (табачная смола, копченые продукты, загрязненный дымовыми выбросами воздух)^{29,51}. Ввиду этого максимально точное и исчерпывающее знание спектров этих веществ важно, прежде всего, для целей обнаружения их спектральными методами, а в будущем, может быть, и для раскрытия загадки причин их канцерогенной активности. В дальнейшем изложении мы часто будем пользоваться спектром 3,4-бензпирена, как типичным представителем квазилинейных спектров, соединяющим черты большой сложности с явно выраженной закономерностью.

3. Для установления природы и происхождения интересующих нас спектров в замороженных кристаллических растворах интересно и важно



сравнить эти спектры со спектрами тех же веществ в газообразном состоянии (в парах) и в виде чистых кристаллов. Данные о спектрах органических соединений в парообразном состоянии крайне немногочисленны (см. таблицы в статье Шпонер и Теллера³⁰). Эти данные свидетельствуют о том, что в газообразном состоянии спектры многоатомных органических молекул, вообще говоря, состоят из немногих сильно размытых полос, что вполне понятно, если иметь в виду многочисленность собственных частот колебаний таких молекул и в особенности квазиконтинуум вращательных состояний, дополнительно размывающий электронно-колебательные полосы этих молекул.

Данные о спектрах люминесценции чистых кристаллов более многочисленны и определены. В этом отношении представляет существенный интерес работа Беркса и Камерона³¹, которые очень тщательно промерили с учетом всех необходимых поправок спектры флуоресценции 41 органического вещества в кристаллическом состоянии при комнатной темпе-

ратуре. Спектру поглощения и флуоресценции кристаллического ширена при комнатной температуре и при 77°K посвящена работа Фергюсона³². Спектры флуоресценции ароматических углеводородов в твердых растворах в других ароматических углеводородах изучали Нортрон и Симпсон³³. Результаты этих работ вполне согласуются с имеющимися в нашей лаборатории многочисленными неопубликованными наблюдениями.

Наиболее важные для наших целей выводы из всех этих работ состоят в следующем:

1) спектры простейших ароматических углеводородов с линейным конденсированным расположением бензольных колец (нафталин, антрацен, нафтацен) имеют «структурный» характер, т. е. при комнатной температуре состоят из нескольких широких полос ($\Delta\nu = 500-1000\text{ см}^{-1}$); эти полосы, несомненно, имеют электронно-колебательное происхождение, т. е. они соответствуют переходам из некоторого верхнего электронного

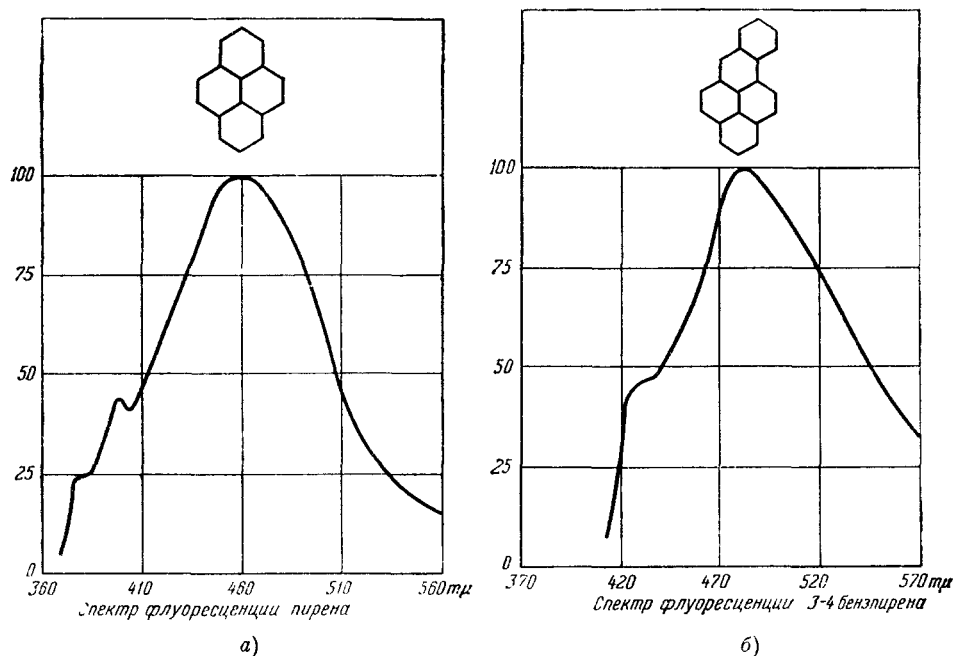


Рис. 2. Спектры флуоресценции пирена и 3,4-бензпирена (Беркс и Камерон³⁴).

состояния к различным колебательным уровням нижнего состояния. Точнее говоря, ввиду большой ширины полос они, вероятнее всего, на самом деле являются огибающими большого числа расширенных из-за взаимодействий с колебаниями решетки индивидуальных колебательных полос (линий);

2) спектры многоядерных ароматических углеводородов с плоскостным расположением бензольных колец (пирен, 3,4-бензпирен, коронен и т. п.) лишены структуры; они простираются почти на всю видимую часть с главным максимумом, сильно смещенным в длинноволновую сторону относительно спектра флуоресценции того же вещества в растворе или в парах и с незначительными максимумами или перегибами, расположенными всегда на коротковолновой ветви спектра. Этот сплошной характер спектров иллюстрируется приводимыми на рис. 2 из работы Беркса и Камерона спектрами пирена и 3,4-бензпирена. При охлаждении

до температуры жидкого азота спектр флуоресценции 3,4-бензпирена вообще не меняется, а спектр пирена, оставаясь сплошным, испытывает дальнейшее смещение в длинноволновую сторону, благодаря чему цвет свечения кристаллов этого последнего вещества, синий при комнатной температуре, становится зеленым при 77° К.

Уже внешние признаки — отсутствие колебательной структуры и сильное смещение в длинноволновую сторону — делают весьма вероятным предположение, что эти спектры имеют своеобразную природу, отличную от электронно-колебательного происхождения структурных спектров. Это предположение подтверждается более детальным анализом кристаллических спектров, которым мы теперь и займемся, так как это поможет нам отчетливее понять соотношение между кристаллическими и интересующими нас дискретными квазилинейными спектрами.

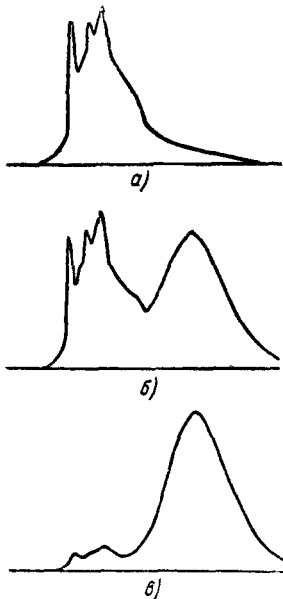


Рис. 3. Концентрационная трансформация спектра флуоресценции раствора пирена при больших концентрациях (Ферстер и Каспер³⁵): а) Конц. $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, б) $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; в) $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; слева — фиолетовый компонент (максимумы 3725, 3840, 3920 Å); справа — синий компонент (максимум 4780 Å).

Для понимания природы сплошных кристаллических спектров существенную роль играет открытое Ферстером и Каспером на примере спектров флуоресценции концентрированных растворов пирена интересное явление, которое авторы назвали концентрационной трансформацией (Konzentrationsumschlag) флуоресценции. Хорошо известно явление концентрационного тушения флуоресценции в растворах при больших концентрациях. Однако Ферстер и Каспер³⁵ обратили внимание на то, что в случае пирена (для 3,4-бензпирена это явление наблюдалось уже раньше, но было неправильно интерпретировано³⁵) при переходе от разбавленных к концентрированным растворам наблюдается не тушение флуоресценции, но резкая трансформация спектра. А именно, наблюдаемый в разбавленных растворах структурный фиолетовый спектр (структурный — в указанном выше смысле, см. стр. 215) при повышении концентрации постепенно гаснет, но одновременно появляется новый спектр, расположенный в синей части (максимум у $\lambda = 4780 \text{ \AA}$) и совершенно лишенный

структуры. Это явление хорошо иллюстрируется спектрами, приведенными на рис. 3, где видно, что, в то время как при концентрации $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (растворитель — бензол) наблюдается только структурный спектр, при концентрации $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, напротив, структурный спектр почти полностью заменяется сплошной широкой полосой, смещенной в синюю часть. При промежуточных концентрациях наблюдаются оба спектра. Ферстер и Каспер подчеркивают, что в этой трансформации флуоресценции замечательно то, что она не сопровождается соответствующей трансформацией спектра поглощения, а потому не может быть интерпретирована как явление ассоциации обычного типа. По мнению авторов, это означает, что необходимо допустить попарную ассоциацию возникающих в процессе поглощения света возбужденных молекул с невозбужденными, т. е. в течение времени жизни возбужденного состояния, и рассматривать эти пары как носители синей флуоресценции.

Если мы теперь вернемся к рис. 2,а, то увидим, что представленный на этом рисунке спектр флуоресценции кристаллического пирена в сущности воспроизводит все черты спектра, трансформации рис. 3,в: слабые максимумы на коротковолновой ветви соответствуют последним следам структурного спектра, а весь широкий континуум с максимумом у 4600 \AA — «синему» спектру Ферстера и Каспера. Следует добавить, что в кристаллической решетке пирена молекулы расположены попарно параллельно друг другу (рис. 4), благодаря чему создаются благоприятные условия для попарного объединения молекул и аналогия между концентрированным раствором и кристаллическим пиреном становится в высшей степени правдоподобной.

Для объяснения происхождения сплошного спектра пирена в самое последнее время была выдвинута интересная гипотеза, на которой мы здесь коротко остановимся.

Согласно современным представлениям, возбуждение, вызванное поглощением света в кристалле, передается от молекулы к молекуле в виде нейтральной, т. е. не связанной с движением заряда, волны возбуждения. Такой волне возбуждения можно сопоставить движение нейтральной квазичастицы — экситона. Это представление, впервые сформулированное Френкелем и затем развитое в различных направлениях Ванньером, Моттом и другими³⁶, оказалось необычайно плодотворным. В частности, оно позволило А. С. Давыдову³⁷ развить теорию поглощения света в молекулярных кристаллах, объяснившую связь между спектром поглощения изолированной молекулы и кристалла и предсказавшую важный для интерпретации кристаллических спектров резонансный эффект — «давыдовское расщепление».

Лайонс³⁸, однако, недавно обратил внимание на то, что для объяснения фотоэлектрических свойств молекулярных кристаллов необходимо принять во внимание возможность возникновения в молекулярном кристалле, наряду с нейтральными, также ионизованных возбужденных состояний. Оценка энергии образования из соседних молекул ионизованной пары M^+M^- показала, что эта энергия в некоторых случаях может оказаться не только значительно меньше энергии ионизации свободной молекулы, но и меньше энергии освобождения электрона внутри кристалла, т. е. меньше энергии, затрачиваемой на перевод электрона в зону проводимости. Это связано с тем, что, например, молекулы ароматических соединений имеют положительное сродство к электрону. Рассматривая простой цикл, аналогичный циклам, применяемым для вычисления энергии ионизации в щелочно-галлоидных кристаллах (см., например, Мотт и Герни³⁹), Лайонс показал, что для образования пары соседних ионов внутри решетки путем освобождения электрона из одной молекулы и присоединения к соседней молекуле в той же ячейке кристалла в случае антрацена надо затратить всего $2,2 \text{ эв}$, тогда как для полного освобождения электрона внутри кристалла требуется затратить $5,2 \text{ эв}$. Оказывается, таким образом, что нижайший уровень образования пары связанных ионов лежит даже ниже первого синглетного нейтрального

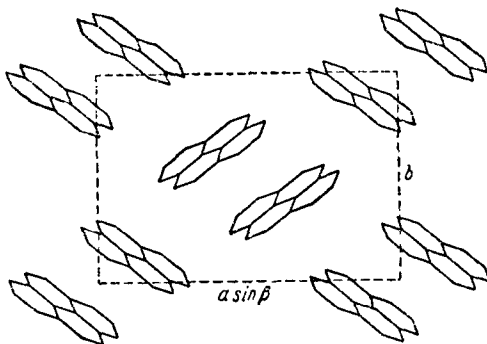


Рис. 4. Строение кристаллической решетки пирена (Робертсон⁵).

экситонного уровня. Поэтому энергетически возможна конверсия нейтрального экситонного состояния в ионизованное, т. е. в пару M^+M^- , которая при обратном переносе заряда вновь превращается в нейтральную пару.

Очевидно, что такие ионизованные состояния и переходы между ними аналогичны введенным в рассмотрение Малликоном⁴⁰ спектрам переноса заряда с той разницей, что в этом последнем случае частичная понижающая возникает уже в нормальном состоянии.

Фергюсон³² высказал гипотезу, согласно которой сплошной спектр флуоресценции пирена предлагается также рассматривать как спектр переноса заряда, допуская, что в процессе поглощения света геометрия молекулы меняется таким образом, что соседние пары молекул могут сближаться, облегчая тем самым образование ионизованной пары M^+M^- . Эта гипотеза пока еще носит совершенно предварительный характер и не подкрепляется никаким расчетом. Однако, принимая во внимание своеобразный характер кристаллических сплошных спектров и их диффузный характер, не разрешающийся даже при низких температурах, их несомненное возникновение путем резкой трансформации спектра флуоресценции из структурного, т. е. электронно-колебательного, спектра, следует считать гипотезу переноса заряда во всяком случае заслуживающей внимания.

Что касается кристаллического спектра 3,4-бензпирена, то этот спектр имеет тот же характер, что и сплошной спектр пирена. В литературе³⁵ отмечена также трансформация спектра этого вещества при больших концентрациях, подобная трансформации спектра пирена. Ввиду этого все сказанное до сих пор о кристаллическом спектре пирена относится также и к спектру 3,4-бензпирена. Однако принципиальную важность с точки зрения вопроса о природе открытых и изучаемых нами остро-дискретных квазилинейных спектров имеет тот факт, что сплошные кристаллические спектры не являются просто размытыми электронно-колебательными спектрами, но имеют иное происхождение и являются диффузными по своей природе. Более того, тесное сближение и попарное параллельное расположение молекул в решетке чистых кристаллов (как у пирена) способствует возникновению диффузных и препятствует проявлению дискретных, т. е. электронно-колебательных, спектров.

В наших работах, как уже сказано, мы не занимались исследованием сплошных кристаллических спектров ароматических соединений, но использовали свойства этих спектров, в особенности их сильное смещение в длинноволновую сторону, для уверенного установления наличия или отсутствия выпадения кристалликов исследуемого вещества из раствора.

4. Ароматические углеводороды, а также и те, которые в кристаллическом соединении имеют сплошные спектры флуоресценции (например, пирен или 3,4-бензпирен); в растворах при малых концентрациях дают структурные спектры, т. е. спектры, состоящие из нескольких широких полос. Понижение температуры до 77° К обычно увеличивает резкость полос. Однако в тех случаях, когда растворителями являются спирты или специальные смеси, дающие при замерзании стеклообразную массу, спектры, получающиеся при охлаждении в жидком азоте, хотя и заметно улучшаются, однако не отличаются принципиально от спектров в тех же растворителях при комнатной температуре. В работе, совместной с А. А. Ильиной^{41,42}, мы исследовали спектры люминесценции как 3,4-бензпирена, так и ряда других производных пирена в растворах при 77° К. В то время, когда эти спектры были получены, они казались рекордными по резкости, поскольку это были спектры растворов. Однако ширина их полос — 150—200 см⁻¹, — как увидим, во много раз

превосходит ширину «линий» квазилинейных спектров. В качестве примеров на рис. 5 приведены спектры 3,4-бензпирена и 3,4,6,7-добензпирена в

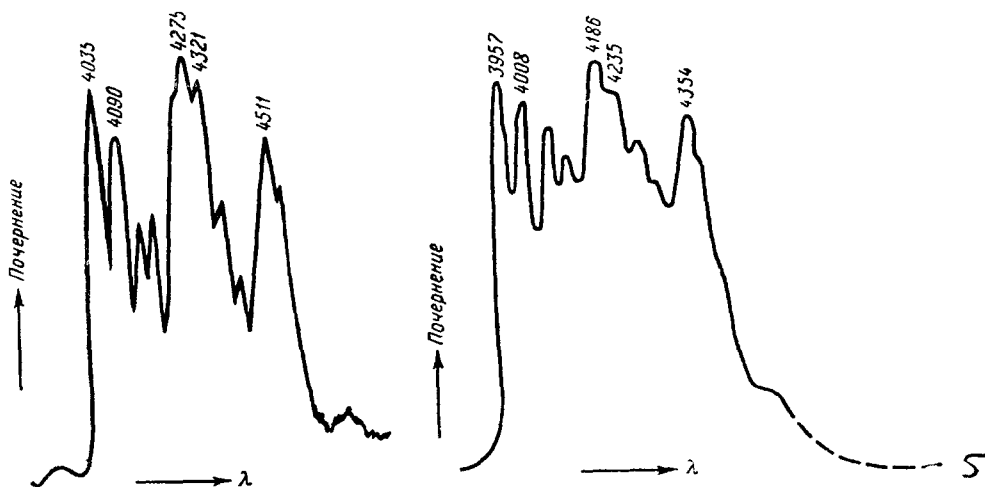


Рис. 5. Спектры флуоресценции 3,4-бензпирена (слева) и 3,4, 6,7-добензпирена (справа) в парафиновом масле $T = 77^\circ \text{K}$ (Ильина и Шпольский ⁴²).

парафиновом масле при 77°K . В таблице I приведены длины волн 3,4-бензпирена и дан примерный вибрационный анализ разностей частот относительно полосы 4035 Å, сопоставляемой переходу $0' - 0''$. Сравнение

Таблица I
Спектр флуоресценции 3,4-бензпирена в парафиновом масле при 77°K

№ п п	λ	ν (см ⁻¹)	$\Delta\nu$ (см ⁻¹)	Ближние частоты из квазилинейного спектра
	3970	25190		
1	4035	24785	0 (переход $0-0$)	
2	4090	24450	335	335 (оч. сильн.)
3	4143	24140	645	637 (средн.)
4	4177	23940	845	853 (средн.)
5	4247	23545	1240	1237 (оч. сильн.)
6	4275	23390	1395	1389 (оч. сильн.)
7	4321	23145	1640	1636 (средн.)
8	4383	22815	1970 (1640 + 335 = 1975)	1636 + 335 = 1971
9	4437	22540	2245	--
10	4511	22170	2615	
11	4594	22010	2775 (1390 · 2 = 2780)	1389 · 2 = 2778
12	4590	21785	3000	

столбцов 4 и 5 показывает, что в этом спектре вполне отчетливо воспроизводятся наиболее сильные полносимметричные частоты, точно определяемые из квазилинейного спектра (см. ниже, стр. 230).

Принимая во внимание грубость определения максимумов широких полос, следует считать совпадение неожиданно хорошим.

Сравнивая приведенный на этом же рисунке спектр 3,4,6,7-добензпирена со спектром 3,4-бензпирена, мы видим, что оба спектра имеют

аналогичную структуру и расположены, хотя и с некоторым смещением относительно друг друга, в одной и той же части спектра. Это обстоятельство имеет важное отрицательное значение для химического анализа по спектрам флуоресценции, так как при большой ширине полос эти спектры могут маскировать друг друга.

5. Обратимся теперь к рассмотрению квазилинейных спектров. Рис. 6 дает очень ясное представление о характере этих спектров и их соотношении со спектрами, получаемыми в чистом веществе в кристаллическом состоянии и в растворах таких обычно применяемых растворителей, как спирты (в том числе и при низких температурах). На рисунке подобраны фотографии спектров флуоресценции ароматического углеводорода перилена (стр. 218, IX)^{20,21} в различных условиях. Здесь видно, что в кристаллическом состоянии (рис. 6, а) спектр флуоресценции как при комнатной температуре, так и при 77° К — сплошной с размытым максимумом у 6150 Å, т. е. в оранжево-красной части.

Существенно то, что при понижении температуры до 77° К этот сплошной спектр не разрешается в полосы или в линии, т. е. обладает теми же свойствами, как и аналогичные кристаллические спектры пирена или 3,4-бензпирена. В растворах при малых концентрациях уже при комнатной температуре сплошной спектр заменяется структурным спектром, сильно смещенным в коротковолновую сторону. Соотношение между этим структурным и сплошным спектром перилена совершенно аналогично соотношению между «фиолетовым» и «синим» спектрами пирена. Несомненно, что структурный спектр представляет собой размытый электронно-колебательный спектр молекулы перилена, тогда как сплошной кристаллический спектр имеет ту же природу, что и аналогичные кристаллические спектры пирена и 3,4-бензпирена.

Далее, из рисунка видно, что полосы спектра в спиртовом растворе при понижении температуры до 77° К резко сужаются, образуя закономерную последовательность. Однако ширина полос все еще порядка 200 см⁻¹. Напротив, в замороженных гексановых и гептановых растворах каждая из полос, наблюдаемых в спиртовых растворах, разрешается в несколько «линий», длины волн которых можно уверенно определить с точностью до десятых долей ангстрема. Можно отметить при этом, что наибольшей резкостью обладает спектр в гексановом замороженном растворе, тогда как в гептане линии заметно размываются.

Поскольку этот квазилинейный спектр соответствует переходам к различным колебательным уровням основного состояния, естественно попытаться выполнить вибрационный анализ, т. е. определить по этому спектру сами колебательные частоты. Такой анализ становится легко выполнимым потому, что, как показывает обширный эмпирический материал, переходы с испусканием в конденсированном состоянии всегда происходят с нижайшего возбужденного электронного уровня независимо от того, до какого уровня была возбуждена молекула при поглощении света (см. М. Каша⁵³). Благодаря этому нахождение частот колебаний молекулы в нормальном состоянии сводится к отысканию разностей между частотой линии, соответствующей переходу 0'—0'', т. е. переходу между верхним и нижним бесколебательными электронными уровнями, и частотами последующих линий. Очевидно, что, вообще говоря, переходу 0'—0'' соответствует самая коротковолновая линия в спектре флуоресценции. Однако наиболее безупречный путь для фиксации перехода 0'—0'' состоит в установлении совпадающих частот в спектрах поглощения и люминесценции.

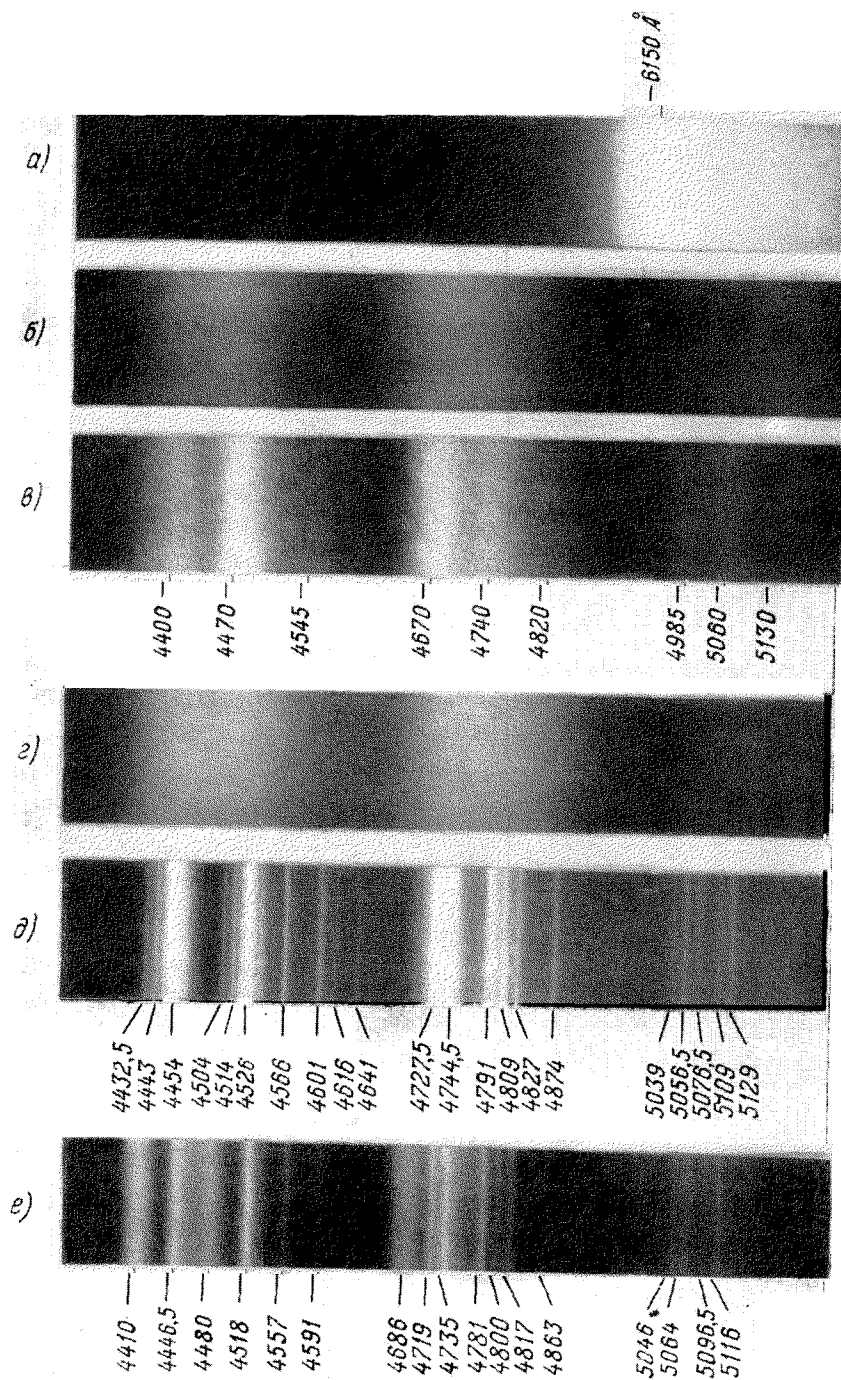


Рис. 6. Спектры флуоресценции перилена в различных условиях (Шпольский и Персонов²⁰):

а) Кристаллический при $T=291^\circ$ и 77° К; б) в этиловом спирте при $T=293^\circ$ К; в) то же при $T=77^\circ$; г) в н. гексане при $T=293^\circ$ К; д) то же ($T=77^\circ$ К); е) в н. гептане при $T=77^\circ$ К.

В случае перилена такой контроль существен потому, что коротковолновая линия в спектре флуоресценции значительно ослабляется реабсорбцией. Устанавливаемая этим путем частота перехода $0' - 0''$ для перилена равна 22445 см^{-1} ($\lambda = 4454,0 \text{ \AA}$).

В электронно-колебательных спектрах, наряду с частотами нормальных колебаний, обычно наблюдаются их обертоны и комбинационные частоты. Это позволяет свести наблюдаемые частоты (число которых, как увидим ниже, иногда измеряется сотнями) к небольшому числу собственных частот молекулы.

В таблице II в качестве примера приведен вибрационный анализ первых 15-ти частот спектра флуоресценции перилена. Видно, что наблю-

Таблица II
Спектр флуоресценции раствора перилена в н. гексане
при 77° K

№ линии	Длина волны (Å)	Частота линии (см^{-1})	Интенсивность	$\Delta\nu (\text{см}^{-1})$	Возможная интерпретация
1	4454	22445	Оч. интенс.	0	0—0
2	4526	22088	» »	357	0—358
3	4541	22015	Ср.		
4	4566	21895	Интенс.	550	0—550
5	4601	21728	»	717	0—358 \times 2
6	4616	21658	Ср.		
7	4641	21541	»	904	0—358—550
8	4656	21472	Сл.		
9	4682	21352	»	1093	0—550 \times 2
10	4727,5	21147	Оч. интенс.	1298	0—1298
11	4744,5	21071	» »	1374	0—1375
12	4791	20867	» »	1578	0—1578
13	4009	20789	Интенс.	1656	0—1298—358
14	4827	20711	»	1734	0—1375—358
15	4854	20596	Оч. сл.	1849	0—1298—550

даемые частоты с точностью до десятых долей процента могут быть представлены при помощи пяти частот. Вибрационный анализ полного спектра флуоресценции перилена при 77° K дает возможность свести частоты наблюдаемых 50 линий к тем же пяти частотам: 358, 556, 1298, 1375, 1578 — и их комбинациям.

Для выяснения природы квазилинейных спектров и сопоставления получаемых при их помощи результатов с электронно-колебательными спектрами тех же молекул, полученных другими путями, целесообразно было исследовать квазилинейные спектры простейших ароматических углеводородов. Такая работа была выполнена Т. Н. Болотниковой¹³⁻¹⁵, которая получила и проанализировала квазилинейные спектры ряда веществ. в том числе нафталина и антрацена, весьма детально исследованных в самых разнообразных условиях: в парах, в чисто кристаллическом состоянии, в твердых кристаллических растворах, а также в инфракрасных спектрах и в спектрах комбинационного рассеяния. Работа Болотниковой не только дала ответ на поставленную задачу о природе квазилинейных спектров, но и принесла ряд интересных новых результатов. В выполненных ранее многочисленных работах особенно детальному изучению подвергся спектр нафталина, интерпретация которого также продвинута достаточно далеко. Болотникова показала, что нафталин в пентановом растворе дает уже при 77° K прекрасный квазилинейный спектр, длины волн линий которого можно было точно измерить. То же

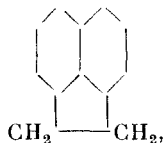
самое было показано в работе, выполненной независимо от Болотниковой и почти одновременно с ней опубликованной г-жами Л. Пестейль и А. Съэ²⁵.

Анализ полученного спектра, выполненный Болотниковой¹⁴, позволил установить в нем две развитые вибрационные последовательности с периодом 1386 см^{-1} : первая слабая, начинающаяся полосой $0-0''$ (31731 см^{-1}) и вторая—интенсивная, появление которой связано с возбуждением колебания с частотой 495 см^{-1} . Эти две последовательности точно соответствуют двум поляризованным во взаимно перпендикулярных плоскостях последовательностям, установленным Мак-Клюром³ в спектре твердого раствора нафталина в дуроле при 20° К . Это существенно потому, что дурол (симметричный тетраметилбензол) полностью изоморфен с нафталином, ввиду чего молекулы нафталина в этом случае находятся в состоянии, в наибольшей возможной степени приближающемся к состоянию «ориентированного газа» при высоком разрежении.

Наконец, в самое последнее время Д. П. Крэйгу (Лондон) благодаря применению спектрографа с мощной дифракционной решеткой (разрешающая сила порядка 300 000) впервые удалось полностью разрешить ротационную структуру спектра паров нафталина и таким образом получить точные данные об уровнях энергии (и, в частности, о переходе $0'-0''$) свободной молекулы. Необходимый для интерпретации расчет асимметричной молекулы нафталина (все три момента инерции различны) был сделан при помощи электронной счетной машины. Это исследование, выполненное в исключительных условиях, вполне подтвердило результаты Болотниковой. В частности, получила подтверждение данная Болотниковой отличающаяся от Мак-Клора интерпретация частоты 495 см^{-1} , меняющей состояние поляризации второй последовательности в спектре флуоресценции нафталина как частоты неполносимметричного колебания типа $\beta_{1,}$ *). Тем самым можно считать уже вполне доказанным, что в замороженном пентановом растворе нафталин проявляет свою неискаженную систему вибрационных спектров, соответствующую свободным молекулам.

Аналогичная ситуация имеет место и в случае антрацена. Как показала Болотникова, это вещество дает резкий квазилинейный спектр при 77° К в гексане и в гептане. При этом наиболее резким оказался спектр гептанового раствора. При смещении этого спектра в коротковолновую сторону на 385 см^{-1} он хорошо совпадает со спектром смешанного кристалла антрацена в нафталине, т. е. со спектром, полученным в условиях, когда молекулы антрацена находятся в состоянии ориентированного газа. Вибрационный анализ показал, что измеренные линии антрацена в гексане можно легко интерпретировать как комбинации следующих частот: 390, 1165, 1265, 1407, 1567, 1645. Эти частоты представляют собой независимым образом установленные частоты полносимметричных колебаний молекулы антрацена.

Согласно сообщению Л. Пестейль и А. Съэ им удалось также интерпретировать спектр замороженного гексанового раствора аценафтаена — молекулы, имеющей следующее строение:



*) Приведенные результаты работы Д. П. Крэйга были сообщены проф. Крэйгом в лекции, прочитанной в Московском университете 18 февраля текущего года, в которой и были сопоставлены результаты, полученные в этой работе, с результатами Болотниковой.

и получить таким путем особенно много ценных данных об этой молекуле²⁵. Однако полностью эта работа еще не опубликована.

6. Итак, в рассмотренных выше примерах простых ароматических углеводородов эмиссионный спектр замороженного парафинового раствора можно рассматривать как электронно-колебательный спектр излучающих молекул, достаточно резкий для получения точных данных о колебательных уровнях энергии нормального состояния и вместе с тем свободный от эффектов, затрудняющих интерпретацию спектров чистых кристаллов (давидовское расщепление, решеточные частоты).

В случае более сложных молекул, в частности в случае многоядерных ароматических углеводородов, таких, как шпирен, 3,4-бензшпирен, коронен и другие, дело обстоит сложнее. Характерной особенностью квазилинейных спектров таких молекул является наличие тесно расположенных групп линий — дублетов или вообще мультиплетов, — повторяющихся без изменения расстояний между компонентами по всему спектру.

Рассмотрим сначала в качестве примера спектр флуоресценции коронена в гексане и в гептане (рис. 7). Из рисунка⁸, представляющего собой записи спектров на регистрирующем фотоэлектрическом спектрометре Непорента и Ключкова⁴³, видно, что в обоих случаях спектр состоит из отчетливо выраженных дублетов. В случае гексанового раствора спектр открывается очень слабым дублетом 4246/4262 Å с разностью частот 86 см⁻¹*). Если каждую линию этого дублета принять за соответствующую переходу 0'—0'', то, как показано на рисунке, весь спектр можно будет представить как наложение двух смещенных относительно друг друга на 86 см⁻¹ последовательностей частот 0, 365, 992, 1435... В случае гептанового раствора переходу 0'—0'' также соответствует слабый дублет, но расстояние между компонентами первого и последующих дублетов равно 72 см⁻¹, ввиду чего и в этом случае спектр может рассматриваться как суперпозиция двух смещенных относительно друг друга на 72 см⁻¹ (вместо 86 см⁻¹ в случае гексана) спектров. Однако в обоих случаях — и в гексане, и в гептане — частоты в каждой из последовательностей одни и те же. Те же частоты получаются и в октановом растворе, где расстояние между компонентами дублета 38 см⁻¹. Из всего этого следует, что общие во всех случаях частоты, не зависящие от растворителя, принадлежат молекуле коронена и представляют собой последовательность ее колебательных частот в основном состоянии. Обращает на себя внимание изменение распределения интенсивности между компонентами дублетов при переходе от растворителя гексана к гептану. К этому вопросу мы вернемся в дальнейшем.

Значительно более сложная картина имеет место в случае 3,4-бензшпирена. На рис. 8 приведены спектры флуоресценции этого вещества, снятые в различных условиях на спектрографе с дифракционной решеткой при высоком разрешении (4,8 Å·мм⁻¹). Верхний спектр, снятый в случае раствора в парафиновом масле при 77° К, дает представление о виде, который приобретают спектры, называемые нами «структурными», при условии высокого разрешения, необходимого для выявления деталей квазилинейных спектров. Совершенно такой же вид имеют при 77° К спектры в других, обычно применяемых растворителях (спирты, хлороформ и т. п.). Хотя наличие последовательности дискретных полос видно и здесь, сами полосы растягиваются в широкие участки сплошного спектра.

*) Слабость первого дублета, очевидно, объясняется тем, что переход 0'—0'' в молекуле коронена, принадлежащей к классу симметрии D_{6h} , запрещен по симметрии. В конденсированном состоянии переход слабо разрешается вследствие небольших искажений молекулы полем растворителя.

Два следующих спектра (рис. 8) представляют собой спектры флуоресценции того же вещества в нормальном гептане при 77° и 20° К. Как видно, широкие полосы «структурного» спектра разрешаются при этом

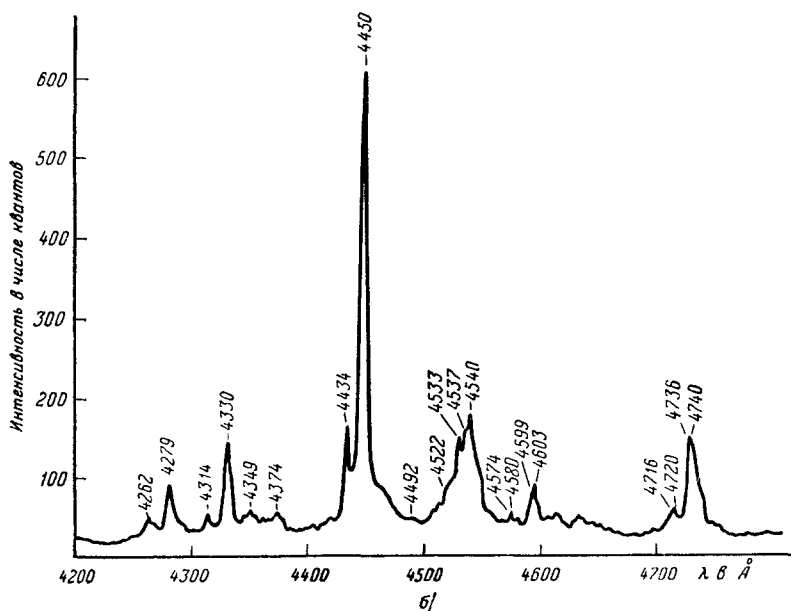
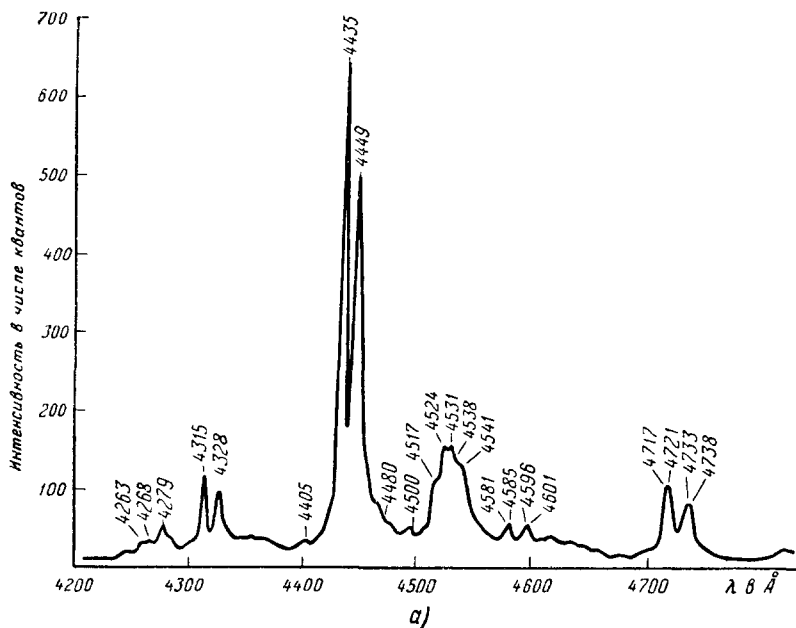


Рис. 7. Спектр флуоресценции коронена $T=77^\circ$ К:
 а) в н. гептане (Шпольский и Климова⁹); б) в н. гексане.

в группы резких линий, вполне отчетливых уже при 77° К. При сравнении спектра при 20° К со спектром при 77° К видно, что понижение температуры ведет прежде всего к дальнейшему сужению линий. Например,

3,4-бензпирен в: а) парафиновом масле и б) н-гептане

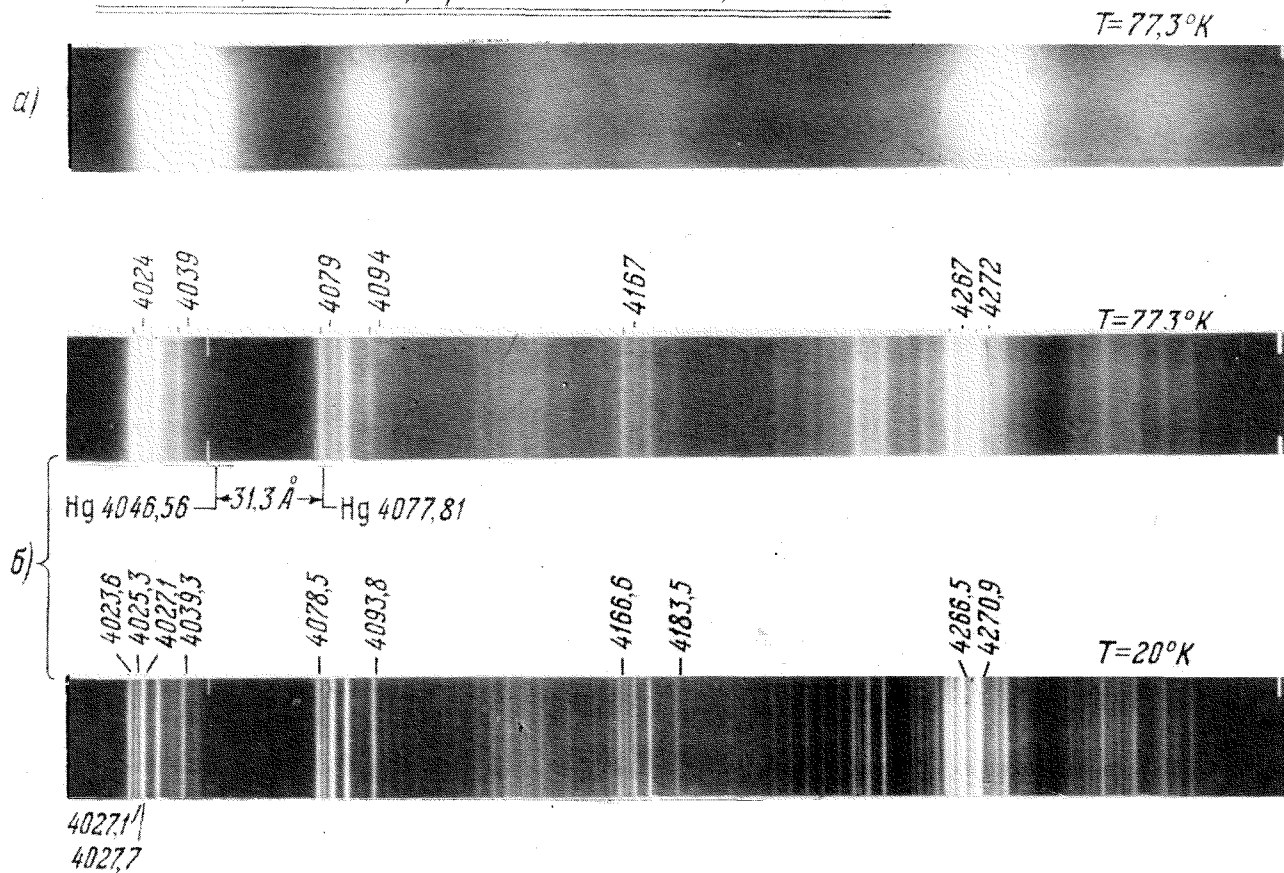


Рис. 8. Спектры флуоресценции замороженных растворов 3,4-бензпирена в различных растворителях при $T=77^{\circ}K$ и $T=20^{\circ}K$ (Шпольский и Климова¹⁹).

пара линий 4027, 06/4027, 73 с расстоянием всего в 0,67 Å на оригинальной фотографии вполне отчетливо разрешается. Далее, при 20° К появляются новые линии, в частности, слабый сплошной фон, наблюдающийся при 77° К, при 20° К разрешается в линии.

Уже простое визуальное рассмотрение спектра обнаруживает в нем ясную закономерность: линии спектра образуют группы — «мультиплеты», и первый мультиплет повторяется затем по всему спектру с сохранением расстояний между компонентами. Таблица III иллюстрирует это

Таблица III

Колебательные уровни 3,4-бензпирена. Растворитель — гептан; T = 20° К

№ п/п	λ (Å)	ν (см ⁻¹)	Δν	Интерпретация
1	4023,60	24847	12	(0-0) ₁ =ν ₁
2	4025,37	24835	22	(0-0) ₂ =ν ₂
3	4027,06	24825	26	(0-0) ₃ =ν ₃
4	4027,73	24821	48	(0-0) ₄ =ν ₄
5	4031,98	24795	76	(0-0) ₅ =ν ₅
6	4035,77	24771	97	(0-0) ₆ =ν ₆
7	4039,28	24750	121	(0-0) ₇ =ν ₇
8	4043,23	24726		(0-0) ₈ =ν ₈
...
12	4078,62	24512	12	ν ₁ -ν ₁₂ =24847-24512=335
13	4080,40	24500	22	ν ₂ -ν ₁₃ =24835-24500=335
14	4082,06	24490	27	ν ₃ -ν ₁₄ =24825-24490=335
15	4083,05	24485	52	ν ₄ -ν ₁₅ =24821-24485=336
16	4086,95	24460	74	ν ₅ -ν ₁₆ =24795-24460=335
17	4090,64	24438	97	ν ₆ -ν ₁₇ =24771-24438=333
18	4094,83	24415	121	ν ₇ -ν ₁₈ =24750-24415=335
19	4098,63	24391		ν ₈ -ν ₁₉ =24726-24391=335
...
34	4135,42	24175	9	ν ₁ -ν ₃₄ =24847-24175=672
35	4136,91	24166	26	ν ₂ -ν ₃₅ =24835-24166=669
36	4140,00	24149	49	ν ₄ -ν ₃₆ =24821-24149=672
37	4143,51	24126	55	ν ₅ -ν ₃₇ =24795-24126=669
38	4144,77	24120		ν ₇ -ν ₃₈ =24750-24120=670
...
47	4166,60	23994	12	ν ₁ -ν ₄₇ =24847-23994=853
48	4168,68	23982	22	ν ₂ -ν ₄₈ =24835-23982=853
49	4170,39	23972	27	ν ₃ -ν ₄₉ =24825-23972=853
50	4171,18	23967	51	ν ₄ -ν ₅₀ =24821-23967=854
51	4175,62	23943	97	ν ₅ -ν ₅₁ =24795-23943=853
52	4183,53	23897	120	ν ₇ -ν ₅₂ =24750-23897=853
53	4187,37	23874		ν ₈ -ν ₅₃ =24726-23874=852
...

Средн. 335

Средн. 670=335 × 2

Средн. 853

на примере трех мультиплетов, а на рис. 9 несколько таких повторяющихся мультиплетов отмечены скобками и показаны расстояния между соответствующими друг другу линиями. Аналогично тому, как мы поступали в случае коронена, мы и здесь весь первый мультиплет сопоставляем переходам 0'-0'' в различных смещенных относительно друг друга последовательностях. Основанием для этого служит нам точное совпадение длин волн первого мультиплета в спектре флуоресценции с

длинами волн головного мультиплета в спектре поглощения^{9,10}. В таком случае отмеченные на рисунке расстояния между соответствующими линиями первого и последующих мультиплетов мы можем отождествить с колебательными частотами в нормальном состоянии, повторяемыми во всех последовательностях. Высокая точность, с которой воспроизводятся эти частоты, видна из таблицы III, в которой приводятся в виде примеров длины волн и соответствующие частоты, а также интерпретация для мультиплетов, отмеченных на рис. 9. Полная таблица, заключающая около 200 промеренных линий в одном только гептановом растворе, будет приведена в оригинальном сообщении¹⁹. Эти 200 частот могут быть совершенно непринужденно сведены к следующим 17 частотам (таблица IV),

Таблица IV
Таблица основных частот 3,4-бензпирена

1	217	Слаб.	10	1163	Средн.
2	335	Оч. сильн.	11	1237	Оч. сильн.
3	455	Слаб.	12	1288	Средн.
4	613	Средн.	13	1345	Оч. сильн.
5	637	»	14	1389	»
6	755	Оч. слаб.	15	1417	Сильн.
7	813	Средн.	16	1586	Средн.
8	853	»	17	1636	»
9	1085	Оч. слаб.			

которые встречаются либо как частоты нормальных колебаний, либо как их обертоны или в комбинациях между собой.

Те частоты, которые являются наиболее сильными (335, 1345, 1389), встречаются в комбинациях с другими частотами до 17 раз, что, несомненно, дает уверенность в их реальности. Эта уверенность еще усиливается тем, что частоты, определенные из спектров в различных растворителях, с высокой степенью точности между собой совпадают^{9, 10, 19}.

Наконец, имеется еще один контроль. Все изучавшиеся углеводороды имеют наряду со свечением короткой длительности ($\tau \sim 10^{-8}$ сек) еще и длительное свечение, обусловленное переходами с нижайшего метастабильного триплетного уровня к колебательным уровням нормального состояния. Анализ спектра этого длительного свечения приводит к немногим, наиболее сильным частотам, проявляющимся также и в спектре флуоресценции^{9, 10, 18}.

Какие-либо широкие обобщения относительно полученных результатов для частот колебаний сложных молекул были бы преждевременными ввиду недостаточного числа исследованных молекул. Однако один факт заслуживает упоминания. Он заключается в том, что в различных углеводородах обнаруживаются близкие частоты. Одним из наиболее интересных примеров этого может служить тот факт, что в коронене, состоящем из 7 бензольных колец, образующих молекулу той же симметрии D_{6h} , какова симметрия молекулы бензола, наиболее интенсивно проявляется частота 995 см^{-1} , очень близкая к полносимметричной («дыхательной») частоте 992 см^{-1} нормального состояния молекулы бензола*). Другой пример: самая интенсивная частота молекулы 3,4-бензпирена 1389 см^{-1} близка к полносимметричной частоте a_{1g} молекулы антрацена (1400 см^{-1}), пирена (1405 см^{-1}), нафталина (1386 см^{-1}). Имеется и ряд других примеров.

Следует заметить, что аналогичное сохранение частот групп атомов в различных молекулах проявляется также и в инфракрасных спектрах, где также обнаруживается малое влияние окружения на частоты колебаний в основном состоянии. Из других наблюдений интересно отметить, что «дыхательная» частота бензола, в первом возбужденном состоянии

*) Интересное полуколичественное объяснение этого факта было дано Н. И. Жирновым¹².

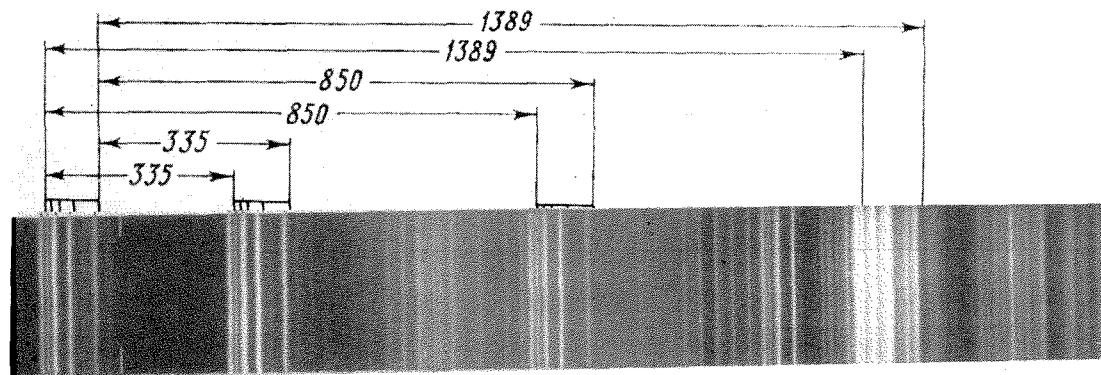


Рис. 9. К интерпретации спектра флуоресценции 3,4-бензпирена в н. гексане; $T = -20^\circ \text{K}$ (Шпольский и Климова¹⁹).

равная 928 см^{-1} , проявляется во многих молекулах, состоящих из связанных бензольных колец (например, бифенил $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$, дифенилметан $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$) и вообще в случаях, когда бензольные кольца изолированы друг от друга такими группами, как CH_2 или $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

7. Вопрос о природе квазилинейных спектров и о соответствии этих спектров электронно-колебательным спектрам свободных молекул требует особого рассмотрения. Очевидно, что система, состоящая из замороженного кристаллического растворителя и излучающей молекулы, аналогична неорганическому кристаллофосфору. В том и другом случае мы имеем кристаллическую матрицу и внедренные в нее в малых концентрациях активирующие центры. Однако в интересующем нас случае фосфоров на основе молекулярных кристаллов, активированных органическими молекулами, условия неизмеримо проще, нежели в случае неорганических фосфоров, где матрицами являются ионные или валентные кристаллы и активаторами — ионы люминесцирующих атомов, причем все ингредиенты фосфора сильнее всего взаимодействуют между собой. Напротив, в замороженной парафиновой матрице силы взаимодействия молекул между собой и с внедренной органической молекулой малы по сравнению с внутримолекулярными силами. Вот почему ответы на многие весьма существенные для понимания механизма процесса вопросы, которые в случае неорганических фосфоров нередко представляют нелегкие проблемы, в интересующих нас случаях органических фосфоров с молекулярной решеткой решаются значительно проще. Ниже мы увидим, впрочем, что, несмотря на существенные различия в условиях, некоторые аналогии между неорганическими и органическими кристаллофосфорами имеются. Для удобства мы воспользуемся терминологией, применяющейся в случае неорганических фосфоров, и будем называть излучающие примесные молекулы активатором, а окружающие молекулы основной решетки растворителем или матрицей.

Прежде всего, вопрос о том, в какой составной части фосфора происходит поглощение света, в данном случае решается сразу: все парафины поглощают в шумановском ультрафиолете, ввиду чего за поглощение возбуждающего света (который расположен не далее среднего ультрафиолета или в видимой части) ответственны только примесные молекулы.

Следующий весьма существенный вопрос — о месте, где находятся молекулы активатора. Расположены ли они на поверхности или внутри кристалликов матрицы? Входят ли они в решетку, образуя твердый раствор замещения, или расположены в междоузлиях? Расположены ли они поодиночке или образуют группы из двух или большего числа атомов? В настоящий момент еще нельзя считать окончательно решенным весь комплекс намеченных выше или связанных с ними проблем, однако имеется материал, позволяющий сделать некоторые правдоподобные заключения.

Примеры изученных в нашей лаборатории спектров различных веществ в разных растворителях показывают, что наиболее благоприятные условия для возникновения квазилинейного спектра имеют место тогда, когда размеры молекулы активатора приблизительно равны размерам молекулы растворителя. Отсюда с большой вероятностью можно заключить, что активные молекулы, дающие квазилинейный спектр, не только находятся внутри кристалла-растворителя, но и входят в его решетку, замещая одну из молекул парафина. Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее на примерах линейных ароматических углеводородов, изученных Т. Н. Болотниковой¹⁴⁻¹⁵. Углеродный скелет молекул нормальных парафинов в кристаллическом состоянии представляет собой плоскую зигзагообразную цепочку, в вершинах которой и расположены атомы

углерода (рис. 10,а). Атомы водорода находятся в плоскостях, перпендикулярных к оси цепочки. Присоединение каждого звена CH_2 в молекуле парафина увеличивает длину цепочки на $2,53 \text{ \AA}$, что хорошо соответствует периодичности $2,5 \text{ \AA}$ в цепочке бензольных ядер ароматики. Сечение цепи, перпендикулярное к оси, близко к окружности радиуса $2,62 \text{ \AA}$. Расстояние между атомами водорода вдоль короткой оси молекулы ароматики, равное $5,5 \text{ \AA}$, хорошо согласуется с диаметром сечения цилиндра, соответствующего пространственному заполнению молекулы парафина. В тех случаях, когда получается квазилинейный спектр, имеется хорошее соответствие также и между размерами длинных осей (включая водородные атомы) молекул ароматики, с одной стороны, и того парафина, который дает наилучшие условия для возникновения квазилинейного

Активатор		Парафин	
Нафталин . .	7,2	Пентан . .	7,36
Антрацен . .	10	Гептан . .	10,0
Нафтацен . .	12,8	Нован . .	12,8

спектра, с другой. Это иллюстрируется следующей таблицей, где цифры означают размеры длинных осей молекул в единицах \AA .

Напротив, когда размеры молекулы парафина слишком велики, то линии спектра размываются. Так, например, спектр нафталина

в гексане и в гептане ухудшается по сравнению со спектром в пентане в соответствии с увеличением различия между размерами молекулы активатора и матрицы: полосы в гексане шире, нежели в пентане, а в гептане, в свою

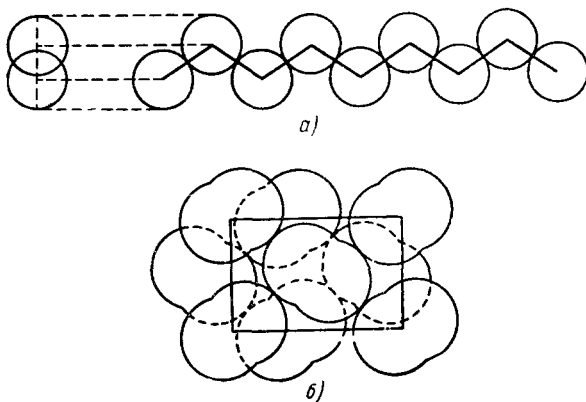


Рис. 10.

а) Строение молекулы нормального парафина; б) упаковка молекул в кристаллической решетке — проекция на плоскость, перпендикулярную к оси молекулы.

очередь, шире, нежели в гексане. Также и наоборот: когда размеры молекулы активатора (имеется в виду длинная ось) больше размеров молекулы матрицы, спектр теряет резкость. Примером может служить спектр антрацена (10 \AA) в пентане ($7,36 \text{ \AA}$), полосы которого размываются по сравнению со спектром антрацена в гексане, где имеется полное совпадение размеров. Эти соотношения размеров в высшей степени замечательны: трудно допустить, чтобы они были случайными. Эта уверенность укрепляется тем, что закономерность имеет простой наглядный смысл: наиболее резкий спектр получается тогда, когда пространственное заполнение молекулы активатора возможно точно соответствует пространственному заполнению молекулы матрицы, так чтобы молекула активатора могла фиксиро-

ваться в определенном положении внутри матрицы с минимальной деформацией, но и без излишней свободы расположения.

В случае молекул с нелинейным конденсированным расположением бензольных колец условия не так просты. Однако благоприятное для возникновения квазилинейного спектра соотношение между длинными осями молекул активатора и матрицы имеет место и для таких более сложных молекул — по крайней мере в исследованных нами случаях. Так, например, пирен (длина молекулы 7 Å) дает наиболее резкий спектр в гексане (8,75 Å), а 3,4-бензпирен (10 Å) — в гептане (10 Å) и в октане (11 Å). Напротив, в тех случаях, когда в качестве растворителя используется парафин со значительно большей длиной молекулы (например, цетан $C_{15}H_{32}$, длина молекулы которого равна 21 Å), спектр размывается настолько, что становится неотличимым от спектров в спиртовых и аналогичных растворах, дающих широкие полосы.

Упомянутая выше аналогия с неорганическими кристаллофосфорами состоит в том, что качество фосфора или даже сама возможность его образования зависят от соотношения размеров ионов или атомов активаторов с размерами катионов матрицы в тех случаях, когда путем «изоморфного» замещения последних образуются твердые растворы замещения, или, соответственно, — с размерами свободных промежутков между узлами решетки, когда атомы активаторов располагаются в междоузлиях (см. интересную дискуссию условий в последнем случае на примере цинксulfидных фосфоров, активированных атомами меди и других металлов, в работе Рила⁴⁴).

Интересно отметить также, что особенно благоприятные условия для образования люминофоров имеются в слоистых решетках. В этом случае возможность вхождения активирующих атомов (или ионов) внутрь решетки зависит от того, что между отдельными слоями, заполненными атомами или ионами, находятся большие промежутки, где могут располагаться атомы активаторов без деформации решетки. Возможно, что подобного рода эффект имеет место также и в наших парафиновых люминофорах.

Наконец, еще более близкая аналогия существует между изучаемым нами свечением примесных молекул и щелочноземельными люминофорами (MgO , SrO , MgS и т. д.), активированными трехвалентными ионами самария Sm^{+++} и другими редкоземельными ионами. В этом случае создаются благоприятные условия для возникновения флуоресценции с линейным спектром. Такая «линейная флуоресценция» на самом деле изучалась Томашеком⁴⁵, который показал, что спектр этой флуоресценции сильнее всего образом зависит от окружения, влияющего на положение спектра и число его линий. К сожалению, крайняя сложность спектра флуоресценции редкоземельных ионов и сильные поля в изученных решетках делают сколько-нибудь далеко идущую интерпретацию спектров по существу невозможной.

8. Обратимся теперь к обсуждению причин возникновения «мультиплетов» в квазилинейных спектрах. Выше мы видели, что характер расщепления меняется не только в зависимости от природы активатора (например: дублеты коронена при 77° К, мультиплеты бензпирена и т. д.), но и от других причин. Например, при понижении температуры от 77° до 20° К число компонент мультиплета бензпирена увеличивается. Далее, в тех случаях, когда спектр сохраняет резкость, в нескольких растворителях наблюдается определенная зависимость характера расщепления также и от растворителя. Наконец, «расщепление» за счет снятия вырождения в данном случае исключается. Это видно из того, что такая низкосимметричная молекула, как молекула 3,4-бензпирена, в которой вырожденные колебания вообще отсутствуют, дает мультиплеты с большим числом компонент.

Рассмотрим этот вопрос на примерах тех же веществ — коронена и 3,4-бензпирена. Спектр коронена, как мы видели, можно рассматривать как наложение двух смещенных относительно друг друга спектров. При этом в разных растворителях наблюдается зависимость величины расщепления от растворителя, на первый взгляд создающая впечатление о связи между величиной расщепления дублета $\Delta\nu$ и массой молекулы растворителя, а именно: $\Delta\nu=86, 72, 38$ в гексане, гептане и октане соответственно. Одно из возможных предположений состоит в том, что энергия испускаемого фотона частью затрачивается на создание медленных колебаний целых молекул растворителя относительно друг друга (так называемые гроссовские колебания, которые порядка десятков обратных сантиметров). Однако эта гипотеза не выдерживает критики по двум причинам: во-первых, изменение частоты в зависимости от массы растворителя происходит слишком быстро; в самом деле, отношение масс молекул $C_6H_{14} : C_7H_{16} : C_8H_{18} = 86 : 100 : 114$, и так как классическая частота обратно пропорциональна квадратному корню из массы, то для гексана и октана, например, частота изменилась бы не более чем на 10% вместо наблюдаемых на самом деле 50%. Во-вторых, поскольку $kT=60 \text{ см}^{-1}$ при 77° K , при такой температуре, кроме «красных» спутников, должны бы наблюдаться «фиолетовые» аналогично тому, как это имеет место в случае комбинационного рассеяния. Однако на самом деле этого не наблюдается.

Другим источником дублетного расщепления является уже упомянутый резонансный эффект, наблюдаемый в кристаллических спектрах и называемый «давидовским расщеплением». Давыдовское дублетное расщепление наблюдается в кристаллических спектрах в отсутствие других вырождений в тех случаях, когда в элементарной ячейке кристалла находится две молекулы. Если, однако, исходить из наиболее естественного предположения, что растворенное вещество равномерно распределяется по всей массе растворителя, то при малых концентрациях (обычно используемые концентрации порядка $10^{-5} - 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) расстояния между флуоресцирующими молекулами были бы слишком велики, чтобы диполь-дипольные взаимодействия ($\sim R^{-6}$) возбужденных молекул могли дать заметный эффект.

Если к сказанному о величине $\Delta\nu$ мы добавим еще отмеченное выше резкое изменение распределения интенсивности между компонентами дублетов при переходе от одного растворителя к другому (например, в случае коронена наблюдается обращение интенсивностей компонент при переходе от растворителя гексана к гептану), то будет правильнее описать наблюдаемые изменения дублетов в различных растворителях как изменчивость спектра в зависимости от растворителя, нежели как явления, связанные с внутримолекулярными процессами в излучающих молекулах.

Если мы теперь обратимся к спектрам пирена и 3,4-бензпирена, то там мы уже вообще не увидим никакой ясной связи между величиной $\Delta\nu$ и массой молекул растворителя, но зато число компонент в мультиплетных системах оказывается различным в разных растворителях и меняется от одного до пяти⁹.

Следует рассмотреть еще возможность объяснения мультиплетов за счет установления равновесного распределения по близким уровням энергии возбужденного состояния. В самом деле, это равновесие должно бы установиться за промежуток времени, значительно меньший времени жизни возбужденного состояния 10^{-8} сек . На самом деле, эта причина также не может дать искомого объяснения, так как расстояния между крайними компонентами мультиплетов в коронене — порядка 100 см^{-1} (в гексане оно равно 86 см^{-1}), в бензпирене — 150 см^{-1} . тогда как при 20° K $kT=15 \text{ см}^{-1}$, а при 4° K $kT=4 \text{ см}^{-1}$.

Изучение спектров тех же углеводородов при 20° К дало ряд новых существенных результатов. Понижение температуры почти в четыре раза повело к некоторым изменениям в спектрах. Так, например, в случае коронена наблюдается изменение распределения интенсивности между компонентами «мультиплетов» и возникают новые линии. При этом оказалось, что и новые линии укладываются в те же колебательные серии, как и серии, найденные при 77° К, вследствие чего у коронена число серий увеличилось до пяти-шести. Во-вторых, оказалось, что интервалы 86, 72, 38 см⁻¹, каждый из которых считался характерным для дублетов в определенном растворителе, на самом деле встречаются во всех растворителях, так что в гексане встречается не только интервал 86, но и 72 см⁻¹, а в гептане — не только 72, но и 86 см⁻¹ и т. п.

Таким образом, подтверждается, что изменение «расщепления» полос коронена в различных растворителях сводится просто к перераспределению интенсивности между одинаковыми колебательными сериями, и набор возможных интервалов между сериями один и тот же. Рис. 11 иллюстрирует это на примере одного из «мультиплетов» коронена в гексане и в гептане. Видно, что в каждой группе линий встречается не один интервал, но, по крайней мере, три интервала: 86, 72, 38 см⁻¹, одинаковых во всех растворителях.

Аналогичные результаты были получены при 20° К и в случае бензпирена. Здесь, как мы видели, также наблюдается ряд серий, число которых соответствует числу компонент «мультиплета». При этом интервалы между компонентами образуют ряд значений, в котором имеются значения, близкие или совпадающие с таковыми для интервалов между сериями коронена в различных растворителях (например, 54, 75, 85, 101 см⁻¹). Это показывает, что число и относительные смещения серий определяются, по крайней мере в основном, не свойствами излучающих молекул, а свойствами растворителей.

К этому следует добавить уже упомянутый факт, согласно которому в спектрах поглощения все линии головного мультиплета резонансно совпадают с линиями «мультиплета» 0'—0'' в спектре люминесценции, хотя о квазиравновесном распределении по уровням энергии не может быть и речи. Легко видеть, что вся эта на первый взгляд запутанная картина становится совершенно ясной, если допустить, что серии, образующие «мультиплеты», принадлежат различным, пространственно разделенным излучающим молекулам. В таком случае источником многообразия серий и вообще изменчивости спектра могут служить локальные различия кристаллического поля, в котором находятся излучающие молекулы.

Следующий опыт демонстрирует это с особенной ясностью. Фотографировались спектры флуоресценции растворов 3,4-бензпирена и пирена при 77° К, замороженных двумя способами: обычным быстрым замораживанием и медленным замораживанием. Оказалось, что в последнем

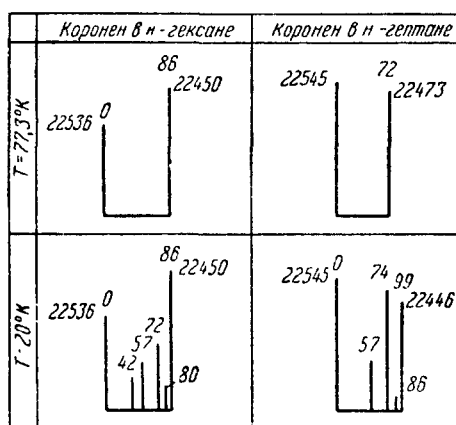


Рис. 11. Мультиплеты коронена в различных растворителях при 20° К (Шпольский и Климова¹⁹).

случае характер свечения меняется, что видно прямо на глаз: свечение при прочих равных условиях становится более слабым, и его цвет несколько изменяется, становясь голубым из сине-фиолетового. Рис. 12 схематически показывает, какие изменения происходят в спектре при медленном замораживании. Видно, что при этом условии в спектрах бензпирена в гексане и пирена в гептане исчезают коротковолновые компоненты «мультиплетов» и сильно ослабляются — самые длинноволновые. Визуальное рассмотрение замерзшего раствора показывает, что он уже по внешнему виду отличается от спрессованного снега, получающегося при быстром замораживании. А именно, при медленном замораживании на стенках кюветы возникают «морозные узоры», что указывает на образование более крупных кристаллов.

Нам представляется, что описанный опыт качественно может быть объяснен следующим образом. Только в кристаллическом состоянии, при осторожной кристаллизации, углеродный остов молекулы парафинов, входящей в решетку, имеет форму плоского зигзага, о которой уже

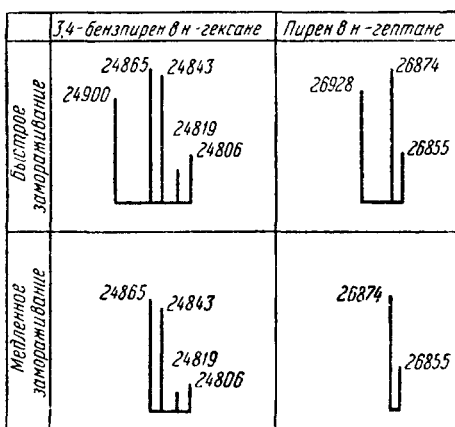


Рис. 12. Изменение спектров флуоресценции в кристаллических замороженных растворах в зависимости от скорости замораживания (Шпольский и Климова¹⁹).

молекулы частично не успевают перейти в наиболее устойчивую плоскую форму и входят в решетку в виде поворотных изомеров. Очевидно, что каждая такая аномальная молекула представляет собой «дефект» решетки и локальное поле в непосредственной близости от нее отличается от поля вблизи нормальных плоских молекул парафинов. Вместе с тем излучающие молекулы, которые располагаются вблизи различных «дефектов» решетки, испытывают различные возмущения, с чем и может быть связано возникновение «мультиплетов». Ясно, что, и наоборот, при медленном замораживании большая часть молекул парафинов успевает перейти в наиболее устойчивую плоскую форму и спектр испытывает упрощение. Описанная картина, по-видимому, представляет собой неизбежное следствие достоверно установленных фактов относительно природы нормальных парафинов. С другой стороны, существуют и другие источники «дефектов» решетки, которые также могут оказывать свое влияние на локальное поле в местах, где находятся излучающие молекулы.

Мы видим, таким образом, что спектр флуоресценции замороженного кристаллического раствора, сохраняя в основном свою индивидуальность, является структурно-чувствительным свойством. А именно, имеет место тот подчеркнутый выше факт, что мультиплетная структура является

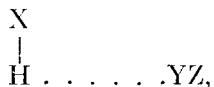
шла речь. Эта форма является наиболее устойчивой, однако наряду с ней осуществляется и ряд других форм, в которых одни части молекулы повернуты относительно других. Такие аномальные молекулы, очевидно, представляют собой изомеры, а именно поворотные изомеры данного парафина. Кривая потенциальной энергии парафина в зависимости от угла поворота имеет дискретный ряд минимумов, каждому из которых соответствует свой поворотный изомер. В газообразном и жидком состояниях нормальные парафины представляют собой сложную смесь поворотных изомеров. При быстром замораживании происходит нечто вроде закалки:

вкладом, вносимым в характер спектра микрокристаллической структурой. Вместе с тем высокое разрешение описанных спектров уже при азотных температурах и слабость взаимодействий в молекулярных кристаллах — особенно в кристаллах нормальных парафинов — приводят к замечательной возможности совершенно отчетливого отделения спектра, принадлежащего изучаемой молекуле, от усложнений, вносимых свойствами кристаллического растворителя.

9. До сих пор мы рассматривали только применение квазилинейных спектров к определению колебательных уровней нормального состояния излучающей молекулы. При этом мы видели, что мультиплетная структура спектра и ее зависимость от растворителя не только не уменьшает точности определения колебательных уровней, но, напротив, открывает путь для существенного повышения точности, так как для каждого колебательного уровня имеется возможность стольких независимых определений, каково число компонент мультиплета (см. табл. III).

Высокая чувствительность квазилинейного спектра к влиянию внутримолекулярных и межмолекулярных силовых полей создает возможность выявления очень тонких эффектов, обусловленных взаимодействиями молекул. Сюда относится, например, возможность обнаружения в электронно-колебательных спектрах водородной связи, спектроскопические исследования которой до сих пор были ограничены колебательными спектрами: инфракрасными и спектрами комбинационного рассеяния.

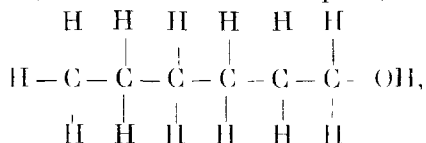
Как известно, водородная связь является своеобразным видом связи, происходящей при участии атома водорода и занимающей по величине энергии связи промежуточное место между сильной химической связью и слабой ван-дер-ваальсовой. Энергия водородной связи оценивается всего в 5—6 *ккал*. Она возникает между молекулами или внутри одной молекулы между группами атомов XH и YZ:



где Y — электроотрицательный атом, например O, N, Cl. Спектроскопически водородная связь в колебательных спектрах проявляется в понижении частоты валентного колебания XH и в появлении в колебательном спектре, наряду с линией, широкой полосы (а при некоторых условиях — только широкой полосы). Так, например, в воде и в спиртах валентные колебания группы OH, частота которых равна 3647 см^{-1} , в спектрах комбинационного рассеяния проявляются в виде линии только при высоких температурах, когда тепловое движение разрушает большинство водородных связей, или в слабых растворах в CCl_4 . При температурах, близких к комнатной, линия, соответствующая колебаниям группы OH, заменяется широкой полосой. Вопрос о происхождении этой размытой полосы до сих пор не может считаться окончательно решенным: существуют различные интерпретации, и возможно, что в каждой из них имеется доля истины. Но самый факт появления этой размытости в колебательных спектрах является широко используемым спектроскопическим критерием водородной связи. В твердом теле наличие водородных связей ведет к уменьшению расстояния между молекулами приблизительно на 1 \AA , т. е. примерно на 25% по сравнению с расстояниями в углеводородах, что ведет к появлению более компактных структур и, само собой разумеется, к усилению взаимодействия между молекулами.

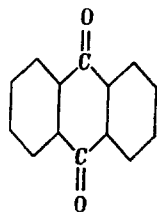
С указанными свойствами водородной связи мы сопоставляем тот факт, что в спиртовых (этанол, метанол) растворах спектры флуоресценции ароматических углеводородов даже при низких температурах сильно размыты и линии, хорошо разрешаемые в парафиновых растворах, сли-

ваются в широкие полосы. Этот факт делает вполне правдоподобным предположение, что размывание в данном случае обусловлено также водородными связями, возникающими между молекулами спирта, создающими сетку водородных мостиков. Подтверждением этой гипотезы могут служить следующие наблюдения. В высших спиртах, например, гексиловом

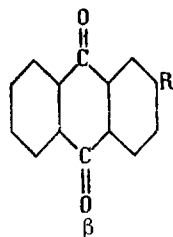
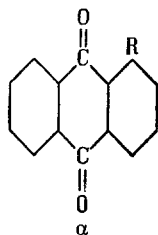


ввиду большой длины углеводородной части молекулы роль группы OH, ответственной за возникновение водородных связей, уменьшается. Этим, несомненно, объясняется тот факт, что отношение интенсивности линии, соответствующей колебаниям группы OH, к интенсивности полосы в спектрах комбинационного рассеяния высших спиртов увеличивается при увеличении длины углеводородной части молекулы спирта в пользу интенсивности линии⁴⁶. Аналогичное явление было недавно обнаружено в нашей лаборатории и в случае квазилинейных спектров. Так, например, в спектре флуоресценции пирена, который имеет в этаноловых растворах при 77° К обычный для спиртовых растворов размытый вид, — в гексиловом спирте при той же температуре проявляются характерные для квазилинейного спектра пирена дублеты.

Интересные наблюдения над влиянием внутримолекулярных взаимодействий на квазилинейные спектры производных антрахинона были опубликованы Д. Н. Шигориным с сотрудниками⁴⁷. Антрахинон

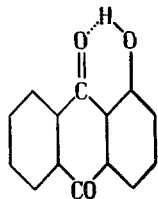


дает в гексане, гептане и октане при 77° К резкий квазилинейный спектр. В этом спектре⁴⁷, независимо от растворителя, отчетливо проявляется частота, в среднем равная 1664 см^{-1} . Эта частота, как известно из исследования инфракрасных спектров⁴⁹, принадлежит валентным колебаниям группы C=O. Совпадение частоты характеристического колебания C=O в антрахиноне, определенной из квазилинейных спектров флуоресценции и инфракрасных спектров, — факт сам по себе интересный ввиду того, что он может служить одним из доказательств правильности интерпретации квазилинейных спектров как электронно-колебательных спектров основного состояния. Однако особенно интересные результаты были получены при изучении спектров производных антрахинона. В органической химии, в зависимости от положения заместителя (R), различают α -производные (α) и β -производные (β):



Оказалось, что, когда заместитель ($R = Cl, NH_2, CH_3$) находится в β -положении, спектр сохраняет резкость; сохраняется также определяемая из спектра наиболее интенсивная частота, равная 1664 см^{-1} , т. е. частоте валентных колебаний группы $C=O$.

Если же заместитель находится в α -положении, то его влияние на спектр существенно зависит от природы этого заместителя. Так, например, если заместителем является гидроксильная группа (α -оксиантрахинон)

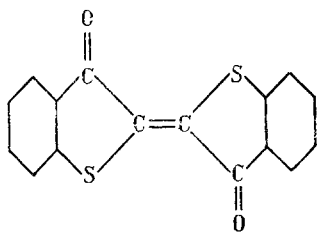


то возникает внутримолекулярная водородная связь; при этом спектр флуоресценции полностью теряет свою тонкую структуру и, кроме того, сильно смещается в красную сторону. Напротив, такие заместители, как метильная (CH_3), фенильная (C_6H_5) и метокси (OCH_3) группы, даже в α -положении практически не изменяют спектр флуоресценции антрахинона.

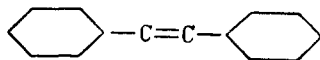
Атомы галогенов в качестве заместителей в α -положении оказывают существенное влияние на спектр, смещая и размывая его полосы. При этом степень и характер влияния можно сопоставить с различием в электроотрицательности галогенов, меняющейся при переходе от фтора к иоду и с различием в размерах атомов.

Эта работа может служить иллюстрацией возможности обнаружения внутримолекулярных взаимодействий по их влиянию на структуру квазилинейного спектра.

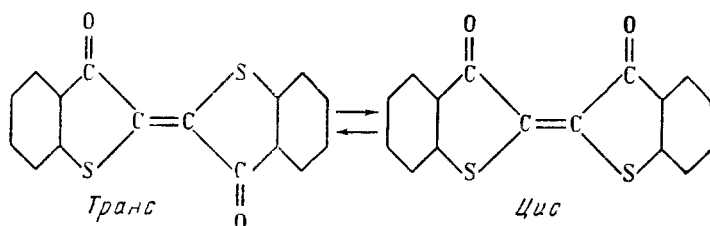
Интересные результаты были получены Р. Н. Нурмухаметовым, Д. Н. Шигориным и Н. С. Докунихиным⁴⁸ при исследовании спектра флуоресценции красителя тиондиго. Молекула этого красителя достаточно сложна и, в отличие от рассмотренных ранее ароматических углеводородов, содержит гетероатомы:



Спектры флуоресценции тиондиго в гексане и в гептане при $77^\circ K$ обнаруживают отчетливую линейную структуру. Оказалось возможным интерпретировать частоты наблюдаемых линий при помощи всего трех частот: 220, 480 и 1540 см^{-1} . Среди них наиболее характерной является частота 1540 см^{-1} , проявляющаяся самостоятельно и в комбинациях с двумя остальными частотами и их обертонами 6 раз. Эта частота близка к частоте колебаний 1535 см^{-1} , приписываемой валентному колебанию этиленовой группы $C=C$ в стильбене



На этом основании авторы интерпретируют частоту 1540 в тиюиндиго как частоту валентных колебаний этиленовой связи $C=C$. Интересно отметить, что, несмотря на наличие в молекуле тиюиндиго двух карбонильных групп $C=O$, в спектре флуоресценции этого красителя проявляется не карбонильная частота (равная для тиюиндиго на основании измерений инфракрасных спектров 1650 см^{-1} ⁴⁹), но этиленовая: $C=C$. Этот факт находится в согласии с наблюдениями над фотохимическим поведением тиюиндиго⁴⁹. Дело в том, что существуют два изомера этого красителя—транс и цис:



Обе формы разделены потенциальным барьером, для преодоления которого молекуле должна быть доставлена энергия, например, путем поглощения света. И действительно, взаимные превращения обеих форм молекулы при освещении (фотоизомеризация) были обнаружены Роджерсом с сотрудниками⁵⁰. Оказалось, что при освещении желтым светом равновесие между изомерами смещается вправо (*транс* \rightarrow *цис*), при освещении синим светом—влево. При этом флуоресцирует только транс-изомер, что объясняется пространственным затруднением, возникающим в цис-изомере, где обе группы $C=O$ расположены рядом и вследствие этого препятствуют компланарности молекулы.

Факт фотоизомеризации тиюиндиго находится в согласии с концентрацией энергии возбуждения в этиленовой связи, проявляющейся в квазилинейном спектре флуоресценции. Очевидно, что для осуществления фотоизомеризации симметричные части молекулы должны испытать поворот относительно друг друга. Этому способствует концентрация энергии в связи $C=C$, сопровождаемая разрыхлением второй связи и возникновением крутильных колебаний.

Приведенные примеры показывают, что имеются несомненные возможности применения квазилинейных спектров для изучения молекулярных взаимодействий и для решения структурных проблем.

10. Мы здесь не будем рассматривать вопрос о применении квазилинейных спектров для целей химического анализа, так как этому вопросу была посвящена наша предыдущая статья¹⁶. Здесь мы ограничимся немногими замечаниями. За время, прошедшее после опубликования упомянутой статьи, был выполнен и отчасти опубликован ряд работ, которые продемонстрировали на конкретных примерах возможности практического применения квазилинейных спектров. В настоящее время эти применения идут главным образом в двух направлениях: 1) определение канцерогенных веществ в загрязненном воздухе, в смолах (в частности, в табачной смоле), в некоторых копченых пищевых продуктах (Л. М. Шабад, П. П. Дикун²⁹); 2) определение тяжелой ароматики в нефтях и битумах (А. А. Ильина с сотрудниками, Р. И. Персонов). Поскольку речь идет о качественном анализе, квазилинейные спектры люминесценции представляют идеальный метод для быстрого и абсолютно достоверного отождествления определяемых индивидуальных веществ при крайне малых концентрациях. Ввиду высокой селективности квазилинейных спектров различных, близких по структуре или изомерных веществ, из которых одни облада-

ют, а другие не обладают канцерогенным действием, но обнаруживают в обычных условиях (в спиртовых или масляных растворах) перекрывающиеся спектры люминесценции (например, 3,4-бензпирен и 1,12-бензперилен). квазилинейные спектры позволяют просто и безошибочно различать такие вещества. Это свойство квазилинейных спектров также представляет их огромное преимущество*).

Применение квазилинейных спектров для количественного анализа, как и во всех случаях, когда приходится иметь дело с эмиссионными спектрами, — задача значительно более трудная и во всяком случае требующая дальнейшего исследования. В случае квазилинейных спектров дело не ограничивается установлением связи между концентрацией определяемого вещества и интенсивностью его спектральных линий, но при наличии в спектре мультиплетов необходима большая осторожность в выборе аналитических линий, так как некоторые компоненты мультиплетов обнаруживают аномальное поведение при изменении концентрации (Л. Пестель и А. Сьэ²⁸).

Последнее замечание касается ограничений применимости метода. Этот вопрос отчасти рассматривался в предыдущей статье¹⁶. Разумеется, как всякий метод, применение квазилинейных спектров имеет свои ограничения. Может показаться очевидным, что в данном случае неизбежное ограничение обусловлено растворимостью интересующих веществ в нормальных парафинах. На самом деле положение более благоприятно, так как имеется некоторое свойство, отмеченное уже Боуэном²³ и названное им специфичностью. Оказывается, например, что перилен может быть извлечен из породы бензолом или хлороформом, но при добавлении в раствор избытка соответствующего парафинового углеводорода (например, гексана) и замораживании спектр сохраняет все свойства замороженного гексанового раствора. То же самое имеет место в случае ацетоновых растворов. Наконец, уже упомянутый выше факт появления структуры в спектрах замороженных растворов в гексилловом, гептиловом и других высших спиртах указывает, что, вероятно, имеются и другие классы растворителей, кроме нормальных парафинов, которые обладают свойством выявлять тонкую структуру спектра при низких температурах.

Расширение круга веществ, спектры которых обнаруживают линейную структуру, создание соответствующих атласов спектров, наконец, новые применения метода — таковы дальнейшие проблемы в этой интересной области.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Прихотько, Оптика и спектроскопия 3, 434 (1957).
2. P. P e s t e i l, Ann. de Physique 10, 128 (1955).
3. D. S. M c C l u r e, Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals. Part 1. Molecular Crystals (в сборниках: F. Seitz and Turnbull, Solid State Physics. Vol. 8, p. 1, 1959).
4. Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, Л. А. Климова, ДАН 87, 935 (1952).
5. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, Изв. АН СССР, сер. физич. 18, 673 (1954).
6. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, ДАН 111, 1227 (1956).
7. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, Изв. АН СССР, сер. физич. 20, 471 (1956).

* Согласно сообщению проф. Р. Латарже, в лаборатории имени Пастера Института радия и Пастеровского института в Париже качественное и количественное определение бензпирена уже в течение года с успехом ведется при посредстве квазилинейных спектров. Количественный метод, разработанный в этой лаборатории Мюэлем, позволяет определять концентрацию бензпирена с ошибкой, меньшей 10%. (Прим. при корректуре.)

8. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, Э. А. Гирджияускайте, *Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии*, том I. Молекулярная спектроскопия, Львов, 1957, стр. 27.
9. Э. В. Шпольский, Э. А. Гирджияускайте, *Оптика и спектроскопия* 4, 20 (1958).
10. Э. А. Гирджияускайте, *Диссертация*, Москва, 1958.
11. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, *Изв. АН СССР, сер. физич.* 23, 23 (1959).
12. Н. И. Жирнов, *Оптика и спектроскопия* 6, 162 (1959).
13. Т. Н. Болотникова, *Изв. АН СССР, сер. физич.* 23, 29.
14. Т. Н. Болотникова, *Оптика и спектроскопия* 7, 44, 242 (1959).
15. Т. Н. Болотникова, *Диссертация*, Москва, 1959.
16. Э. В. Шпольский, *УФН* 68, 51 (1959).
17. Э. В. Шпольский, *Сборник статей памяти Г. С. Ландсберга*, Москва, 1959, стр. 296.
18. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, *Оптика и спектроскопия* 7, 852 (1959).
19. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, *Доклад на VIII совещании по люминесценции*, октябрь 1959.
20. Э. В. Шпольский, Р. И. Персонов, *Оптика и спектроскопия* 8, 328 (1960).
21. Р. И. Персонов, *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 1960 (в печати).
22. А. Я. Хесина, *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 1960 (в печати).
23. E. J. Bowen, B. Brocklehurst (Physical Chemistry Laboratory, The Oxford University), *J. Chem. Soc. (London)*, November 1954, p. 3875—3878.
24. E. J. Bowen, B. Brocklehurst, *J. Chem. Soc. (London)*, December 1955, p. 4320—4331.
25. M^{lle} Andrée Ciaïis, M^{me} Louise Pesteil (Faculte de Sciences de Marseille, Laboratoire de Physique), *C. R.*, 248, p. 1308—1311 (1959).
26. M. Paul Pesteil, M^{lle} Andrée Ciaïis, *C. R.* 248, p. 1795—1798 (1959).
27. M^{lle} Andrée Ciaïis, M. Paul Pesteil, *C. R.* 248, p. 2321—2323 (1959).
28. M^{me} Louise Pesteil, M^{lle} Andrée Ciaïis, *C. R.* 249, p. 528—530 (1959).
29. Л. М. Шабadini П. П. Дикун, *Загрязнение атмосферного воздуха канцерогенным веществом*, Медгиз, 1959.
30. H. Sponer, E. Teller, *Reviews of Modern Physics* 13, 76 (1941).
31. J. V. Birks, A. J. W. Cameron, *Proc. Roy. Soc. A249*, 297 (1959).
32. J. Ferguson, *J. Chem. Phys.* 28, 765 (1958).
33. Northrop, Simpson, *Physica* 20, 1122 (1954).
34. В. Л. Броуде, А. Ф. Прихотько, Э. И. Рашба, *УФН* 67, 119 (1959).
35. Th. Förster und Kasper, *Zs. Elektrochem.* 59, 976 (1955).
36. G. H. Wannier, *Phys. Rev.* 52, 191 (1937).
37. А. С. Давыдов, *Теория поглощения света в молекулярных кристаллах*, Киев, 1951.
38. Lyons, *J. Chem. Soc., London*, 1957, p. 5004.
39. Н. Мотт, Р. Герни, *Электронные процессы в ионных кристаллах*. Перевод под ред. А. Ф. Иоффе, Москва, 1950.
40. R. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 811 (1957).
41. Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, *ЖЭТФ* 21, 142 (1951).
42. А. А. Ильина, Э. В. Шпольский, *Изв. АН СССР, сер. физич.* 15, 585 (1951).
43. Б. С. Непорент, В. И. Клочков *Изв. АН СССР, сер. физич.* 20, 601 (1956).
44. N. Riël, *Trans. Faraday Soc.* 35, 135 (1939).
45. R. Tomaschek, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 21, 268 (1942).
46. В. И. Малышев, *УФН* 63, 323 (1957).
47. Д. Н. Шигорин, П. А. Щеглова, Р. Н. Нурмухаметов, Н. С. Докунихин, *ДАН* 120, 1242 (1958).
48. Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, *Материалы VIII совещания по люминесценции*, Минск, 1959.
49. Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, А. Е. Грибова, *ЖФХ* 29, 867 (1955).
50. Rogers, Margerum, Wuman, *JACS*, 79, 2464 (1957).
51. П. И. Дикун, *Вопросы онкологии* 5 (№ 7, 8, 12) (1959).
52. Robertson, *Organic Molecules and Crystals*, 1953.
53. M. Kasha, *Discus. Faraday Soc.*, 1951.
54. R. Latarjet, частное сообщение.