

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПРИРОДЕ КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫХ СПЕКТРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*)

Э. В. Шпольский

I. НЕКОТОРЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

За последнее время изучение квазилинейчатых спектров принесло значительное число новых интересных результатов. Изучены спектры многочисленных новых соединений. Так, П. П. Дикун¹ получил и променил спектры около 40 производных 1,2-бензантрацена с алкильными и галогенными заместителями в различных положениях как в основной антраценовой системе, так и в добавочном бензольном кольце. При этом было показано, что спектры изомерных молекул существенно различаются по числу, расположению и относительной интенсивности линий, ввиду чего имеется полная возможность их различия при спектральном анализе. Получены и проанализированы с определением основных колебательных частот спектры ряда новых, ранее не изучавшихся нашим методом соединений. К их числу относятся полиеновые и полифенильные цепочки (рис. 1): стильтен (В. Л. Левшин и Х. И. Мамедов², Г. В. Гобов³), толан, дифенил, терфенил, кватерфенил, дифенил-бутадиен (Гобов³, Болотникова и Гобов⁴).

Большой интерес представляет также азулен — изомер нафталина, обладающий своеобразной структурой (рис. 2) и обнаруживающий необычные спектроскопические свойства. Его квазилинейчатый спектр при 77° К получен и проанализирован З. С. Рузевичем⁵.

Наряду с работами, проводившимися при азотных температурах, были выполнены исследования при более низких температурах — водородных (20° К) и гелиевых (4,2° К). В этих условиях был подвергнут детальному исследованию важный класс полициклических ароматических углеводородов (структурные формулы см.¹⁰, стр. 218): пирен (Л. А. Климова⁶) и ряд его важнейших производных: бензпирены-3,4 и -1,2 и дibenзпирены-3,4,6,7 и -3,4,8,9 (Э. В. Шпольский и Л. А. Климова⁷⁻⁹). Наконец, в качестве наиболее сложных из изученных соединений следует назвать фталоцианины и протопорфирины. В качестве продолжения ранее опубликованной работы (Ф. Ф. Литвин и Р. И. Персонов¹¹), в новой работе особенно детально были изучены и проанализированы спектры люминесценции и поглощения фталоцианина без металла (Р. И. Персонов¹²), а также комплексы фталоцианина с уранилом (А. Н. Теренин, Г. И. Ко-бышев, Т. Н. Лялин¹³).

Продолжали развиваться также применения квазилинейчатых спектров к качественному и количественному анализу. Здесь, наряду

*) Расширенное изложение доклада, прочитанного на пленарном заседании XI Съезда по молекулярной люминесценции АН СССР и АН БССР в Минске 15 сентября 1962 г.

с разработкой высокочувствительных и точных методов количественного анализа на 3,4-бензипирен — важнейший и широко распространенный в современных городских условиях канцерогенный углеводород (Б. Мюэль и Ж. Лакруа¹⁴, П. П. Дикун¹⁵, Р. И. Персонов¹⁶), необходимо назвать интересные работы по отождествлению тяжелой ароматики в нефтях, битумах и газоносных глинах (А. А. Ильина с сотрудниками¹⁷, А. А. Ильина и Р. И. Персонов¹⁸).

Каковы же результаты этих работ?

Как известно, задача спектроскопического исследования далеко не исчерпывается получением спектра и определением длин волн его линий. Сфотографированный или записанный спектр необходимо интерпретировать. В результате интерпретации электронно-колебательного молекулярного спектра прежде всего должны быть определены частоты внутримолекулярных колебаний. Получаемая таким путем система колебательных собственных частот уже сама представляет ценность как характеристика молекулы, а если еще удается определить симметрию

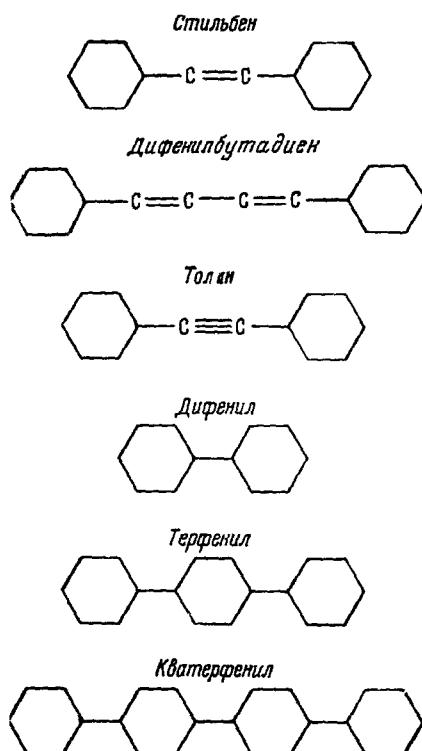


Рис. 1. Структурные формулы полиеновых и полифенильных цепочек.

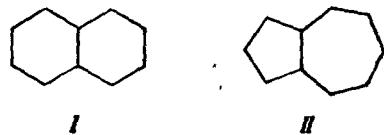


Рис. 2. Структурные формулы нафталина (I) и азулена (II).

колебаний, то можно делать далеко и глубоко идущие заключения о структуре сложных молекул. В наших первых работах важно было сравнить получаемые нашим методом частоты с определяемыми независимым путем, например из спектров комбинационного рассеяния, с тем, чтобы убедиться в том, что мы имеем дело действительно со спектрами изучаемых молекул, а не каких-нибудь более сложных «центров». После того как мы в этом убедились на примерах простых молекул, мы получили право пользоваться результатами интерпретации квазилинейчатых спектров для изучения симметрии искаженных молекул. Все это и выполнено в работах, о которых я только что упоминал. Разумеется, я не могу в одном докладе обсудить все полученные при этом результаты. Вместо этого я приведу несколько примеров скорее для иллюстрации возможностей нашего метода, нежели для обсуждения связанных с этими результатами проблем молекулярной спектроскопии. Остальную часть доклада я посвящу обсуждению проблем природы и происхождения квазилинейчатых спектров.

В качестве первого примера я остановлюсь на одной из проблем спектроскопии нафталина, выдвинутой еще в 1954 г. важной работой Мак-Клюра¹⁹, исследованной затем Т. Н. Болотниковой²⁰ и окончательно решенной в работах Д. П. Крэйга²¹, а также Д. П. Крэйга и Л. Е. Лайонса в 1961 и 1962 гг.²²

Мак-Клюр исследовал именно спектры поглощения и флуоресценции нафталина в твердом растворе полностью изоморфного с нафталином дурола (симметричный тетраметилбензол). Благодаря близости молекулярных и кристаллографических параметров обоих веществ молекулы нафталина, внедренные в решетку дурола, с максимальным приближением образуют «ориентированный газ». При таких условиях Мак-Клюр обнаружил в спектре флуоресценции две последовательности линий, поляризованных во взаимно перпендикулярных направлениях. Одна из этих последовательностей, поляризованная параллельно длинной оси молекулы нафталина, начинается с линии $0' - 0''$ (31731 см^{-1}), другая, поляризованная параллельно короткой оси молекулы, начинается не от перехода $0' - 0''$, но

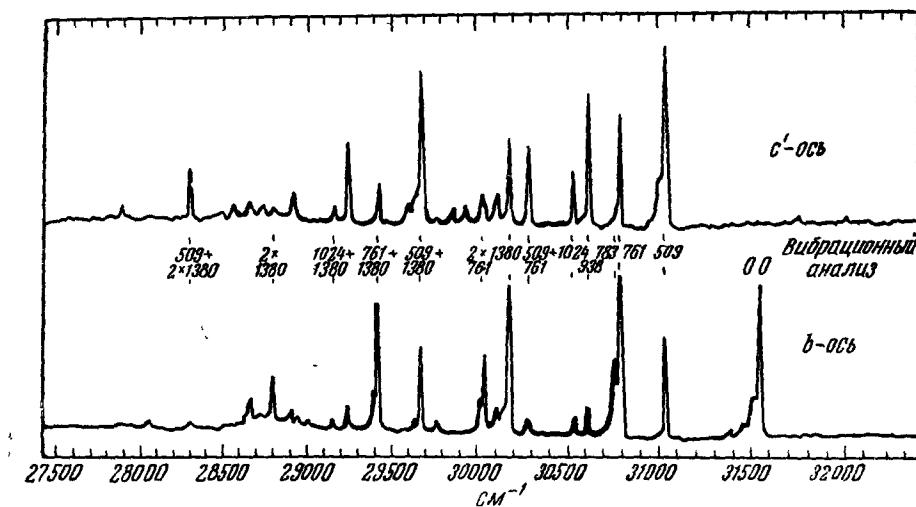


Рис. 3. Анализ спектра флуоресценции нафталина (по Мак-Клюру).

ее начало, по Мак-Клюру, смешено на 509 см^{-1} (рис. 3); эта частота 509 см^{-1} была отнесена к числу полносимметричных колебаний нафталина, так как она входит в комбинации со всеми остальными полносимметричными частотами. Однако по поводу точной величины этой частоты, по Мак-Клюру равной 509 см^{-1} , в литературе существовали большие разногласия. Что же касается поляризации, то было неизвестно, каким образом наложение на переход $0' - 0''$ полносимметричного колебания может повернуть на $\pi/2$ плоскость поляризации. Болотникова²⁰ получила и проанализировала резкий квазилинейчатый спектр флуоресценции нафталина в n -пентане при 77° К . Оказалось, что при смещении на 177 см^{-1} этот спектр совпадает со спектром нафталина в дуроле, полученным Мак-Клюром. В частности, в нем также имеются две системы линий, различной интенсивности, которые как раз и соответствуют двум различно поляризованным системам линий нафталина в дуроле. Что же касается интерпретации причины изменения поляризации второй системы, то, как показала Болотникова, причина этого должна состоять в том, что имеется не одна частота 509 см^{-1} , а две, и обе они, хотя и близки к частоте 509 см^{-1} , но, в пределах возможностей метода, заметно от нее отличаются. Эти частоты таковы: полносимметричная частота 517 см^{-1} , легко входящая в комбинации с другими полносимметричными частотами, и частота 495 см^{-1} , равная сдвигу начала последовательности поляризованных линий относительно перехода $0' - 0''$. Эту частоту 495 см^{-1} Болотникова интерпретировала как неполносимметричную

частоту класса β_{1g} , которая, как показывают простые соображения, основанные на теории групп, как раз и должна вызывать искомое изменение направления поляризации. Нам доставило большое удовлетворение подтверждение этой интерпретации, которое она получила в опубликованной в 1961 г. замечательной работе Д. П. Крэйга и его сотрудников²¹. Воспользовавшись установкой с мощной дифракционной решеткой (разрешающая сила 300 000), Д. П. Крэйг впервые разрешил вращательную структуру спектра пиронафталина. При этом, благодаря тому, что контур ротационной полосы различен для случаев полно- и неполносимметрических колебаний, Крэйг имел возможность бесспорно установить симметрию колебаний и полностью подтвердил интерпретацию Болотниковой.

Так подробно остановился на этом, казалось бы, частном случае потому, что он позволяет сделать ряд принципиально важных выводов. Во-первых, поскольку поворот плоскости поляризации вследствие наложения колебаний типа β_{1g} является особенностью спектра газа, описанные результаты показывают, что молекулы нафталина в применяемой нами парафиновой матрице действительно находятся в молекулярно-дисперсном и при том не деформированном состоянии, т. е. в состоянии молекул ориентированного газа. Это следует рассматривать как одно из самых тонких доказательств правильности наших представлений о природе квазилинейчатых спектров как о чисто молекулярных спектрах. Во-вторых, эти результаты являются прекрасной иллюстрацией возможностей метода квазилинейчатых спектров для решения тонких спектроскопические вопросов.

Вполне естественно, что этот метод позволяет не только констатировать сохранение параметров и симметрии молекулы, внедренной в чужую матрицу, но и дает критерии для суждения об очень малых деформациях молекул. Эти критерии связаны с правилами отбора. Чтобы это продемонстрировать на конкретных примерах, я рассмотрю некоторые результаты двух новых работ: работы г-жи Л. Пестейль и г-жи Мадлен Рабо по спектроскопии фенантрена и дейтерофенантрена в *n*-пентановой матрице при 20° К²² и уже упоминавшейся работы Л. А. Климовой по спектроскопии пирена при 20 и 4° К⁶. Одна из прекрасных фотографий, полученных Л. А. Климовой, приведена на рис. 4 (см. вклейку).

В этой работе, как обычно, помимо измерения длин волн был выполнен вибрационный анализ, который позволил определить частоты собственных колебаний молекулы. Случилось, однако, так, что когда работа была фактически закончена, была опубликована работа Мекке и Клее²⁴, которые тщательно и при большом разрешении изучили спектры комбинационного рассеяния и инфракрасные спектры того же пирена и некоторых его производных. Сравнение с результатами Климовой показало, что для частот одинаковой симметрии оба метода — наш метод квазилинейчатых электронно-колебательных спектров и метод чисто колебательных спектров, которым пользовались Мекке и Клее, — дали результаты, совпадающие в пределах $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ или даже меньше при абсолютной величине частот от 406 до 3043 см^{-1} (частота колебаний связи C—H) (табл. I).

К аналогичным результатам привела работа Пестейль и Рабо в случае фенантрена. Здесь оказалось возможным сравнить результаты анализа электронно-колебательного спектра с чисто колебательными, исследованными Матье. Было бы ошибкой думать, что ценность этих работ состоит только в оправдании законности нашего метода определения собственных частот молекулы. Не меньшую ценность и более тонкие заключения позволяет делать сравнение результатов применения правила отбора в обоих случаях.

Таблица I

№ п/п	Основные колебательные частоты пирена, наблюдаемые в спектре флуоресценций		Колебательные частоты, наблюдаемые в спектре комбинационного рассеяния (Мекке и Клее ²⁴)			Соответствующие частоты, наблюдаемые в инфракрасном спектре (Мекке и Клее ²⁴)			Тип колебаний (Мекке и Клее ²⁴)
	$\Delta\nu$, см^{-1}	интенсивность	$\Delta\nu$, см^{-1}	интенсивность	тип симметрии	$\Delta\nu$, см^{-1}	интенсивность	тип симметрии	
1	406	и	349						ω
2	456	ср	406	сл	α_g	456	о. сл	β_{1u}	Γ
3	3498	ср				497	ср	β_{3u}	ω
4	559	сл	558	сл		589	сл	к	
5	590	сл	591	ср	α_g	675	о. сл	к	
6	678	сл				734	ср	к	ω
7	736	и							
8	802	и				945	о. сл	к	
9	945	сл							
10	1028	сл							
11	1067	ср	1067	сл	α_g				$\delta?$
12	1107	и	1108	сл	β_{1g}				δ
13	1143	ср	1142	ср	α_g				$\omega?$
14	1183	сл	1184	сл	α_g	1283	о. сл	к	
15	1232	ср							
16	1240	сл	1239	о. и	α_g				
			1308						
17	1325	ср	1327	о. сл					ω
18	1366	ср	1369	сл	β_{1g}				
19	1369	сл							
20	1405	о. и	1407	о. и	α_g				
21	1500	ср	1500	о. сл					
22	1551	ср	1551	о. сл					
23	1595	ср	1594	и	β_{1g}				ω
24	1631	ср	1631	о. и	α_g				ω
			2872	ср					
25	3043	сл	3046	ср	β_{1g}				

Обозначения: о. и — очень интенсивная; и — интенсивная; ср — средней интенсивности; о. сл — очень слабая; сл — слабая; к — частоты, которые по симметрии не должны быть активны в ИК-спектре; ω — колебания углеродных атомов в плоскости молекулы; Г — колебания углеродных атомов вне плоскости молекулы; δ — колебания, происходящие с изменением угла между двумя соседними атомами углерода и атомом водорода, связанным с одним из этих углеродных атомов.

В этой связи представляет большой интерес историческое замечание, приведенное Мекке и Клее²⁴ в их работе. Почти точно 100 лет назад, когда спектроскопия, и в особенности молекулярная спектроскопия, делала еще свои первые шаги, Тиндалль отметил, что наличие определенных собственных частот системы частиц еще недостаточно для того, чтобы свет тех же частот интенсивно поглощался. Тиндалль писал в 1865 г.: «Атомы и молекулы любого газа имеют определенные частоты колебаний, и те волны эфира поглощаются особенно интенсивно, периоды повторения (recurrence) которых синхронны с периодами молекул, через которые они проходят»²⁵. А в 1872 г. он писал, что «одного только совпадения периодов недостаточно, чтобы вызвать мощное поглощение и излучение, что в добавление к этому молекулы должны быть так построены, чтобы доставлять точки приложения (points d'arrii) для эфира»²⁶.

Если принять во внимание малое количество сведений и примитивность теоретических представлений того времени, то приходится удивляться замечательной физической интуиции Тиндаля, который не даром был преемником Фарадея на кафедре Королевского института Великобритании. В самом деле, мы теперь хорошо знаем, каковы эти «points d'apri», наличие которых необходимо для осуществления «поглощения и излучения» света. Именно, говоря современным языком, существование определенных уровней энергии еще не достаточно для того, чтобы в спектре проявились частоты, соответствующие переходам между этими уровнями. Для того чтобы эти частоты проявлялись, должны быть удовлетворены определенные правила отбора, которые в свою очередь зависят от симметрии молекулы. При этом чем выше симметрия, тем большее число переходов между уровнями оказываются защищеными, соответственно, тем меньшее число частот может наблюдаться экспериментально. Поскольку решающую роль играет симметрия, у нас имеется надежный руководитель. Это — теория групп, которая все больше входит в обиход физика. В частности, теория групп позволяет подсчитать для каждой точечной группы максимальное число возможных колебаний каждого класса симметрии. Часто оказывается, однако, что число собственных колебаний, получаемых путем вибрационного анализа квазилинейчатого спектра, меньше числа полносимметричных колебаний, предсказываемого теорией групп. Так, например, для нафтилина число колебаний A_1 по теории групп равно 9 (5 для углеродного скелета и 4 для водородов), но вибрационный анализ дает только семь колебаний с частотами меньше 1700 см^{-1} ; в случае аценафтена, в соответствии с его более низкой симметрией, число колебаний A_1 по теории групп равно 21 (11 колебаний С — С и 10 колебаний С — Н); вибрационный анализ дает 13 колебаний с частотами, меньшими 1700 см^{-1} . Тот факт, что в этих и в ряде других случаев наблюденное число частот оказалось меньшим предсказываемого теорией групп, не вызывает беспокойства по двум причинам: во-первых, анализ проведен только до частоты 1700 см^{-1} , выше которой, несомненно, имеются еще частоты; во-вторых, по разным причинам число наблюдаемых частот на самом деле может быть несколько меньшим предсказываемого теорией групп.

Оказывается, однако, что в случаях фенантрена и пирена число частот, получаемых путем вибрационного анализа квазилинейчатых спектров, значительно больше числа полносимметричных колебаний, предсказываемого теорией групп, и возникает проблема выяснения причин этого расхождения. Дело обстоит следующим образом: в случае фенантрена с его низкой симметрией C_{2v} теория групп предсказывает максимально 23 полносимметричных колебания, а наблюденные при 20° K 52 линии в спектре флуоресценции и 41 линия в спектре фосфоресценции сведены Л. Пестейль и М. Рабо²³ к 39 частотам. В спектре пирена, молекула которого имеет более высокую симметрию D_{2h} , число полносимметричных колебаний A_g по теории групп равно 13. Л. А. Климова, которая провела измерения до значительно более высоких частот, нежели 1700 см^{-1} , свела 112 наблюденных в одной последовательности линий к 25 частотам (рис. 4). Для объяснения этого избыточного числа собственных частот можно указать одну из следующих двух причин: а) молекулы фенантрена и пирена в замороженной парафиновой матрице немного деформируются, вследствие чего некоторые правила отбора перестают действовать и обнаруживаются колебания, запрещенные для данной группы симметрии; б) вследствие возмущений, обсуждение которых завело бы нас слишком далеко, проявляется неполносимметричное колебание (β_2 в случае фенантрена или β_{1g} в случае пирена), участие которого ведет к повороту диполя на $\pi/2$ в плоско-

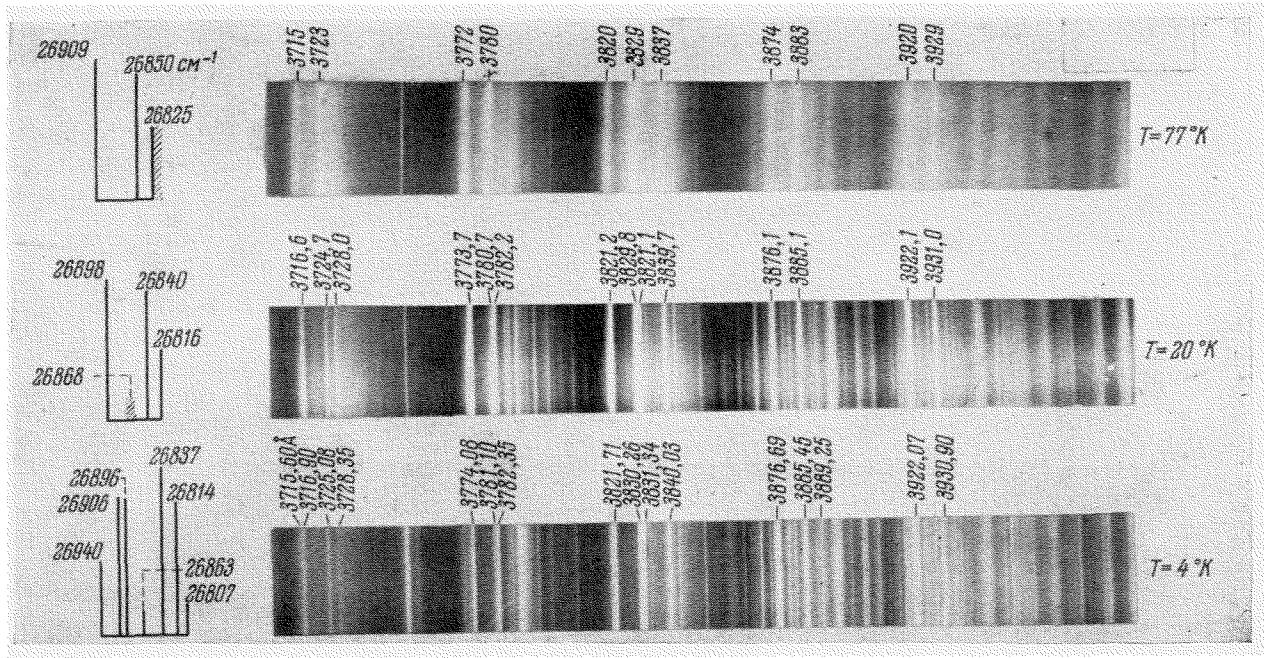


Рис. 4. Спектр флуоресценции пирена в гексане при различных температурах (части спектра).
Плоская дифракционная решетка. Линейная дисперсия $\sim 5 \text{ \AA/mm}$ (Л. А. Климова)

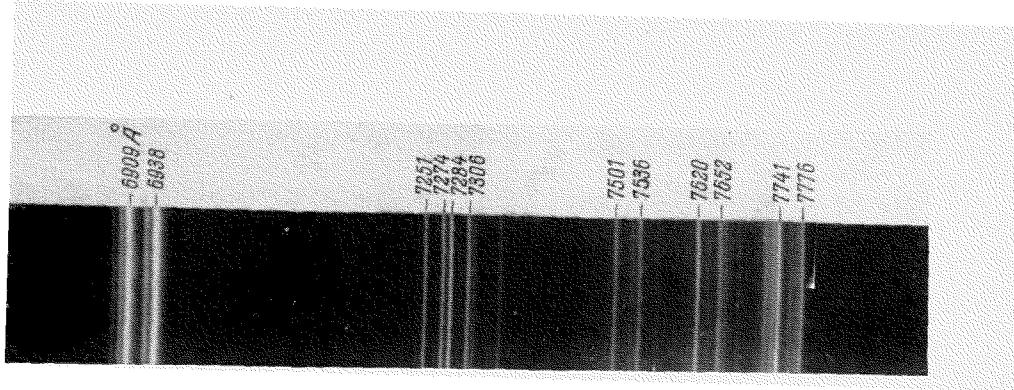


Рис. 6. Спектр флуоресценции фталоцианина в *n*-октане при 73,3° К.
Спектрограф ИСП-67 с камерой $F=1500$ м.м. Линейная дисперсия 20 Å/м.м у 6900 Å.

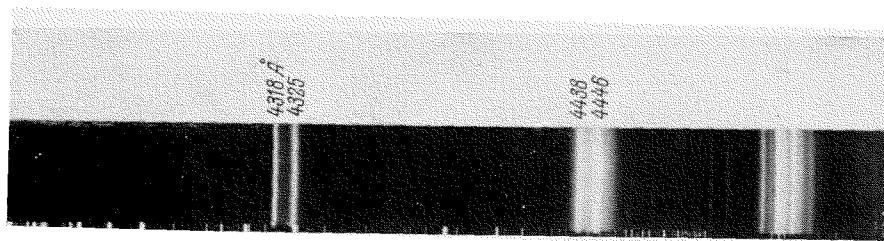


Рис. 8. Часть спектра флуоресценции коронена в *n*-октане при 77,3° К.
Спектрограф ИСП-67 с камерой $F=1500$ м.м. Линейная дисперсия 3,5 Å/м.м у 4200 Å.

сти молекулы, и возникновение последовательности линий, поляризованных в перпендикулярном направлении наподобие того, как это имеет место в случае нафталина.

В настоящее время еще нет достаточного количества экспериментальных данных для решения вопроса в пользу той или иной гипотезы, но проблема формулирована отчетливо, и можно надеяться, что такие данные появятся в ближайшее время.

При сопоставлении колебательных частот, получаемых в результате вибрационного анализа квазилинейчатых спектров различных многоядерных ароматических углеводородов, легко удается заметить простые закономерности. К числу их относится наличие общих частот у различных углеводородов и влияние симметрии молекулы на интенсивность этих общих частот. Так, например, хотя молекула коронена состоит из семи конденсированных бензольных колец, расположение этих колец таково, что молекула коронена принадлежит к тому же классу симметрии D_{6h} , что и молекула бензола. Анализ спектра коронена обнаруживает, что наибольшей интенсивностью в нем обладает частота 992 см^{-1} , точно совпадающая с самой интенсивной полносимметричной частотой бензола, которая интерпретируется как частота «дыхания» молекулы. Наоборот, изомерные молекулы, хотя бы состоящие из одинакового числа бензольных колец в несколько различном конденсированном расположении, могут совсем не иметь общих частот или иметь малое число таких частот, и притом сильно отличающихся по интенсивности. Этого можно ожидать в тех случаях, когда одна из молекул обладает более высокой симметрией, нежели другая; при этом условии у более симметричной молекулы проявятся новые правила отбора, вследствие которых могут оказаться запрещенными как раз наиболее интенсивные частоты менее симметричной молекулы. Интересные примеры такого соотношения дает сравнение наборов собственных частот двух изомерных производных пирена: 3,4- и 1,2-бензопирены. Из них последняя молекула обладает более высокой симметрией (C_{2v}), нежели первая (C_1). При сравнении частот обеих молекул оказывается, что, например, самая интенсивная частота 3,4-бензопирена 1389 см^{-1} у 1,2-бензопирена обнаруживается как очень слабая; такое же соотношение имеет место и для остальных трех общих частот обеих молекул. Это обстоятельство имеет большое практическое значение при анализах по квазилинейчатым спектрам: благодаря этому различию спектры изомерных молекул настолько сильно отличаются друг от друга, что смешать их невозможно.

Интересные факты обнаруживаются при сопоставлении результатов анализа спектров описанных выше цепочечных молекул с участием бензольных ядер при наличии или отсутствии сопряжения (см. рис. 1). Так, например, у этих молекул можно во всех случаях установить наличие частоты 1000 см^{-1} и близких к ней 998 и 980 см^{-1} , а также частоты 1600 см^{-1} . Первая — очень близка к уже упоминавшейся «дыхательной» частоте бензольного кольца, а вторая, 1600 см^{-1} , близка к интенсивной неполносимметричной частоте бензольного кольца. Наличие сопряжения у дифенил-полиенов меняет дыхательную частоту до 1000 см^{-1} , тогда как при отсутствии сопряжения у дигенцила и толана она воспроизводится почти точно. Другие закономерности см. в оригинальной работе⁴.

В качестве последнего примера я остановлюсь на работе Персонова по спектроскопии фталоцианина.

Сначала — несколько слов об этих замечательных молекулах. Фталоцианинами называется серия красителей, обладающих экстраординарной стабильностью. Фталоцианин без металла имеет состав $C_{32}H_{18}N_8$, т. е. состоит из 58 атомов и является исходным веществом для серии соединений с металлами $C_{32}H_{16}N_8M$, $M = Be, Mg, Fe, Cu$ и т. д. Помимо своего

значения как красителей фталоцианины важны своей структурной аналогией с природными соединениями — порфиринами, хлорофиллом и гемоглобином. Структурная формула фталоцианина без металла представлена на рис. 5. Размеры молекул фталоцианина (15 \AA) таковы, что неоднократно появлялись сообщения о том, что эти молекулы удается «увидеть» в электронном проекторе. Ранее Персоновым и Литвиным был изучен эмиссионный спектр фталоцианина без металла и магниевого комплекса фталоцианина (рис. 6, см. вклейку). В новой работе были подвергнуты детальному изучению спектры флуоресценции и поглощения первого из только что указанных соединений.

Было уже сказано, что фталоцианины отличаются экстраординарной стабильностью. Действительно, фталоцианин меди возгоняется без разложения при 580° C . Эта стабильность спектроскопически проявляется в двух отношениях. Во-первых, связанная с нею плоская, неизгибающаяся форма молекулы влечет за собой уже при

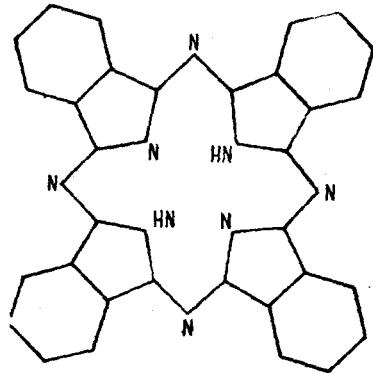
Рис. 5. Структурная формула фталоцианина.

77° K замечательную резкость линий флуоресценции и поглощения, хорошо видную на рис. 6. Во-вторых, в то время как у ароматических углеводородов обычно наряду с основными частотами обильно проявляются также обертоны и комбинационные тоны, у фталоцианина, как показал Персонов, проявляются только основные частоты. Это свидетельствует о том, что внутримолекулярные связи у фталоцианина остаются почти гармоническими, несмотря на сильное возмущение, вносимое электронным возбуждением.

Этими примерами я и ограничусь, поскольку речь идет о результатах изучения отдельных молекул.

II. РЕЗОНАНСНЫЙ СПЕКТР И ПРИРОДА МУЛЬТИПЛЕТОВ

Остановлюсь еще коротко на вопросе о природе так называемых «мультиплетов». Под «мультиплетами» (дублетами и более сложными группами) мы разумеем группы линий, повторяющиеся по всему спектру без изменения расстояния в частотах (см., например, ¹⁰). Эти группы наблюдаются в квазилинейчатых спектрах люминесценции и повторяются с той же разностью частот в области спектра поглощения, соответствующей первому квантовому переходу. Хотя мы и пользуемся термином «мультиплеты», мы не связываем эти группы линий со снятием каких-либо вырождений, но рассматриваем их возникновение как результат суперпозиции ряда спектров, у которых несколько изменены величины чисто электронных переходов (переход $0' - 0''$), но сохраняются колебательные частоты (схема на рис. 7). Действительно, внутримолекулярные частоты колебаний, определяемые из каждой подобной последовательности, безусловно между собой совпадают (один из многих примеров см. в ⁷). Более того, хотя в различных растворителях структура мультиплета одного и того же вещества может меняться по числу, расстоянию и относительной интенсивности компонент, частоты колебаний молекулы, определенные в каждом случае относительно своего перехода $0' - 0''$, также между собой совпадают. По всем этим причинам мы рассматриваем различные спектры, суперпозиция которых образует мультиплеты, как принадлежащие различным пространственно-разделенным



«центрами», каковыми являются те же молекулы, подверженные влиянию локально различных воздействий кристаллического поля основной решетки. Эта интерпретация прекрасно согласовывалась со всеми известными фактами, но не имела непосредственного экспериментального подтверждения. Такое подтверждение было дано недавно Г. М. Свищевым прямым экспериментом²⁷.

В качестве объекта исследования был выбран коронен, спектр флуоресценции которого состоит из дублетов (рис. 8, см. вклейку). Расстояние между компонентами дублета в случае, когда растворителем является нормальный гексан, равно 86 см^{-1} ; в гептане сохраняются дублеты, но расстояние между компонентами уменьшается до 70 см^{-1} . Воспользовавшись кварцевым двойным монохроматором, Свищев имел возможность выделять из сплошного ультрафиолетового спектра ксеноновой лампы сверхвысокого давления узкомонохроматический пучок, которым он возбуждал флуоресценцию коронена в замороженных растворах гексана и гептана. Эта флуоресценция в свою очередь разлагалась в спектр с помощью трехпризменного спектрофотографа ИСП-51, используемого в качестве монохроматора, причем в качестве детектора на выходе монохроматора был поставлен фотоумножитель, работавший в схеме фотосчетчика. Такое расположение позволяло воспроизводить резонансный спектр в полной аналогии с известными опытами Вуда с резонансными спектрами в парах натрия и иода.

В самом деле, когда возбуждение производится обычным путем через светофильтр, т. е. пучком, содержащим широкий интервал частот, спектр состоит из дублетов, так как возбуждающий свет с избытком перекрывает по частотам область спектра поглощения между чисто электронными уровнями $0 - 0$ (см. рис. 7). Если, однако, осуществлять возбуждение в описанных выше условиях при использовании достаточно чистого монохроматического возбуждающего излучения и при непрерывном изменении длины волны этого излучения, то спектр флуоресценции испытывает характерную трансформацию. Надо иметь в виду, что эти спектры всегда имеют резонансный характер, т. е. головной дублет в спектре поглощения точно совпадает с головным дублетом в спектре флуоресценции. И вот, когда возбуждающая длина волны точно совпадает с коротковолновым компонентом дублета спектра поглощения, спектр флуоресценции состоит из одних только коротковолновых компонент; когда же возбуждающая длина волны попадает в длинноволновую компоненту спектра поглощения, спектр флуоресценции вновь состоит из одного компонента, на этот раз — длинноволновой. Этот эксперимент показывает, что по крайней мере в случае коронена различные компоненты мультиплетов, в данном случае дублетов, действительно принадлежат различным, независимым друг от друга спектрам, суперпозиция которых создает картину кажущихся мультиплетов.

Отсюда следует, что при узкомонохроматическом возбуждении картина спектра, т. е. распределение интенсивности между компонентами мультиплета (в предельном случае — исчезновение некоторых компонент) может существенно меняться в зависимости от возбуждающей длины волны. Этим объясняются некоторые своеобразные явления, ранее не

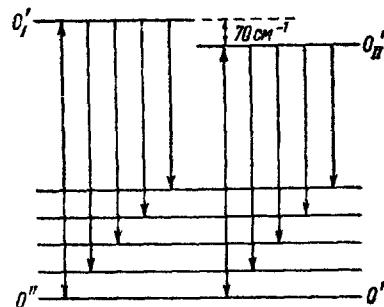


Рис. 7. Схема возникновения дублетов.

находившие объяснения. Так, например, было замечено, что при возбуждении флуоресценции через различные абсорбционные фильтры, пропускающие одну и ту же спектральную область, распределение интенсивности между компонентами дублета (мультиплета) может существенно меняться: ввиду остроты линий поглощения исследуемого объекта очень небольшие вариации в спектре пропускания фильтра достаточны для значительного изменения относительной интенсивности «парциальных спектров» флуоресценции, наложение которых образует мультиплет. Также и эти явления, хотя и в более грубой форме, очень напоминают широко известные наблюдения Вуда, относящиеся к возбуждению резонансных спектров в парах иода при изменении возбуждающей длины волны.

Очевидно, к тому же классу явлений относятся наши с А. А. Ильиной³⁹ наблюдения, сделанные еще до открытия квазилинейчатых спектров и в то время, естественно, не получившие правильного истолкования. Изучался спектр флуоресценции 3,4-бензипирена в парафиновом масле при 77° К. При возбуждении ртутной лампой через светофильтр, пропускающий область 3650 Å, спектр состоит из последовательности полос шириной 150—200 см⁻¹ с резко выраженным максимумом. Если же в качестве фильтра воспользоваться узкомонохроматическим фильтром из набора Цейсса «для ртутных линий», пропускающим только фиолетовые линии 4043/4078 Å и не пропускающим более коротковолновой области спектра, полосы заметно сужаются и максимумы их смещаются в длинноволновую сторону приблизительно на 70 см⁻¹. В то время это наблюдение казалось противоречащим факту независимости спектра флуоресценции от возбуждающей длины волны. На самом же деле, в нем, хотя и в сильно размытом виде, проявляются те же свойства, которые в квазилинейчатых спектрах ведут к перераспределению интенсивности между компонентами мультиплета при изменении спектрального состава возбуждающего света.

Однако остается нерешенным вопрос о причинах точно воспроизведенных во всех экспериментах разностей частот чисто электронных переходов, соответствующих отдельным центрам мультиплетов, т. е. вопрос о природе локальных вариаций кристаллического поля, ведущих к возникновению мультиплетов. Разрешение этой интересной проблемы позволит делать очень тонкие заключения о внутренней структуре кристаллической среды, в которую включаются излучающие центры. Вопрос этот рассматривается мною в недавно опубликованной статье, где указана возможная связь этого вопроса с рядом интересных физико-химических проблем.

Отмету в заключение, что самый факт возникновения в твердом кристаллическом состоянии резонансного перехода 0' — 0'' является нетривиальным и требует объяснения. Этот вопрос, однако, будет рассмотрен в части IV настоящей статьи.

III. ПРОБЛЕМА КРИСТАЛЛОХИМИИ

Обращаюсь теперь к важнейшему кругу вопросов о происхождении квазилинейчатых спектров. Относящиеся сюда проблемы можно разделить на две большие группы: а) кристаллохимическая проблема, т. е. вопрос о состоянии исследуемых молекул в решетке растворителя; б) проблема физики твердого тела — вопрос о взаимодействии активных «центров» поглощения и излучения с решеткой растворителя и, следовательно, вопрос о причинах квазилинейчатого характера спектров. Обсуждение этих вопросов тем более своевременно, что сейчас, когда может считаться достоверно установленным молекулярный характер спектров и успешно идет накопление фактического материала, относящегося к отдельным

молекулам, общие физические проблемы, связанные с квазилинейчатыми спектрами, выступают на первый план.

Переходя к обсуждению кристаллохимической проблемы, напомню, что в процессе развития спектроскопии кристаллов выяснилась целесообразность исследования многоатомных молекул путем включения их в чужую кристаллическую решетку при низких температурах. В этих случаях в качестве кристалла-растворителя выбиралось вещество, изоморфное с исследуемым, так как естественно считалось, что изоморфизм является необходимым условием для сохранения трансляционной симметрии, а значит, и для образования кристаллического твердого раствора. При этом изоморфизм понимался «классически»: оба компонента изоморфной пары должны были принадлежать к одному и тому же типу химических соединений, т. е. соединений, представляемых структурными формулами одного и того же типа, и должны были обладать возможно близкими кристаллографическими свойствами. Однако возможность использования этого метода оказалась очень ограниченной, так как случаи изоморфизма в обычном понимании этого явления среди органических соединений относительно редки, а когда добавляется требование, чтобы кристалл-растворитель был прозрачен в интересующей области, возможности становятся еще более ограниченными *).

Применяемый нами метод получения квазилинейчатых спектров также состоит в использовании кристаллических матриц и низких температур. Однако этот метод весьма существенно отличается от описанного выше метода изоморфного замещения, так как неожиданно оказалось возможным использовать для достаточно разнообразных соединений в качестве матрицы, куда включаются исследуемые молекулы, кристалл-растворитель одного определенного типа, независимо от химических и кристаллографических свойств изучаемых веществ (разумеется, в известных, но достаточно широких пределах). Я имею в виду применяемые нами нормальные парафины с их зигзагообразными неразветвленными молекулами различной длины.

Поскольку для получения квазилинейчатого спектра необходимо иметь дело с замороженным кристаллическим раствором (специальные растворители в виде смесей, дающих при замерзании стеклообразную массу, например известная смесь ЕРА, не позволяют получать квазилинейчатый спектр), возникает очевидная проблема: объяснить, каким образом вещества, столь сильно различающиеся между собой ис парафинами по своему составу, по своей молекулярной и кристаллической структуре, могут давать кристаллические твердые растворы? Об изоморфизме, при всей неопределенности этого свойства, особенно в области органических соединений, в данном случае, по-видимому, говорить не приходится.

Эта ситуация указывает на то, что налицо проблема, решение которой представляет интерес, выходящий за рамки спектроскопии.

При обсуждении этого вопроса мы вправе идти обратным путем, счиная возникновение квазилинейчатого спектра достоверным признаком молекулярно-дисперсного распределения исследуемого вещества. Таким путем на основании имеющегося уже материала можно сделать некоторые обобщающие выводы. А именно, установлено, что когда растворителем является один из нормальных парафинов, наилучшие условия для возникновения квазилинейчатого спектра имеют место при условии, чтобы

*.) В последнее время интересные для спектроскопии чистых кристаллов результаты были получены Б. Л. Броуде и Е. Ф. Шекой в случае идеального изоморфизма, имеющего место при изотопном замещении некоторых атомов решетки.

размеры длинной оси включенной молекулы были возможно близки к размерам молекулы парафина-растворителя. Это правило аналогично проверенному на большом экспериментальном материале правилу Гольдшмидта, в силу которого образование широкой области смешанных кристаллов неорганических соединений возможно, если соответствующие радиусы различаются не более чем на 15%. В случае парафин-ароматических комплексов нами также установлено, что при нарушении равенства размеров молекул «гостя» и «хозяина» в определенных пределах молекулярное распределение сохраняется, хотя спектр иногда становится менее разрешенным.

Второе важное условие касается сходства геометрической формы молекул «гостя» и «хозяина». Это правило не имеет аналога в области неорганики, где замещающие друг друга ионы имеют сферическую форму. В случае же наших парафиновых комплексов это условие нагляднее всего выглядит, когда молекулами-гостями являются конденсированные линейные ароматические соединения с различным числом бензольных колец, например нафталин, антрацен, нафтацен. На рис. 8 сопоставлены структурные формулы антрацена и нафтацена и цепочки тех нормальных парафинов, в которых эти вещества дают наиболее разрешенные спектры. Геометрическое подобие зигзагов молекул парафинов и внедряемой молекулы ароматики поразительно. Оно показывает, что каждый выступ одной молекулы точно соответствует «впадине» другой, так что имеют место самые благоприятные условия для плотнейшей упаковки обеих молекул, в остальном по всем признакам весьма различным.

То, что аналогия формы («синморфизм») может служить основным, если не единственным, условием образования однородного смешанного кристалла или твердого раствора, не является новостью. Лет 60 назад итальянский физико-химик Джузеппе Бруни положил в основу решения ряда структурных проблем принцип, в силу которого можно судить о деталях структуры органического соединения, если оно образует твердый раствор с другим соединением, структура которого известна, и при том независимо от возможных других различий между обоими соединениями. Таким образом, он решал ряд вопросов, относящихся к наличию *цис*- или *транс*-изомерии, и аналогичные вопросы. Многие его заключения, которые в то время были для химиков неожиданными и спорными, впоследствии были подтверждены рентгеноструктурным анализом. Существенно отметить, что в этих заключениях Бруни молекулой-стандартом, или шаблоном, служили цепочечные молекулы с зигзагообразной структурой типа нормальных парафинов (кроме самих парафинов, например, жирные кислоты). Таким образом, возникает впечатление, что есть нечто специфическое, характерное именно для длинноцепочечных зигзагообразных молекул, что позволяет с их помощью получать смешанные кристаллы при сильно различающихся по своим физико-химическим свойствам, но сходных по геометрии компонентах.

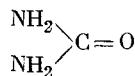
Тем не менее едва ли возможно говорить в этих случаях об образовании кристаллического твердого раствора замещения в обычном понимании. Целесообразно поэтому рассмотреть в качестве новой возможности свойства открытых менее 25 лет назад особых химических систем, называемых молекулярными соединениями или соединениями включения, где как раз геометрия играет решающую роль. Существует несколько типов таких соединений *). Для всех их характерно образование однородной системы — «соединения», в котором две совершенно различ-

*) См. монографию Ф. Крамера ²⁸, одного из наиболее активных исследователей этой области.

ные молекулы могут быть объединены без участия сил химической связи, благодаря лишь тому, что одна молекула, «гость», оказывается в некоторой полости в окружении молекул другого компонента — «хозяина». Если при этом чисто геометрические характеристики молекулы-«гостя», т. е. ее размеры и форма, окажутся тождественными или максимально близкими к соответствующим геометрическим характеристикам полости «хозяина», может возникнуть устойчивое соединение, в котором, однако, компоненты связаны не ковалентными, но либо просто ван-дер-ваальсовыми силами, либо, в крайнем случае, водородной связью.

Такого рода соединения имеют мало общего с обычными твердыми растворами, хотя бы уже потому, что во многих случаях достаточно разрушить окружение, создаваемое «хозяином», чтобы «гость» вышел наружу без всякого изменения. Это очень хорошо видно на примере одного из шести известных типов «соединений включения» — на так называемых «клатратных соединениях». Когда гидрохинон (иначе, хиноль), широко известный как фотографический проявитель, кристаллизуется из метилового спирта, возникает особого рода кристаллическая решетка (так называемый β -гидрохинон), характерная особенность которой состоит в образовании полостей приблизительно сферической формы диаметром около 4 Å. В этих полостях могут быть «пленены» молекулы таких газов, как SO₂ или H₂S, или атомы благородных газов, при условии, что их ван-дер-ваальсовые радиусы приблизительно равны 2 Å. Так, например, гелий ($R = 1,5$ Å) и неон ($R = 1,6$ Å) имеют слишком малые радиусы, и они ускользают через шестиугольники из атомов кислорода, образующих одну из «стенок» полости, но аргон (1,8 Å), криптон (2 Å) и ксенон (2,0 Å) образуют устойчивые соединения, так как их достаточно большие атомыдерживаются внутри «клеток». Такие резко пахнущие газы, как SO₂ или H₂S, также оказываются плененными и теряют свой запах. Но стоит разрушить образовавшееся «соединение», растворяя его в воде или путем плавления, как инертные газы с шумом выходят наружу, а освобожденный сероводород или сернистый газ дают себя знать по запаху. Это как раз и показывает, что хотя «соединению» может быть даже приписана формула типа, например, C₆H₄(OH)₂ M, где M = A, He, H₂S и т. д., на самом деле химической связи не возникает и захваченные атомы или молекулыдерживаются только ван-дер-ваальсовыми силами.

Еще интереснее для сопоставления с нашими системами другой тип соединений включения — каналовые комплексы. Эти комплексы были открыты и изучены на примере комплексов: мочевина



— «хозяин», нормальный парафин C_nH_{2n+2} — «гость», а также мочевина, производные нормальных парафинов (высшие спирты, жирные кислоты и т. д.) в качестве «гостей». Строение этих комплексов было расшифровано путем рентгеноструктурного анализа, который показал следующее. Хотя мочевина обычно кристаллизуется в тетрагональной системе, однако при совместной кристаллизации с нормальным парафином решетка мочевины перестраивается в гексагональную, причем возникают полости в виде каналов шестиугольного сечения, расположенные вдоль оси *c*. Эти каналы могут иметь любую длину, так как отдельные маленькие молекулы мочевины связываются водородными связями. Диаметр канала, 5 Å, точно соответствует диаметру поперечного сечения зигзагообразной цепочки

парафина. Вся структура остается неизменной, независимо от того, какова длина цепочки парафина, кристаллизующегося вместе с мочевиной, но число молекул мочевины, приходящихся на одну молекулу парафина, возрастает строго пропорционально числу углеродных атомов в молекуле парафина. Очевидно, что единственная возможность устройства цепочки парафина в канале состоит в размещении его вдоль канала параллельно оси *c*. Существенно, что лишь нормальные парафины с их прямой зигзагообразной цепочкой оказываются способными беспрепятственно размещаться в канале диаметром 5 Å. Изомеры, состоящие из того же числа углеродных атомов, но имеющие разветвления в середине цепи, оказываются слишком «толстыми», в каналах не помещаются, и соединения не возникает (разветвления на концах не мешают образованию «соединения»).

Из всех этих свойств вытекает удивительная особенность каналовых комплексов, имеющая большое практическое значение и представляющая для нас (по причинам, которые будут изложены ниже) особенный интерес: строгая селективность в выборе «гостей» для образования комплекса. На этом свойстве основано большое число патентов, в которых описываются методы разделения нормальных и разветвленных парафинов. Эти методы представляют значительный технический интерес, так как они позволяют осуществлять разделения, не достижимые ни посредством кристаллизации, ни посредством возгонки *).

В предыдущем изложении я уже подчеркивал, что при столь большой разнице в свойствах компонентов, какая имеется в изучаемых нами системах, маловероятно образование истинных твердых растворов. Более того, ниже я покажу, что некоторые необычные свойства наших систем в такой степени напоминают свойства соединений включения, что вполне оправдана рабочая гипотеза, согласно которой используемые в нашем методе комплексы на основе нормальных парафинов представляют собой один из видов таких соединений. Я формулирую это пока в качестве гипотезы, так как, во-первых, соединения включения, в которых нормальные парафины играли бы роль «хозяина», насколько мне известно, еще никем не описаны, а во-вторых (и это главное), пока еще отсутствуют прямые доказательства того, что мы действительно имеем дело здесь с такими системами. Поэтому, в частности, открытым остается вопрос: можно ли отнести наши системы, если они действительно являются соединениями включения, к какому-либо из известных типов этих соединений или они представляют собой новый тип соединений включения?

Прежде чем переходить к описанию фактов, которые могут служить основанием для нашей гипотезы, полезно привести общую характеристику соединений включения, которую я заимствую из цитированной монографии Крамера²⁸: «В соединениях включения речь идет о чисто пространственном образовании связей между партнерами. При этом здесь не возникает каких-либо главных или побочных валентностей, а одна молекула пространственно включает в себя другую. Включенная молекула как бы окружена прочной решеткой и не может покинуть своего места, хотя она и не связана непосредственно с другой каркасной молекулой. Необходимая для этого полость может находиться или в отдельной молекуле, для чего требуются относительно большие молекулы (молекулярный вес больше 1000), или она возникает в пространственной решетке в результате совместного расположения многих маленьких молекул. Такого рода соединения должны поэтому рассматриваться с совершенно особой точки зрения. Образование этих соединений не зависит ни от химического сродства,

*) Примеры см. в монографии Крамера²⁸.

ни от определенных функциональных групп; наоборот, здесь имеют значение следующие предпосылки:

1) Каркасное вещество должно обладать полостями молекулярных размеров: эти полости в случае молекулярных решеток не обязательно должны существовать заранее, часто они образуются в присутствии аддента (разрядка моя.— Э. Ш.).

2) Аддент должен помещаться в полостях, его пространственная конфигурация имеет решающее значение; пространственное соответствие играет здесь роль химической реакционной способности.

Само собой разумеется, что при близком пространственном соприкосновении сфер действия молекул, образующих соединение включения, происходит также и взаимодействие между ними... Но в первую очередь все же важна чисто пространственная конфигурация компонентов соединения».

Следующие факты говорят в пользу отождествления используемых нами парафиновых комплексов с соединениями включения:

а) Возможность образования однородных систем типа примесных кристаллов при столь большом химическом и кристаллографическом различии компонентов, что никакие, даже самые широкие, условия изоморфизма не могут быть удовлетворены.

б) Аналогия формы, особенно ясная в случае линейной ароматики, и близость размеров; как видно из рис. 9, зигзаги нормального парафина и края молекулы ароматики так точно повторяют друг друга, что удовлетворяется принцип «замочная скважина и ключ».

в) Поразительная селективность. Наблюдения нашей и других лабораторий обнаружили следующее. Можно приготовить раствор в каком-нибудь растворителе, например в метиловом или этиловом спирте, бензоле или в каком угодно другом растворителе, лишь бы замороженный раствор обнаруживал в спектре обычные широкие полосы. Но если добавить в тот же жидкий раствор хотя бы малое количество подходящего (по соотношению размеров молекул) нормального парафина, сразу появляется весь превосходный квазилинейчатый спектр: молекулы-гости как бы выбирают себе такую «квартиру», в которой они могут расположиться с особым удобством. Это удивительное свойство совершенно аналогично описанным в монографии Крамера свойствам, на которых основаны методы разделения нормальных и разветвленных парафинов путем образования соединений включения с мочевиной. Оно было следующим образом использовано практически Мюэлем и Лакруа¹⁴, разработавшими метод количественного анализа 3,4-бензипирена: в результате

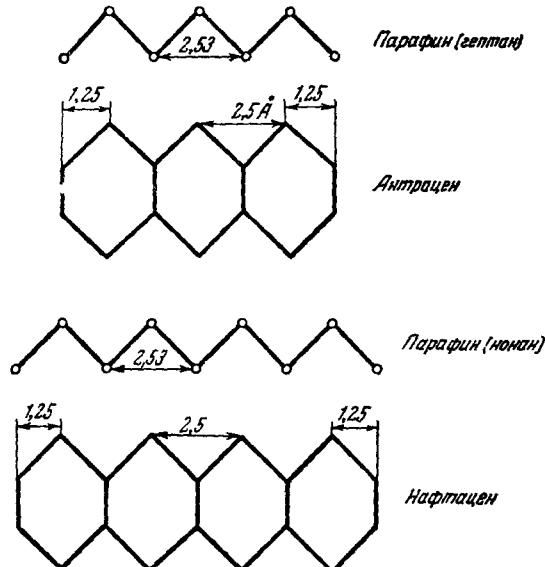


Рис. 9. Соотношение размеров я́зваформы молекул активатора и парафиновой матрицы в условиях, благоприятствующих наилучшему разрешению квазилинейчатых спектров.

хроматографии табачной смолы последняя фракция, содержавшая 3,4-бензпирен, была получена в циклогексановом растворе и давала размытый спектр. Добавление 10% нормального октана было достаточно для того, чтобы отчетливо проявился квазилинейчатый спектр.

г) Большой интерес представляют наблюдения над плавлением замороженного раствора при одновременном освещении его ультрафиолетовым светом. Эти наблюдения основаны на резком различии спектров флуоресценции полициклической ароматики в кристаллическом и в молекулярно-дисперсном состояниях. Так, например, коронен в кристаллическом состоянии дает зеленое свечение со сплошным спектром, а в молекулярно-дисперсном — сине-фиолетовое с дискретным спектром. При плавлении с одновременным освещением через черный фильтр вначале наблюдается появление множества светящихся зеленых точек, которые по мере дальнейшего нагревания исчезают. Очевидно, что в результате разрушения решетки парафина молекулы коронена освобождаются от «плениния» и вследствие слабой растворимости в холодном растворителе происходит выкристаллизация коронена, который при дальнейшем нагревании снова растворяется в жидком парафине.

Все это в такой степени напоминает свойства «соединений включения», что гипотеза об образовании их, когда кристаллом-хозяином является какой-либо из нормальных парафинов, представляется очень правдоподобной. Конечно, в случае молекул с ангулярным или плоскостным расположением бензольных ядер, таких, как перилен, пирен, коронен, или таких огромных в двух измерениях молекул, как фталоцианины и порфирины, соответствие молекул «гостя» и «хозяина» один на один не может иметь места. Однако я напомню, что согласно цитированной общей характеристике соединений включения полости для включения не обязательно должны существовать в кристалле-хозяине заранее: «часто они образуются в присутствии аддента». Это во-первых, а во-вторых, подобно тому как это имеет место в каналовых комплексах мочевина — *n*-парафин, данной величине молекулы-гостя соответствует столько молекул хозяина, каково соотношение их размеров. Отмечу, наконец, что ввиду слоистого характера решетки парафинов имеется возможность расположения больших плоских молекул-гостей между слоями: расстояние между последовательными молекулами парафинов около 4 Å вполне достаточно для расположения там плоской молекулы.

Едва ли надо доказывать, что структурные и кристаллохимические исследования в этой области представляют выдающийся интерес. Очевидно также, что исследование квазилинейчатых спектров должно позволить делать весьма тонкие заключения о структуре изучаемых систем.

Наконец, хочется отметить выдающийся интерес этой новой области соединений включения, которые, как это все больше выясняется, играют важнейшую роль в природе, в частности в биологических процессах.

IV. К ТЕОРИИ КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫХ СПЕКТРОВ

До сих пор при интерпретации наших спектров мы руководствовались моделью ориентированного газа. Оправданием для этого служит то, что определяемые из квазилинейчатых спектров частоты колебаний атомов молекулы с высокой степенью точности совпадают с частотами, найденными независимым путем из чисто колебательных спектров (инфракрасных и комбинационных) в тех случаях, когда таковые известны. Отсюда следует, что в отношении остова, состоящего из тяжелых (по сравнению с электронами) ядер, модель невозмущенных молекул получила безупречное подтверждение вплоть до тонких деталей, о которых шла речь

в разделе I. Однако для полной интерпретации спектра необходимо учитывать также и свойства электронной оболочки. Если, как мы видели, фиксация молекулы в решетке практически не оказывает влияния на частоты колебаний ядер, то в отношении электронной оболочки имеются достоверные признаки влияния решетки-хозяина на включенную молекулу примеси. Это влияние прежде всего сказывается в смещении всего спектра на 150—200 см^{-1} по сравнению со спектром свободных молекул газа, т. е. на величину слабой ван-дер-ваальсовой связи. Таким образом, обсуждение механизма возникновения квазилинейчатого спектра во всей полноте становится чрезвычайно интересной проблемой физики твердого тела.

За последние 20 лет не было недостатка в теоретических работах по вопросу о механизме люминесценции неорганических кристаллофосфоров в рамках физики твердого тела. Интерес к этой проблеме, очевидно, связан с огромным практическим значением кристаллофосфоров. Достаточно напомнить люминесцентные лампы дневного света и экраны телевизионных трубок и радиолокаторов. Следует признать большим успехом ясную качественную картину механизма свечения некоторых важных типов кристаллофосфоров (см., например, ²⁹). Но даже в тех случаях, когда удалось определенно установить природу «центров» свечения (например, в случае щелочно-галоидных фосфоров, активированных таллием), возможности экспериментальной проверки весьма громоздких математических расчетов ³⁰⁻³² оказались до крайности ограниченными из-за бесструктурного характера спектров. В конце концов успехом теории считалось объяснение того на самом деле важного, но малоутешительного факта, что полосы излучения остаются диффузными вплоть до температур, близких к абсолютному нулю (ср. ³²).

В полной противоположности с этой неблагоприятной ситуацией находятся условия излучения в наших органических примесных кристаллах. Несомненно, что в этом случае мы также имеем дело с кристаллофосфором, но только на основе молекулярных, а не ионных кристаллов. Отождествление природы «центров» свечения в этом случае осуществляется легко и с полной достоверностью, а малая ширина и богатство линий, так же как и высокая чувствительность спектров к условиям окружения, делают эти системы потенциальным источником богатой информации о процессах внутри кристаллического твердого тела. Немаловажным преимуществом с точки зрения теоретика является тот факт, что основная решетка поглощает в далеком ультрафиолете, тогда как примесные молекулы поглощают в видимой части или в ближнем ультрафиолете, что дает значительный простор для использования приближенных методов.

Несмотря на все эти преимущества, проблема происхождения квазилинейчатых спектров в рамках физики твердого тела до самого последнего времени не привлекала внимание теоретиков. Отрадным сдвигом поэтому являются работы К. К. Ребане и В. В. Хижнякова ³³ из Института физики и астрономии Академии наук Эстонской ССР, которые впервые поставили себе задачу — дать теорию квазилинейчатых спектров, учитывая взаимодействие между примесной молекулой и остальным кристаллом. В последующем я только кратко коснулся физической предпосылки этой работы, оставляя в стороне ее математическую часть*).

Быть может, несколько курьезно, но во всяком случае очень важно, что острая проблема возникает уже в самом начале в связи с принципиальной возможностью получения высокоразрешенного

*). К. К. Ребане и В. В. Хижняков любезно предоставили мне текст своего доклада на XI Совещании по люминесценции, за что выражаю им искреннюю благодарность.

квазилинейчатого спектра в твердом кристаллическом теле, в особенности в связи со строго резонансным характером головных линий этого спектра. Действительно, обычное грубо-качественное объяснение этого факта связывает его с тем, что в кристаллическом состоянии молекулы примеси фиксируются в одинаковых положениях на больших расстояниях друг от друга. Тем самым, во-первых, исключаются возможные взаимодействия одинаковых близко расположенных молекул, которые могло бы дать размывание за счет слабого снятия вырождений, а во-вторых (и это особенно важно), снимается влияние вращательных степеней свободы, уровни которых в случае больших молекул расположены настолько близко друг от

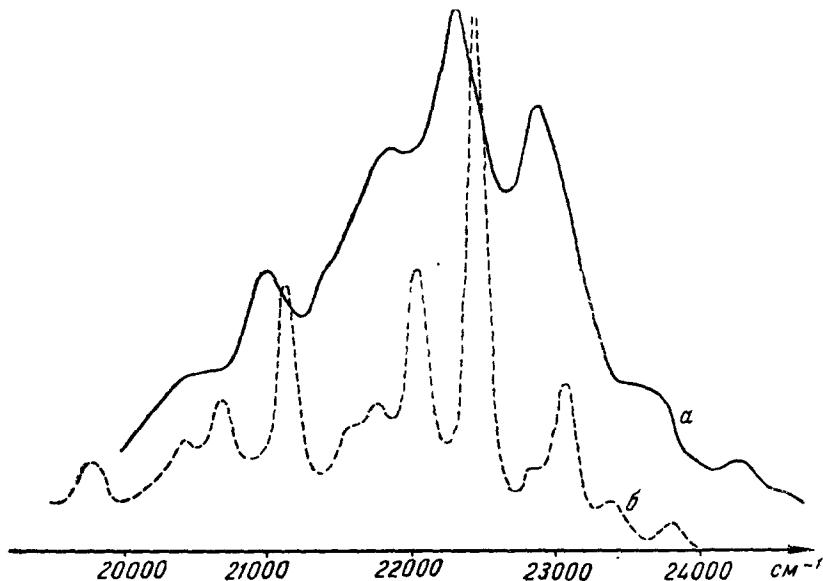


Рис. 10. Спектры флуоресценции коронена:
а) в парах, $T = 400^{\circ}$ К; б) в октановом растворе, $T = 300^{\circ}$ К.

друга, что они образуют квазиконтинуум. Это размывающее влияние вращения молекулы на спектр хорошо видно на рис. 10, где приведены спектры флуоресценции большой, но очень «прочной» молекулы коронена в парах и в октановом растворе при комнатной температуре.

Однако аргумент об исчезновении большого числа степеней свободы, когда молекулы сжимаются в кристалле, неточен³³. На самом деле, хотя трансляционные и вращательные движения при этом исчезают, взамен возникают коллективные колебания решетки. Для макроскопического кристалла число этих колебаний огромно и, как нетрудно видеть, они должны образовывать квазинепрерывную последовательность, подобно тому как это имеет место в случае вращательных состояний в газе. Очевидно, что возбуждение примесной молекулы, включенной в кристалл, неизбежно должно было бы привести к тому, что часть энергии электронного перехода превратится в эти колебания решетки. Но в таком случае остается непонятным, каким образом спектр кристалла освобождается от размывающего влияния этих колебаний — влияния, которое должно было создавать тот же эффект, что и квазиконтинуум вращательных состояний в газе.

В этой связи Ребане и Хижняков обратили внимание на аналогию между механизмом возникновения в твердом кристаллическом теле «у-линий с естественной шириной в эффекте Мёссбауэра³⁴ и узких «линий»

в оптическом квазилинейчатом спектре. Эта аналогия, как оказалось, идет гораздо дальше внешнего сходства явлений.

Ввиду интереса и важности вопроса я остановлюсь на нем несколько подробнее и начну с эффекта Мессбауэра. Как известно, при испускании γ -квантов часть энергии квантового перехода затрачивается на сообщение излучающему ядру кинетической энергии отдачи. В случае покоящегося свободного ядра энергия излучаемого фотона вследствие этого будет меньше энергии квантового перехода на величину $R = \frac{P_\gamma^2}{2M}$, где M — масса ядра. Ввиду этого излучаемая линия должна быть смещена относительно линии перехода без отдачи в сторону меньших частот на ту же величину R (в энергетических единицах). Соответственно, при резонансном поглощении, опять-таки в силу закона сохранения импульса, энергия падающего фотона должна быть больше энергии квантового перехода на ту же величину R . В случае свободных ядер в газе к этим смещениям присоединяются еще доплеровские смещения вследствие теплового движения ядер источника и поглотителя. В результате кривые излучения и поглощения приобретают размытый вид и максимумы их оказываются смещенными на величину $2R$, как это показано на рис. 11. В скобках мы заметим уже сейчас, что бросающаяся в глаза аналогия этой картины с кривыми люминесценции и поглощения при наличии стоксовского смещения является не случайной, хотя природа сдвига $2R$ в данном случае иная.

Если излучающее ядро включено в кристаллическую решетку, то импульс отдачи ядра передается соседним атомам, что сопровождается передачей части энергии колебаниям решетки, т. е., иначе говоря, переходы в ядре сопровождаются рождением фононов в решетке. Мессбауэр, однако, показал, что существует конечная вероятность таких переходов, которые не сопровождаются изменением внутреннего состояния кристалла. При этих переходах энергия излучаемого фотона в точности равна энергии квантового перехода в ядре и спектр состоит из чрезвычайно узкой линии, практически с естественной шириной, не осложненной никакими уширениями.

Первоначально это замечательное явление было объяснено просто тем, что в случае подобных переходов отдача передается всему кристаллу в целом. И так как масса кристалла имеет огромную величину по сравнению с массой отдельного ядра, передача энергии при этих условиях должна быть пренебрежимо малой. Ввиду этого такие переходы называют обычно переходами без отдачи.

Внимательный анализ ситуации показал, однако, что это объяснение не точно и существование переходов без изменения внутреннего состояния кристалла (без рождения фононов), когда импульс передается кристаллу в целом, не может быть понято на основе классической механики упругих соударений. Действительно, несомненно, что в момент испускания отдачу получает прежде всего излучающее ядро. Эта отдача затем благодаря упругим связям излучающего атома с другими атомами решетки превращается в конечном счете в коллективные колебания кристалла, увеличивая запас его тепловой энергии, т. е. она должна сопровождаться фононными

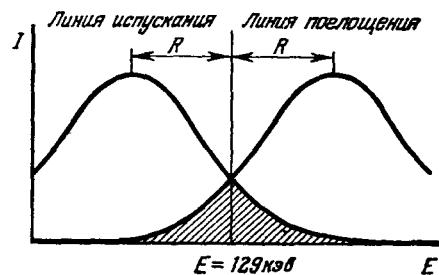


Рис. 11. Положение и форма полос испускания и поглощения γ -лучей для перехода 129 кэв в Ir^{191} при 300° К (Мессбауэр, УФН 72, 658 (1960), рис. 1).

переходами. Каким образом может случиться, что эти переходы не окажут влияния на ширину испускаемой γ -линии, как раз и является непонятным*).

Пытались объяснить это тем, что связи в кристалле настолько сильны, что атом, испытавший отдачу, должен увлечь за собой всю решетку. Но это оказалось неверным. Более того, простой подсчет, сделанный на основании классической динамики соударений, показал³⁶, что в среднем решетка получает вследствие отдачи ровно столько же энергии, сколько ее получает свободный атом, т. е.

$$\overline{\Delta E} = R = \frac{p_\gamma^2}{2M}.$$

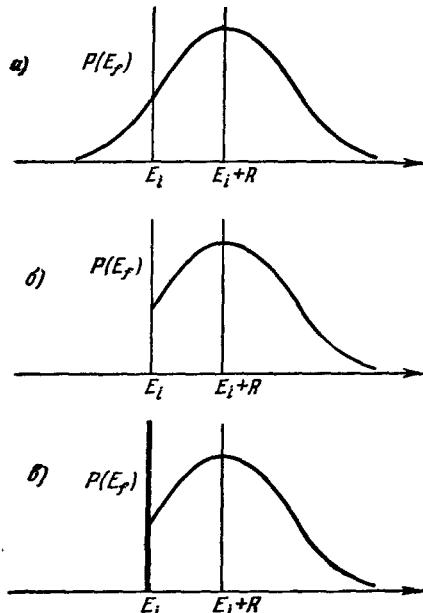


Рис. 12. К теории эффекта Мёссбауэра.

а) Классический спектр газового источника; б) часть предыдущего спектра, соответствующая передаче положительной энергии; в) тот же спектр, что и (б), но с добавлением дельта-функции (по Липкину³⁶).

распределения энергии* в конечном состоянии E_f в случае «газа» и в случае кристалла должны быть одинаковы, это требование может быть удовлетворено лишь при условии, что в случае кристалла недостающая площадь** осуществляется в виде дельта-функции при $E = E_i$, которой и соответствует мёссбауэрская линия «без отдачи» (рис. 12). Чтобы

* В дальнейшем мы следуем физически очень ясным работам Г. Липкина^{35,36}.

**) Эти правила сумм таковы:

$$\langle E_f \rangle = E_i + R, \quad (a)$$

$$\langle E_f^2 \rangle - \langle E_f \rangle^2 = 2R \frac{p_L^2}{3M}. \quad (b)$$

Здесь R — импульс отдачи свободного атома при испускании γ -фотона, $R = p_\gamma^2/2M$, p_L — импульс атома перед испусканием γ -фотона. Скобки означают статистические «моменты»: $\langle E_f \rangle$ — первый момент, т. е. математическое ожидание (среднее значение); $\langle E_f^2 \rangle$ — второй момент (дисперсия); $p(E_f)$ характеризует спектр конечного состояния решетки; E_i — энергия начального состояния решетки. Формулы (а) и (б) совпадают с соответствующими формулами, выведенными на основе классической динамики соударений.

не слишком отвлекаться в сторону от нашего главного предмета, мы ограничимся этим весьма эскизным изложением, отсылая к оригинальной работе интересующихся последовательным развитием физических соображений автора. Существенно в окончательном выводе то, что испускание в виде широкого квазиконтинуума и в виде линии Мёссбауэра суть два независимых процесса, осуществляемых альтернативно, каждый со своей вероятностью. В этом и заключается разгадка отсутствия влияния колебаний решетки на ширину линии без отдачи.

Если мы теперь обратимся к механизму испускания оптического квазилинейчатого спектра, то увидим, что здесь, как это особенно отчетливо сформулировали Ребане и Хижняков, возникает буквально та же проблема, что и в случае эффекта Мёссбауэра: объяснить, почему неизбежные коллективные колебания решетки не оказывают влияния на спектр. Уточним прежде всего, о каких свойствах спектра идет речь. Это именно: 1) возникновение в твердом кристаллическом теле спектра с линиями, ширина которых порядка немногих обратных сантиметров, вместо наблюдаемых полос шириной в сотни и тысячи обратных сантиметров; 2) строго резонансный характер головной линии (переход $0'-0''$) спектра.

В оптической части спектра импульс отдачи при испускании фотона ничтожно мал по сравнению с отдачей при γ -излучении. Ввиду этого возникновение резонанса в излучении и поглощении в оптической части спектра не встречает никаких препятствий в случае свободных молекул (в газе). Но когда молекула включена в кристаллическую решетку, условия меняются и влияние кристаллических колебаний должноказываться на переходе $0'-0''$, так же как и на ширине линий.

В самом деле, нетрудно видеть, что роль, которую играет импульс отдачи при испускании γ -фотона, в случае спектра флуоресценции в твердом теле должны играть неизбежные «тепловые» потери, обусловливающие стоксовский сдвиг. Даже если бы эти потери не оказывали влияния на ширину линий, они должны были бы расстроить резонанс между головными линиями в спектре поглощения и люминесценции совершенно так же, как импульс отдачи расстраивает резонанс в случае γ -флуоресценции. Между тем в квазилинейчатых спектрах совпадение частот линий $0'-0''$ в поглощении и в эмиссии имеет место всегда и осуществляется в пределах ошибки измерения, т. е. $1 \div 0,1 \text{ см}^{-1}$, или, иначе, $10^{-4} \div 10^{-5} \text{ эв}$. Это свойство квазилинейчатых спектров имеет большое практическое значение, так как именно оно позволяет очень просто выполнять вибрационный анализ электронно-колебательного спектра. По существу, оно, конечно, неотделимо от механизма возникновения узких линий, но его наличие с особенной ясностью показывает, что эффект возникновения квазилинейчатого спектра имеет мало общего с тривиальным эффектом сужения линий вследствие простого понижения температуры.

Разберем этот вопрос подробнее и обратимся сначала к случаю неорганических кристаллофосфиров. Возникновение стоксовского сдвига в этом случае получило очень ясное истолкование благодаря использованию так называемого метода конфигурационной координаты, примененного впервые Ф. Зейтцем 25 лет назад. В тех случаях, когда в кристаллофосфобре имеется хорошо локализованный «центр» (классическим примером может служить щелочно-галоидный кристаллофосфор, активированный ионом таллия Tl^+), можно построить модель потенциальных кривых, аналогичную той, какой пользуются в теории двухатомных молекул. Необходимо, однако, иметь в виду существенное различие между обоими случаями. В теории двухатомных молекул потенциальная кривая представляет зависимость потенциальной энергии молекулы от расстояния между ядрами. Вблизи минимума кривая является параболой в соответствии

с моделью гармонического осциллятора, и минимум соответствует равновесному расстоянию ядер. В случае кристаллофосфора кривая представляет полную энергию решетки в зависимости от некоторой конфигурационной координаты, характеризующей расположение относительно «центра» соседних атомов (или ионов). Конечно, одной координатой такое расположение охарактеризовать полностью невозможно: понадобилась бы на самом деле многомерная поверхность. Однако для качественных соображений можно пользоваться и одной координатой. Например, в случае хорошо локализованного центра и быстрого убывания взаимодействия между «центром» и атомами решетки существенную роль играет

только передвижение вдоль радиуса-вектора относительно «центра» и конфигурационной координатой может служить расстояние от «центра» до ближайших молекул решетки («дыхательная координата»). Очевидно, что электронное возбуждение «центра» меняет упругие силы взаимодействия между «центром» и решеткой, ввиду чего минимум кривой для возбужденного состояния смещен относительно минимума нижней кривой, как это и показано на рис. 13.

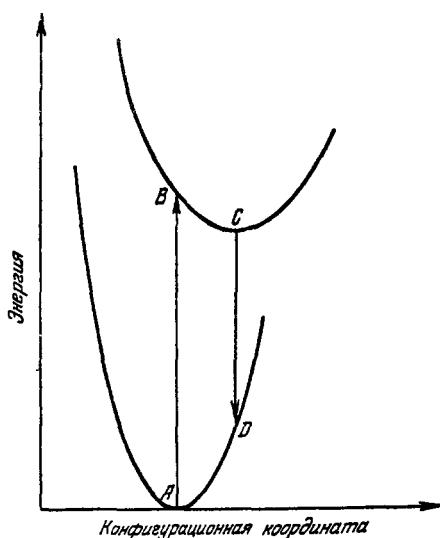
При возбуждении «центра» в силу принципа Франка — Кондона происходит мгновенно переход с нижней кривой на верхнюю кривую по вертикали (AB), т. е. без изменения расстояния между «центром» и окружением. По этой причине система оказывается в состоянии с избытком потенциальной энергии, вследствие чего вокруг «центра» возникают колебания, быстро

Рис. 13. Схема к методу конфигурационной координаты.

преобразующиеся в нормальные колебания решетки. Через промежуток времени порядка 10^{-12} сек изображающая точка переходит в минимум верхней кривой, откуда через $\sim 10^{-8}$ сек происходит переход в D нижней кривой. Здесь также система (центр — окружение) оказывается «нагретой» выше равновесной температуры, возникают колебания, вновь преобразующиеся в нормальные колебания решетки: оптическое поглощение и излучение «центра» сопровождается рождением фононов решетки. Что же касается стоксовского сдвига, то он определяется прямо по чертежу как разность AB — CD.

Примем теперь во внимание, что число нормальных колебаний (осцилляторов) решетки огромно (оно равно $3N - 6$, где N — число молекул решетки). Поэтому, хотя энергия каждого осциллятора квантуется, суперпозиция их образует квазинепрерывную последовательность, если передаваемая энергия не слишком мала. Поскольку энергия квантового перехода распределяется между испускаемым фотоном и этим квазинепрерывным спектром колебаний решетки, в результате возникает размытый спектр.

С необходимыми изменениями эти соображения могут быть перенесены на интересующий нас случай молекулярного кристалла со включениями в виде более или менее сложных молекул (а не простых ионов, как в неорганических кристаллофосфорах). Отметим прежде всего, что, вследствие слабости взаимодействий между кристаллом-хозяином и молекулой



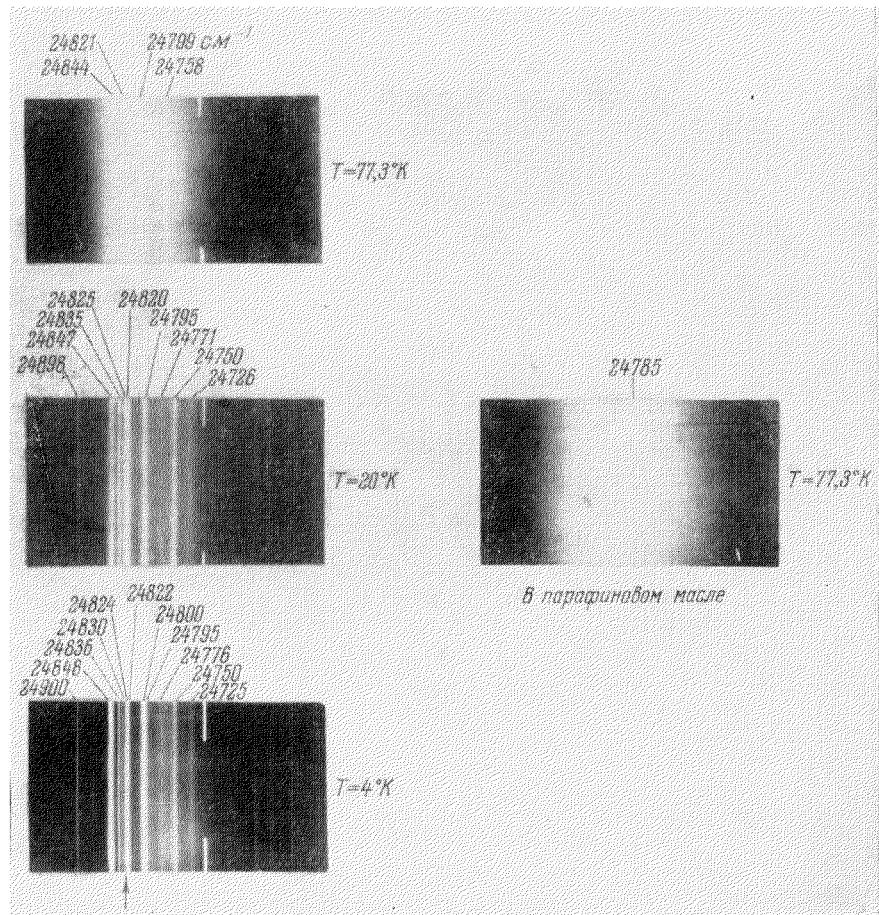


Рис. 14. Головные мультиплеты спектра 3,4-бензпирена в *n*-гептане при различных температурах и в парафиновом масле при $77,3^{\circ}\text{K}$.

примеси, последняя находится в хорошо локализованной потенциальной яме. Этот локальный характер в данном случае выражен значительно более совершенным образом, нежели в случае постороннего иона в ионной решетке. Можно даже сказать, что мы имеем здесь дело с идеальным локальным центром, где внутренние связи во много раз превосходят связи с окружающей решеткой-хозяином. Поэтому мы можем рассматривать независимо друг от друга движение молекулы как целого, характеризуемое совокупностью координат Q ее центра тяжести, и движение электронов и ядер внутри молекулы, характеризуемое совокупностью их координат q относительно центра тяжести. Рассматривая возбуждение молекулы в адиабатическом приближении (т. е. с помощью полуклассического принципа Франка — Кондона на основе обычных «молекулярных» потенциальных кривых), мы приходим к представлению о локальных колебаниях (координаты q), каковыми являются внутримолекулярные колебания «центра». Они не входят в квазинепрерывный спектр кристалла, и последний играет для них роль термостата.

Иную картину мы получаем, рассматривая движение молекулы как целого относительно решетки, характеризуемое совокупностью координат центра тяжести Q . Мы можем с этой целью воспользоваться методом конфигурационной координаты и повторить сказанное ранее о влиянии колебаний решетки на чисто электронный переход. Результатом этих взаимодействий должно быть неизбежное размывание электронно-колебательного спектра, не отличающееся от обычного размывания примесного электронного спектра в кристаллической среде. Источником этого размывания, подче́рем, является рождение фононов решетки, сопровождающее электронный переход в примесной молекуле. Из этого следует, что обычные электронные переходы в примесной молекуле, вообще говоря, не могут давать узкие и резонансные линии. Такие линии могут возникать только при особых переходах, которые должны быть бесфононными, в полной аналогии с мёссбауэровскими переходами «без отдачи». Очевидно, что как в том, так и в другом случае мы имеем дело с явлением квантовым, и это именно обстоятельство является причиной необходимости применения низких температур.

Возможность «бесфононных» переходов и соответственно «бесфононных» линий была обоснована разными путями независимо друг от друга Е. Д. Трифоновым и К. К. Ребане и В. В. Хижняковым.

Трифонов³⁷ проанализировал чисто математически выражения для вероятности колебательного состояния, которое возникает в кристалле, когда в примесном центре происходит чисто электронный переход с энергией $\hbar\omega_0$. В результате оказалось, что интеграл, выражающий плотность вероятности конечного колебательного состояния кристалла, расходится, причем эта расходимость связана с д-образной особенностью в точке $\omega = \omega_0$. Это и доказывает возможность существования при этой частоте «бесфононного» перехода.

Ребане и Хижняков³⁸ детально проанализировали условия возникновения оптического квазилинейчатого спектра. Вычислив в приближении Франка — Кондона вероятность перехода из исходного состояния кристалла в некоторое конечное, когда в примесном центре происходит электронный переход, Ребане и Хижняков исследовали характер возникающего спектра с учетом влияния осцилляторов решетки. Оказалось, что при всевозможных комбинациях состояний осцилляторов имеются такие, при переходе между которыми внутреннее состояние кристалла не изменяется. Это именно переходы между состояниями осцилляторов с одинаковыми колебательными квантовыми числами: 0—0, 1—1, 2—2 и т. д. Поскольку при таких переходах внутреннее состояние кристалла

не изменяется, они ведут к возникновению узкой «бесфононной» линии. На самом деле из-за неидеальности кристалла различные примесные центры находятся в слегка различных условиях, что влечет за собой возникновение некоторой статистической ширины. Более того, если между частотами осцилляторов нормального и возбужденного состояний имеется небольшая разница, это может повести к возникновению «сверхтонкой» структуры линии. Таким образом, наблюдаемые бесфононные линии должны быть на самом деле *квазилиниями*.

При всех остальных переходах, когда квантовые числа осцилляторов начального и конечного состояний изменяются, должен возникнуть размытый спектр. Таким образом, по теории Ребане и Хижнякова, в оптической области при указанных условиях возникает «аддитивный спектр», состоящий из размытого фона и линий, совершенно так же, как это имеет место в эффекте Мёссбауэра. Основной результат своей теории авторы формулируют следующим образом: «Проведенное рассмотрение показывает, что причина появления квазилинейчатых спектров Шпольского — та же, что и возникновения эффекта Мёссбауэра: в з а и м о д е й с т в и е с колебаниями решетки не уширяет бесфононные линии, а сводится в основном к появлению фона».

Ребане и Хижняков исследовали, далее, влияние температуры на соотношение интенсивностей линий и фона. Оказалось, что с повышением температуры происходит быстрое перераспределение интенсивности в пользу фона и, обратно, понижение температуры ведет к резкому повышению интенсивности линий за счет фона.

Хотя специальные эксперименты для количественной проверки теории Ребане и Хижнякова еще не были поставлены, имеющиеся данные находятся в хорошем качественном согласии с этой теорией. Эти данные таковы:

а) Появление сплошного фона (точнее, размытой широкой полосы) одновременно с линиями и быстрое убывание интенсивности этого фона при понижении температуры. Как правило, при 77° К фон и линии наблюдаются одновременно; при 20° К фон заметно ослабевает, а при 4° К — практически исчезает. Рис. 14, на котором представлен головной мультиплет 3,4-бензипирена в гептане, может служить одним из многочисленных примеров этого явления (см. вклейку).

б) Возможность существования «сверхтонкой» структуры квазилиний. Обычная ширина линий даже при гелиевых температурах — порядка $1-5 \text{ см}^{-1}$, т. е. порядка $10^{-4}-10^{-5}$ эв. Это на 3—4 порядка превышает радиационную ширину. Столь большое уширение, как уже сказано, может быть отчасти вызвано несовершенством кристалла или несовершенством внедрения молекулы примеси в основную решетку. Однако возможно, что это уширение является, по крайней мере в значительной степени, результатом неразрешенной «сверхтонкой» структуры квазилиний в соответствии с теорией Ребане и Хижнякова. Что возможности дальнейшего разрешения имеются даже при 4° К, отчетливо видно в ряде случаев. Так, например, в том же головном мультиплете 3,4-бензипирена линия 24820 см^{-1} , имеющая едва разрешимую структуру при 20° К, при 4° К разрешается в триплет, один из компонентов которого (24824 см^{-1}) обладает крайне малой шириной. Дальнейшее понижение температуры (кипение гелия при пониженном давлении) и повышение разрешающей способности аппарата, несомненно, позволит разрешить многие квазилинии на их компоненты — настоящие линии. Не исключена возможность создания столь благоприятных условий, при которых обнаружатся линии с шириной, мало отличающейся от радиационной.

Сопоставляя все сказанное в настоящей статье, мы видим, что квазилинейчатые спектры представляют широкие возможности как для практических применений, так и для исследований в области спектроскопии, кристаллохимии и физики твердого тела.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Дикун, Вопросы онкологии 6, 75 (1960); 7, 64 (1961).
2. В. Л. Левшин и Х. И. Мамедов, Опт. и спектр. 12, 593 (1962).
3. Г. В. Гобов, Изв. АН СССР, сер. физ. (1962).
4. Т. Н. Болотникова и Г. В. Гобов, Опт. и спектр. (в печати).
5. З. С. Рузевич, Опт. и спектр. (в печати).
6. Л. А. Климова, Опт. и спектр. (в печати).
7. Э. В. Шпольский и Л. А. Климова, Опт. и спектр. 13, 174 (1962).
8. Э. В. Шпольский и Л. А. Климова, Опт. и спектр. 13, 343 (1962).
9. Э. В. Шпольский и Л. А. Климова, в сб. «Молекулярная спектроскопия», М., Изд-во АН СССР, 1963.
10. Э. В. Шпольский, УФН 71, 215 (1960).
11. Ф. Ф. Литвин и Р. И. Персонов, ДАН СССР 136, 798 (1961).
12. Р. И. Персонов, Опт. и спектр. (в печати).
13. А. Н. Теренин, Г. И. Кобышев, Т. Н. Лялин, XI Совещание по люминесценции, Тезисы докладов, Минск, сентябрь 1962 г.
14. В. Мюль и Г. Ласгоих, Bull. de la Societé chimique de France, Nr. 11—12, 2139 (1960).
15. П. П. Дикун, Вопросы онкологии 7, 42 (1961).
16. Р. И. Персонов, Ж. аналит. хим. 17, 506 (1962).
17. А. А. Ильина, Проблемы происхождения нефти и газа, М., Гостоптехиздат, 1960, стр. 313.
18. А. А. Ильина и Р. И. Персонов, Геохимия, № 11, 965 (1962).
19. D. S. McClure, J. Chem. Phys. 22, 1012 (1954).
20. Т. Н. Болотникова, Опт. и спектр. 7, 44 (1959).
21. D. P. Craig, Phil. Trans. Roy. Soc. A253, 543, 569 (1961).
22. D. P. Craig, L. E. Lyons, J. R. Walsh, Molec. Phys. 4, 97, 113 (1961).
23. Louise Pesteil et Madeleine Rabaud, J. chim. phys. et phys. chim. biol. 59, 167 (1962).
24. R. Mecke und W. E. Klee, Z. Elektrochem. 65, 327 (1961).
25. J. T undall, Fragments of Science for Unscientific People, Longmans, Green and Co., London, 1871, стр. 210 (из лекции, прочитанной в Оксфорде в 1865 г.).
26. J. T undall, Radiant Heat, Longmans, Green and Co., London, 1872, стр. 48.
27. Г. М. Свищев, XI Совещание по молекулярной люминесценции, Тезисы докладов, Минск, сентябрь 1962 г.
28. Ф. Крамер, Соединения включения, М., ИЛ, 1958.
29. F. Seitz, Trans. Farad. Soc., 35, 79 (1939).
30. С. И. Пекар, УФН 50, 197 (1953).
31. J. Magrath, Revs. Mod. Phys. 31, 956 (1959).
32. Д. Юри, Люминесценция кристаллов, М., ИЛ, 1961.
33. К. К. Ребане и В. В. Хижняков, XI Совещание по люминесценции. Тезисы докладов, Минск, сентябрь 1962 г.
34. R. Mössbauer, Z. Naturforsch. 14a, 211 (1959); УФН 72, 658 (1960).
35. H. Lipkin, Annals Phys. 9, 332 (1960).
36. H. Lipkin, Annals Phys. 18, 182 (1962).
37. Е. Д. Трифонов, ДАН СССР 147, 826 (1962).
38. К. К. Ребане и В. В. Хижняков, Опт. и спектр. 14, 362, 491 (1963).
39. Э. В. Шпольский и А. А. Ильина, ЖЭТФ 21, 142 (1951).

