

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**РАЗВИТИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В СССР  
ЗА ПОСЛЕДНИЕ ГОДЫ\*)****Б. С. Непорент**

## ВВЕДЕНИЕ

Едва ли возможно в рамках одной статьи дать исчерпывающий или хотя бы подробный обзор работ по молекулярной спектроскопии, проведенных в СССР даже в течение короткого срока, органиченного последними 5—10 годами. Если учесть, например, что на X Всесоюзное совещание по спектроскопии было представлено свыше 150 докладов по молекулярной спектроскопии<sup>1</sup>, причем на совещания<sup>2-9</sup> представляется только часть выполненных работ<sup>\*\*</sup>), то становится очевидной необходимость ограничения материала, который должен составить предмет настоящего сообщения.

В своих возможностях, задачах и приложениях молекулярная спектроскопия занимает промежуточное положение, являясь средством исследования как физических, так и химических проблем. Поскольку в предлагаемом сообщении вопрос рассматривается в физическом аспекте, было найдено целесообразным ограничить материал, исключив прежде всего из рассмотрения работы, посвященные получению спектров отдельных молекул или разрешению частных аналитических задач. Доля таких работ достаточно велика, если учесть, что число молекул, подлежащих спектральному исследованию, в тысячи раз превышает соответствующее число атомных образований. Далее, мы ограничили круг объектов исследования молекулярными газами, растворами, жидкостями и кристаллами, исключив из рассмотрения ионные кристаллы (за некоторыми исключениями), фосфоры и полупроводники, несмотря на то, что исследование этих объектов оптическими методами имеет несомненный научный интерес и большую актуальность. Третье ограничение связано с областью спектра: сообщение охватывает исследования, выполненные в оптической области спектра—от крайней ультрафиолетовой до далекой инфракрасной. Работы по микроволновой спектроскопии, электронному и ядерному резонансу не включены в рассмотрение. Наконец, здесь не рассматриваются работы по близким к молекулярной спектроскопии областям физической оптики—по молекулярной оптике и оптике металлов, по фотохимии и т. п., хотя эти работы, в равной мере как и исключенные из рассмотрения по другим

\*) По материалам доклада автора на заседании Международной объединенной комиссии по спектроскопии совместно с Комиссией по спектроскопии АН СССР (Москва, 13 августа 1958 г.).

\*\*\*) Значительное количество работ, представляющих интерес для спектроскопистов, выносятся также на Всесоюзные совещания по люминесценции (молекулярная люминесценция)<sup>10-14</sup>.

перечисленным причинам, ведутся в СССР в тесном взаимодействии с исследованиями по молекулярной спектроскопии в узком смысле.

В первом разделе рассматриваются работы по спектроскопии молекулярных колебаний (и вращений), во втором—электронная молекулярная спектроскопия и в третьем—основные работы по развитию методов и приемов молекулярной спектроскопии.

Предлагаемый обзор, как указывалось, не может претендовать на полноту. В изложении, ограниченном рассмотрением основных исследований, не будут упомянуты все работы, литературные ссылки будут даны, если возможно, на обзорные статьи, а в отсутствие последних—на основные или последние публикации, по которым можно восстановить всю необходимую литературу по каждому вопросу.

## I. СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ

А. Теория колебательных спектров. Крупным шагом в этом направлении была разработка М. В. Волькенштейном, М. А. Ельяшевичем и Б. И. Степановым методов расчета частот и интенсивностей в колебательных спектрах. Эти работы, начатые в основном в 1939 г., были обобщены в двухтомной монографии «Колебания молекул»<sup>45</sup>, изданной в 1949 г. М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, использовав рационально выбранную ими систему координат, определяемую симметрией колебаний молекулы, предложили новые методы составления и решения вековых уравнений с использованием постоянных потенциальной энергии, определяемых по экспериментальным данным, относящимся к классам родственных соединений. Теория интенсивностей и поляризации полос в колебательных спектрах была развита М. В. Волькенштейном на основе предположения об аддитивности дипольных моментов и поляризуемостей связей в молекулах. Уже в упомянутой монографии содержатся результаты расчета колебательных спектров около 100 молекул органических веществ, преимущественно углеводов алифатического ряда, и дан анализ интенсивностей в спектрах галоидо- и дейтерометанов.

Л. С. Маянц<sup>16</sup> предложил теорию характеристических частот в спектрах многоатомных молекул, дал анализ условий характеристичности колебаний и методы расчета этих колебаний. Результаты были применены им к спектрам углеводов и их хлорпроизводных, причем для последних были выяснены формы колебаний и соответственно участвующие в них координаты.

Рассмотренные методы получили дальнейшее развитие в работах М. А. Ковнера<sup>17</sup>, а также Л. М. Свердлова<sup>18</sup>, рассчитавших со своими сотрудниками спектры большого количества органических веществ (ароматические соединения, непредельные углеводороды и их производные).

Недавно М. М. Сущинский с сотрудниками<sup>19</sup> с успехом применил машинные методы к расчетам колебательных спектров углеводов и исследовал в деталях некоторые свойства колебаний СН-групп.

Естественным развитием расчетов колебаний молекул углеводов явились исследования Б. И. Степанова с сотрудниками по спектрам линейных цепочек с периодической структурой, а затем и более сложных систем—пространственных и объемных сеток в приложениях к строению силикатных стекол<sup>20</sup>.

В. Спектроскопия комбинационного рассеяния. Систематические исследования комбинационного рассеяния в СССР были начаты с момента его открытия Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом одновременно с Раманом и Кришнаном в 1928 г. К области физики рассеяния относятся известные работы раннего периода

Л. И. Мандельштама, Г. С. Ландсберга, Е. Ф. Гросса и др., которыми были изучены основные характеристики явления, его температурные зависимости, спектры малых частот, спектры высших порядков и т. д.

Из числа работ последнего времени следует указать прежде всего на исследование П. П. Шорыгина с сотрудниками<sup>21</sup> по резонансному комбинационному рассеянию, возбуждаемому вблизи от полосы поглощения или в ее пределах. При этом был обнаружен рост интенсивности полос рассеяния более быстрый, чем это следует из теории. Изучение этого явления продолжается и другими исследователями. Кроме известного практического интереса, исследования такого рода весьма существенны для выяснения механизма комбинационного рассеяния и его связи или, точнее, условий перехода в резонансную флуоресценцию. Теоретическое рассмотрение этих вопросов было предпринято Л. Н. Овандером<sup>22</sup> и Б. И. Степановым и П. А. Апанасевичем<sup>23</sup>.

Школе Г. С. Ландсберга принадлежит большая группа исследований по существенному для теории и практики вопросу о ширине линий комбинационного рассеяния. Ряд работ в этой области опубликован П. А. Бажулиным с сотрудниками<sup>24,25</sup>, а также Х. Е. Стериным<sup>26</sup>, который, в частности, установил любопытный факт равенства ширины линий полносимметричных колебаний бензола и циклогексана в парах и растворах, показывающий невозможность объяснить эту ширину действием межмолекулярных сил. В своих теоретических исследованиях И. И. Собельман<sup>27</sup> связал ширину линий с хаотическими поворотными движениями молекул, а обстоятельные экспериментальные исследования П. А. Бажулина и Н. И. Резаева<sup>25</sup> привели их к выводу, что ширина линий в зависимости от их природы может определяться как поворотными движениями молекул, так и внутримолекулярными процессами (взаимодействие колебаний).

Разработанные М. М. Суцинским<sup>28</sup> методы измерения спектров комбинационного рассеяния и, в частности, быстрого определения ширины и интенсивностей линий были положены в основу исследований спектров комбинационного рассеяния большого количества углеводов, систематизированных в монографии Г. С. Ландсберга, П. А. Бажулина, М. М. Суцинского<sup>29</sup>, в которой собраны данные (частоты, интенсивности в максимуме и интегральные, ширины и поляризации линий) почти для 280 веществ. Значительная часть этих данных получена авторами. Тщательно продуманные принципы систематизации спектров комбинационного рассеяния весьма важны для развивающихся в последнее время работ по документации молекулярных спектров.

Совместное изучение интенсивностей и степени поляризации характеристических линий позволило Я. С. Бобовичу и М. В. Волькенштейну<sup>30</sup>, П. П. Шорыгину<sup>31</sup>, М. М. Суцинскому и В. И. Тюлину<sup>32</sup> исследовать свойства тензора поляризуемости  $\pi$ , в частности, установить резкое увеличение тензора производной поляризуемости вследствие сопряжения в молекуле. Эти исследования были недавно распространены на новый обширный класс соединений<sup>33</sup>.

Упомянем также о систематических тщательных исследованиях спектров комбинационного рассеяния разных классов органических веществ, в том числе их дейтеро-производных, ведущихся В. Т. Александяном и Х. Е. Стериным и др. в содружестве с химиками Б. А. Казанским и др.<sup>34</sup>.

Существенные результаты были достигнуты при исследованиях методом спектров комбинационного рассеяния межмолекулярных взаимодействий. В большом цикле работ в этом направлении, который был начат еще в 1934 г. Г. С. Ландсбергом и его учениками и сотрудниками (Ф. С. Барышанская, В. И. Малышев, С. А. Ухолин) и продолжается до сих пор, были изучены свойства водородной связи в различных состояниях веществ

ва—в жидкостях при постепенном переходе к парам и растворам через критическое состояние, в кристаллах в зависимости от температуры и т. д. Обзор этих работ дан В. И. Малышевым<sup>35</sup>. Большой цикл работ по исследованию органических и неорганических кристаллов проводится Е. Ф. Гроссом с сотрудниками<sup>36</sup>, Ш. Ш. Раскиным<sup>37</sup>, А. И. Стехановым<sup>38</sup> и др. Здесь были, в частности, получены новые результаты по малым частотам, по рассеянию второго порядка<sup>39</sup>, а также специально изучены проявления водородной связи и других межмолекулярных взаимодействий. Ряд исследований спектров веществ, обладающих водородной связью, был произведен М. И. Батуевым<sup>40</sup>. Теория спектроскопических проявлений водородной связи рассматривалась в работах Б. И. Степанова<sup>15</sup>, Н. Д. Соколова<sup>41</sup> и в последнее время В. М. Чулановского<sup>42</sup>.

Взаимные влияния в растворах и смесях молекул, не связанных специфическими силами типа водородных связей, исследовались Я. С. Бобовичем и В. М. Пивоваровым<sup>43</sup>, установившими здесь своеобразные концентрационные аномалии и предложившими объяснения, связанные с универсальным влиянием среды, а также с влиянием межмолекулярных сил на свойства электронных уровней. Те же авторы, а также П. А. Бажулин с сотрудниками<sup>44</sup> и др., исследовали «аномальные» температурные зависимости, различные для разных линий одного и того же вещества. Эти явления продолжают интенсивно исследоваться.

Своеобразные взаимодействия, имеющие место в стеклообразных веществах, исследовались по спектрам комбинационного рассеяния для силикатных стекол Е. Ф. Гроссом и В. А. Колесовой, М. Ф. Вуксом и В. А. Иоффе, а также Я. С. Бобовичем и Т. П. Тулуб. В этих работах удалось установить характерные признаки различных структурных групп и сделать некоторые выводы о деталях строения различных стекол. Рассмотрение этих работ дано в обзорной статье Я. С. Бобовича и Т. П. Тулуб<sup>45</sup>. Исследования спектров некоторых окислов в стеклообразном состоянии и выводы о строении их молекул, основанные на сравнении спектров стекол и расплавов, были получены Т. А. Сидоровым и Н. Н. Соболевым с сотрудниками<sup>46</sup>.

**С. И н ф р а к р а с н а я с п е к т р о с к о п и я.** Характерной чертой инфракрасной спектроскопии является весьма быстрое развитие этой области в последние годы, особенно после появления промышленной спектральной аппаратуры. До этого времени в научных учреждениях всего мира аппарата такого рода была достоянием небольшого числа лабораторий, построивших ее своими силами и проводивших с ее помощью ограниченное количество исследований. Из большого количества современных работ по инфракрасной спектроскопии молекул в СССР мы выберем для рассмотрения только исследования или циклы исследований, относящиеся к решению спектроскопических задач или к изучению общих физических или физико-химических вопросов.

Из этих работ отметим прежде всего предложенный П. В. Слободской и М. Л. Вейнгером<sup>47</sup> оригинальный метод определения длительности возбужденного состояния молекул по времени тепловой релаксации газа, освещаемого потоком инфракрасной радиации определенной длины волны. Для этой цели был использован разработанный много ранее М. Л. Вейнгером оптико-акустический приемник и измерения, которые были проведены для полос углекислого газа, сводились к определению сдвига фаз между интенсивностью модулированной радиации и сигналом микрофона приемника. Приемник М. Л. Вейнгера, послуживший основой разработанных в СССР и за рубежом чувствительных методов газового анализа, используется им в последнее время для изучения «обратного» оптико-акустического эффекта от холодных тел<sup>47</sup>.

Вопрос о форме и ширине полос в инфракрасных спектрах поглощения исследовался В. М. Чулановским с сотрудниками<sup>48</sup>, которые нашли, что ряд полос хлороформа и бромоформа имеют форму, близкую к дисперсионной, причем затухание определяется скоростью передачи колебательной энергии от молекулы к окружающей среде. Знание формы полос весьма существенно для актуальных в настоящее время определений их ширины и интенсивности.

В. М. Татевский, Ю. П. Пентин и др.<sup>49</sup> исследовали с помощью инфракрасных спектров явление поворотной изомерии и путем сравнения спектров, полученных в жидком и охлажденном кристаллическом состояниях, сделали выводы о числе и устойчивости различных поворотных изомеров в галоидалканах.

Как указывалось, число и разнообразие исследований, посвященных изучению спектров отдельных молекул, весьма велико. Упомянем здесь цикл исследований Д. Н. Шигорина<sup>50</sup>, который, пользуясь одновременно спектрами инфракрасного и электронного поглощения, люминесценции и комбинационного рассеяния, пришел к ряду выводов, относящихся к строению и свойствам сложных органических молекул и, в частности, к своеобразной роли внутримолекулярной водородной связи в молекуле с цепочками конъюгированных  $\pi$ -электронов. Систематические исследования спектров ряда веществ различными спектральными методами производились также В. М. Татевским с сотрудниками<sup>51</sup>, Ю. Н. Шейнкером с сотрудниками<sup>52</sup> и А. В. Иогансенем<sup>53</sup>, который, разработав приемы учета влияния аппаратной функции спектрометра на результаты измерений, предложил способ группового анализа нефтепродуктов без предварительной градуировки спектрометра.

Из числа исследований инфракрасных спектров, проведенных вне общепринятой области 2—15  $\mu$ , упомянем прежде всего работы Н. Г. Ярославского с сотрудниками<sup>54</sup>, изучивших на построенном ими приборе спектры паров воды в области 50—1500  $\mu$  и обнаруживших здесь новые линии. В коротковолновой инфракрасной области (1—3  $\mu$ ) К. П. Василевский и Б. С. Непорент<sup>55</sup>, пользуясь своим прибором высокого разрешения, также исследовали спектры паров воды с точки зрения применимости различных вариантов выражений закона поглощения при неразрешенной структуре спектра.

Методика инфракрасных спектров с их избирательной чувствительностью к воздействиям на те или иные структурные элементы молекул с успехом применяется для изучения самых разнообразных межмолекулярных взаимодействий. Среди работ такого рода назовем исследования сотрудниками Г. С. Ландсберга А. А. Шубиным<sup>56</sup> и В. И. Малышевым<sup>55</sup> водородной связи, связанные с уже упоминавшимся циклом аналогичных работ, проводящихся методом комбинационного рассеяния. Кроме полученных в этих работах характеристик связи между различными молекулами, отметим установленные В. И. Малышевым своеобразные спектры пропускания туманов, связанные, по-видимому, с аномальной дисперсией в капельно-жидкой воде.

В. М. Чулановский с сотрудниками<sup>57</sup>, исследуя по инфракрасным спектрам строение жидкостей, установил связи не только между характером зависимости положения полос и типом межмолекулярных связей в жидкостях (насыщенные или усредненные, типа сольватных), но также и зависимости от типа этих связей интегральных интенсивностей основных валентных колебаний и обертонов, и предложил классификацию межмолекулярных связей по рассматриваемым спектральным признакам. Среди этих работ отметим исследования М. О. Буланова<sup>58</sup>, показавшего, что структура полос валентных колебаний жидкой воды связана с внутри-

а не межмолекулярными процессами—факт, существенный для современных теорий строения жидкой воды, а также установившим по спектрам сохранение в условиях жидкой среды (растворы) вращательной подвижности компактных водородсодержащих молекул типа воды или галоидоводородов<sup>59</sup>.

Значительный интерес представляет большой цикл исследований А. Н. Теренина с сотрудниками (Н. Г. Ярославский, А. Н. Сидоров, В. И. Филимонов и др.)<sup>60-64</sup> по изучению спектральными методами явления адсорбции, сопровождающихся образованием донорно-акцепторного типа связей адсорбированных молекул с поверхностью адсорбента. Методами инфракрасной спектроскопии здесь была показана важнейшая роль поверхностных групп ОН, определяющих активность таких адсорбентов, как силикагель, пористое стекло, алюмосиликаты. Сравнение спектров адсорбатов со спектрами комплексов ряда органических молекул с электронно-акцепторными, как  $AlCl_3$ , позволило уточнить природу деформации молекул при адсорбции. Работы в этой области ведутся также А. А. Бабушкиным с сотрудниками и др.<sup>65</sup>.

А. Н. Теренин и А. Н. Сидоров<sup>66</sup>, исследуя адсорбцию ряда органических паров возогнанными слоями фталоцианинов, показали с помощью инфракрасных спектров большую роль центрального атома металла в межмолекулярных взаимодействиях, в которые вступают эти важные аналоги молекулы хлорофилла.

Ряд исследователей посвятил свои работы изучению строения стеклообразных тел. Сведения о строении силикатных скелетов стекол различного состава были получены по инфракрасным спектрам пропускания и отражения В. А. Флоринской, Н. А. Севченко и Ю. В. Глазковым<sup>67-68</sup>. Изучению процесса стеклования спектральными методами посвящена группа работ М. В. Волькенштейна с сотрудниками. Предложенная ими теория стеклования, построенная на предположении о замерзании при этом определенных степеней свободы межмолекулярных взаимодействий, согласуется с данными по инфракрасному поглощению и по температурному тушению люминесценции<sup>69</sup>.

Измерения инфракрасных спектров, как известно, являются основным из спектроскопических методов исследования полимеров, позволяя изучить детали их строения, характер сил, образующих и связывающих полимерные молекулы, их поведение при нагревании или деформации, степень кристалличности таких веществ, как полиэтилен и т. д. Мы не будем здесь перечислять и рассматривать все работы в этой области. Укажем, например, что большая группа последних исследований такого рода, проведенных М. В. Волькенштейном, О. Б. Птицыным, В. Н. Никитиным, В. М. Татевским, К. В. Нельсоном и др., была доложена на X и XI Сессиях по спектроскопии и опубликована в трудах совещаний<sup>7,9</sup>. Отметим подтверждение предложенной М. В. Волькенштейном<sup>70</sup> поворотной-изомерной теории строения полимеров Б. З. Волчком и В. Н. Никитиным<sup>71</sup>, которые методом поляризационных инфракрасных спектров показали, что при растяжении полимера происходит поворотная изомеризация.

## II. ЭЛЕКТРОННАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

В последнее время электронная спектроскопия перестала быть основным средством исследования колебательной структуры спектров, как это имело место в прошлые десятилетия. Это связано с развитием методов колебательной спектроскопии (особенно инфракрасной), которые во многих случаях упрощают экспериментальную процедуру и особенно теоретическую обработку результатов, относящихся к колебательным спектрам

молекул. Одновременно с этим развитие науки выдвигает перед электронной спектроскопией новые задачи, в разрешении которых другие методы оказываются менее эффективными. Речь идет об исследовании сложных органических и особенно ароматических молекул как главного звена различных систем, в которых эти молекулы выступают в качестве центров тех или иных превращений световой энергии или других видов энергии в световую, т. е. об «энергетике» сложных молекул, которая занимает значительное место в исследованиях советских спектроскопистов.

А. С п е к т р ы п р о с т ы х д в у х - и т р е х а т о м н ы х м о л е к у л. В этой области работы последних лет концентрируются вокруг использования спектральных характеристик для определения молекулярных констант и изучения различных процессов, протекающих с участием изучаемых молекул. В предыдущий период В. Н. Кондратьев<sup>72</sup> и его сотрудники с успехом применяли спектральные методы к исследованию кинетики реакций и, в частности, исследовали электронные спектры радикалов  $\text{OH}$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{CN}$ . Хорошо известны классические работы А. Н. Теренина<sup>73</sup> по спектроскопическому изучению фотораспада молекул в парах солей.

Из работ последнего времени отметим исследование Н. А. Прилежаевой и В. И. Даниловой<sup>74</sup>, показавших по измерениям выхода свечения, что диссоциация в спектрах двухатомных молекул наступает не в пределах узкой области, в которой наблюдается размытие спектров поглощения, а развивается постепенно в широкой области спектра, как это наблюдалось ранее для многоатомных молекул.

И. В. Вейц и В. Л. Гурвич<sup>75</sup>, исследуя спектральным методом константы равновесия окислов и солей ряда элементов II и III групп в пламенах, определили их энергии диссоциации, а также установили для молекул окислов элементов II группы основные электронные состояния.

В. И. Дианов-Клоков в нескольких работах<sup>76</sup>, посвященных исследованию электронных спектров жидкого кислорода, пришел к выводу, что полосы в области  $3300\text{--}1200 \text{ \AA}$  следует приписать комплексам  $(\text{O}_2)_2$ , ответственным и за магнитные свойства жидкого кислорода.

А. В. Яковлева и И. И. Громова<sup>77</sup> исследовали условия возбуждения флуоресценции азота в далекой ультрафиолетовой области ( $1300 \text{ \AA}$ ) в зависимости от интенсивности возбуждающего света и давления газа и пришли к выводу, что осуществление исходных флуоресцентных состояний связано со столкновениями между возбужденными молекулами.

Ряд работ (М. З. Хохлов<sup>78</sup>, В. Д. Михалевский и К. И. Мочалов, В. В. Прокофьева<sup>79</sup>, В. И. Елизарьева<sup>80</sup>) был посвящен определению температуры в зоне разряда различных типов по вращательной структуре спектров двухатомных молекул и радикалов ( $\text{OH}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}$ ). При этом было установлено<sup>78, 79</sup> отклонение от равновесной температуры, измеряемой по радикалам  $\text{OH}$  и  $\text{CN}$ , возникающим в результате реакции. М. З. Хохлов нашел, что приближение «температуры» гидроксила к температуре нейтрального газа, происходящее при повышении давления, связано не столько с ростом числа соударений, сколько с увеличением температуры в зоне разряда и преобладанием процесса образования гидроксила вследствие термической диссоциации молекул воды.

Рассмотрение возможностей аналитических применений спектров двухатомных молекул и библиографические таблицы интенсивностей для многих из них были даны А. В. Лесковым<sup>81</sup>.

А. В. Клейнберг<sup>82</sup> по перераспределению интенсивностей в полосатом спектре флуоресценции при разбавлении окиси азота посторонним газом исследовал процессы отдачи энергии при столкновении молекулы окиси азота с молекулами посторонних газов.

А. А. Шипловский с сотрудниками<sup>83</sup> предпринял широкое оптическое исследование солей в растворах. В результате многостороннего спектроскопического обследования солей таллия, свинца и др. он разработал методы структурного анализа растворов электролитов.

В спектры сложных многоатомных молекул. Подробное рассмотрение работ предыдущего периода по спектрам сложных многоатомных молекул можно найти в исчерпывающей монографии А. Н. Теренина «Фотохимия красителей»<sup>84</sup>, а также в книге С. И. Вавилова «Микроструктура света»<sup>85</sup>, в которой содержится анализ работ по изучению общих свойств электронных систем, ответственных за испускание и поглощение света сложными молекулами. Эти исследования открываются работами Вавилова по изучению природы элементарных излучателей. В исследованиях поляризации флуоресценции им совместно с П. П. Феофиловым<sup>86</sup>, продолжающим эти работы и ныне, были разработаны приемы определения мультиплетности и взаимной ориентации ответственных за оптические переходы виртуальных осцилляторов, в виде набора которых представляется электронная система сложной молекулы.

Важное значение для разрешения вопроса о мультиплетности электронных состояний сложных молекул имеют исследования А. Н. Теренина<sup>87</sup>, который в 1943 г. отождествил метастабильные фосфоресцентные состояния ароматических молекул с триплетными. Независимо к тому же выводу пришел, как известно, Д. Н. Люис с сотрудниками.

Теоретические работы по расчету спектров многоатомных молекул с конъюгированными связями были выполнены методом свободных электронов М. Г. Веселовым и Т. Н. Рекашевой<sup>88,89</sup> и др. М. В. Волькенштейн, Л. А. Боровинский и С. М. Языкова<sup>90</sup> изучали диамагнитную анизотропию кольцевых конъюгированных соединений, а также интенсивности в спектрах комбинационного рассеяния. Вопросы применимости модели свободного электрона, введения необходимых корректив и связи этого метода с другими рассмотрены М. В. Адамовым, М. Г. Веселовым, Г. К. Ребане<sup>91</sup>, а также Л. А. Боровинским<sup>92</sup>.

Степень информации, получаемой при исследовании спектров сложных молекул, резко увеличивается при совместном рассмотрении спектров поглощения и излучения. Здесь существенна симметрия спектров, открытая В. Л. Левшиным в 1930 г. Он и его сотрудники сделали в этой области в последнее время ряд новых исследований<sup>93</sup>.

Б. С. Непорент<sup>94</sup> обнаружил закономерные изменения соотношения спектров в зависимости от степени и характера взаимодействий колебательных и электронных состояний и предложил классификацию сложных молекул по спектральному признаку. Рассматривая сложную ароматическую молекулу как квантовую электронную систему, связанную с подчиняющейся классическим закономерностям совокупностью колебательных степеней свободы, он предложил описывать форму полос сложных молекул с помощью одной обобщенной ядерной координаты<sup>95</sup>. Эта модель разрабатывалась также Б. И. Степановым с сотрудниками<sup>96</sup>. С несколько другой точки зрения—путем рассмотрения центра свечения, обладающего определенными уровнями энергии и взаимодействующего со средой—задача о форме полос решалась С. И. Пекаром<sup>97</sup>, А. С. Давыдовым и В. М. Аграновичем<sup>98</sup>, А. Ф. Лубченко<sup>99</sup>.

Самые общие вопросы соотношений между спектрами поглощения и люминесценции были недавно рассмотрены в работах Б. И. Степанова, М. Н. Аленцева, Б. С. Непорента<sup>100-102</sup>. Здесь было показано, что форма спектра люминесценции должна совпадать с формой спектра теплового излучения, и отмечено, что соотношения формы и симметрии спектров зависят от выбора системы координат.



В случае сложных молекул важным источником информации об их свойствах и их зависимости от различных факторов служит, наряду со спектрами поглощения и излучения, спектральная кривая выхода флуоресценции. Вопрос о падении выхода в антистоксовой области явился предметом дискуссии С. И. Вавилова с П. Прингсгеймом, в которой приняли участие Л. Д. Ландау, Э. И. Адирович и др. (см.<sup>103</sup>). Недавно В. В. Антонов-Романовский, Б. И. Степанов и М. В. Фок<sup>104</sup> предприняли еще одно теоретическое рассмотрение этого вопроса для системы с тремя уровнями энергии. Распространение полученных результатов на сложные молекулы с их своеобразными внутренними связями нуждается, однако, в специальном обосновании. В последние годы продолжались исследования падающей ветви кривой выхода в антистоксовой области. Н. А. Борисевич, П. И. Кудряшов, Б. Я. Свешников и др.<sup>105,106</sup> показали, что это падение, следующее из закона Вавилова, имеет место и для паров сложных ароматических соединений, а также что антистоксово возбуждение сказывается даже на спектрах фосфоресценции, несмотря на большую длительность возбужденных состояний в этом случае. Продолжались также исследования стоксовой ветви кривой выхода, которая для паров является падающей вследствие увеличения вероятности переходов без излучения<sup>95</sup>. Эти исследования были использованы для изучения внутренней конверсии энергии возбуждения, а также для детального исследования процессов передачи колебательной энергии при столкновениях молекул<sup>107</sup>.

Исследования тушения флуоресценции паров ряда ароматических соединений парамагнитными газами (кислород, окись азота), предпринятые А. Н. Терениным с сотрудниками<sup>108</sup>, подтвердили наличие индуцированного столкновениями процесса перехода в метастабильное—триплетное состояние. Вероятности спонтанных переходов такого рода были обстоятельно изучены Б. Я. Свешниковым<sup>109</sup> в его исследованиях спектров и кинетики фосфоресценции растворов ароматических соединений. Связи таких переходов со спектральными характеристиками молекул были также изучены В. В. Зелинским с сотрудниками<sup>110</sup> на большом экспериментальном материале.

Наряду с исследованиями строения уровней и механизма преобразований энергии внутри молекул или молекулярной энергетики электронные спектры играют существенную роль в исследовании межмолекулярных взаимодействий, определяющих многие физические свойства вещества. Эти исследования естественно подразделить на две категории: изучение процессов передачи энергии возбуждения между молекулами—миграцию или «межмолекулярную энергетику»—и изучение по изменениям в спектрах взаимодействий между молекулами, которые иногда выражаются как влияние среды на исследуемый центр поглощения или испускания.

Исследования миграции энергии, начатые в СССР известными работами С. И. Вавилова и его сотрудников по концентрационному тушению и концентрационной деполяризации флуоресценции<sup>85</sup>, продолжают до последнего времени. Систематические исследования в этом направлении продолжает В. Л. Левшин с сотрудниками<sup>111</sup>, причем в последнее время в этих работах удалось найти методы разделения и независимого изучения физико-химических (ассоциация и пр.) и физических (миграция энергии) факторов, определяющих концентрационные зависимости флуоресценции. М. Д. Галанин<sup>112</sup> предложил классическое рассмотрение процесса передачи энергии (квантовая теория была дана Ферстером), основанное на представлении взаимодействующих молекул как резонансно-связанных диполей и, используя наряду со спектральными методами прямые флуорометрические измерения длительности возбужденного состояния, тщательно исследовал различные случаи передачи энергии: между одинаковыми

молекулами (миграция энергии), между флуоресцирующими и нефлуоресцирующими (резонансное тушение) и между разными флуоресцирующими (сенсibilизирующая флуоресценция), установив зависимость этих процессов от оптических характеристик молекул (степень подобия осцилляторов, определяющая вероятность резонансного перехода), и, конечно, от диффузионных и прочих внешних факторов.

Особый интерес представляют исследования А. Н. Теренина и В. Л. Ермолаева<sup>113</sup>, которые обнаружили и исследовали явление сенсibilизированной фосфоресценции, т. е. передачу энергии от молекулы, находящейся в триплетном возбужденном состоянии, к другой, находящейся в синглетном нормальном, с одновременным обращением спинов в них. При этом удалось показать, что процесс передачи энергии происходит при соприкосновении молекул донора и акцептора, а не по резонансному механизму, как это имеет место при миграции энергии флуоресцентного состояния.

В. М. Чулановский и О. В. Свердлов<sup>114</sup> исследовали взаимодействия между одинаковыми молекулами ароматических соединений по влиянию их на форму спектров поглощения для растворов бензола. Б. С. Непорент и В. П. Ключков<sup>115</sup> обнаружили и исследовали взаимодействия невозбужденных молекул в газовой фазе, в которой по условиям опыта (высокие температуры и малые концентрации), безусловно, исключено образование комплексов и ассоциаций. Эти взаимодействия исследовались также по взаимной защите ароматических молекул против нарушений их  $\pi$ -электронных систем при столкновениях с атомами легких газов.

Последние работы относятся уже к изучению влияния среды на спектральные характеристики молекул. Сюда относятся и исследования воздействия растворителя на спектры растворенного вещества. М. Д. Галанин и Э. А. Чижикова<sup>116</sup>, а также Б. С. Непорент и Н. Г. Бахшиев<sup>117</sup> исследовали влияние растворителя на значение интеграла абсорбции Кравца и нашли, что для сложных ароматических молекул влияние растворителя может быть учтено путем введения поправок, учитывающих зависимость внутреннего поля в растворах от показателя преломления растворителя и других характеристик системы.

С л е к т р о н н ы е с п е к т р ы к р и с т а л л о в. Своеобразие спектров кристаллов с упорядоченными и сильными взаимодействиями образующих их частиц диктует выделение работ по исследованию спектров твердых веществ: моно- и поликристаллических, чистых и с примесями, в отдельный раздел—спектроскопию твердого тела, наравне с атомной и молекулярной спектроскопией. Поэтому мы ограничились краткое рассмотрение лишь некоторыми исследованиями, по преимуществу связанными с изучением молекулярных кристаллов, в которых еще проявляются спектры отдельных молекул. Из числа исследований с кристаллами неорганических веществ мы остановимся лишь на отдельных, представляющих специальный спектроскопический интерес.

Значительные успехи достигнуты при исследовании спектров и оптических свойств молекулярных кристаллов при низких температурах, при которых спектры многих веществ приобретают развитую тонкую структуру. Эти работы, относящиеся в основном к ароматическим соединениям, были начаты И. В. Обрепновым еще в 1929 г., затем поставлены им в Академии наук УССР, где продолжают до сих пор и ведутся в настоящее время широким фронтом как в области эксперимента, так и в области теории (см. обзорную статью А. Ф. Прихотько<sup>118</sup>).

Коллектив экспериментаторов лаборатории, возглавляемой А. Ф. Прихотько, пользуясь разработанными в лаборатории методиками, ведет ис-

следования спектров поглощения и люминесценции кристаллов в поляризованном свете, сопровождая эти исследования измерениями дисперсии кристаллов на основе методов, предложенных И. В. Обреимовым<sup>119</sup> и доведенных в лаборатории до возможности использования при низких температурах (20—70° К). Параллельные многосторонние исследования ведутся в той же области группой теоретиков.

Из хорошо известных результатов этих работ напомним прежде всего исследования И. В. Обреимова, А. Ф. Прихотько и К. Г. Шабалдаса<sup>120, 121</sup> по спектрам кристаллов и молекул нафталина и теоретические работы А. С. Давыдова<sup>122</sup>, в которых на основании учета взаимодействия между молекулами в молекулярных кристаллах было показано существование наряду с «молекулярными» еще и «кристаллических» уровней и их расщепление, определяемое свойствами элементарной ячейки кристалла («давыдовское расщепление»). Без учета этих результатов теперь невозможно никакие исследования спектров молекулярных кристаллов.

Естественным развитием рассматриваемых работ явились многочисленные исследования спектров замороженных кристаллов целого ряда ароматических соединений. В этих исследованиях благодаря сочетанию изучения спектров с измерениями дисперсии получены существенные сведения о силах осциллятора и ориентации основных электронных переходов относительно осей молекулы и кристалла. В ряде теоретических работ детально рассмотрены свойства кристаллических (свободный экситон) и молекулярных (локализованный экситон) уровней, исследованы законы взаимодействия между молекулами в решетке и т. д. Экспериментальному изучению подверглись также и структурные превращения кристаллов. В настоящее время ведутся интересные исследования влияния упругих деформаций кристаллов на их спектры. Стремление уменьшить взаимодействие исследуемых молекул друг с другом привело к изучению монокристаллических растворов одних ароматических веществ в других, причем здесь выполнены как теоретические, так и экспериментальные работы, относящиеся к влиянию растворителя на молекулы растворенного вещества, а также к вопросам миграции энергии от растворителя к растворенному веществу (локализация экситона) или между молекулами растворенного вещества, находящимися на относительно больших расстояниях. В экспериментальных работах такого рода существенную роль приобретают люминесцентные исследования. Переход к раствору сопровождается во многих случаях улучшением структуры спектров поглощения и люминесценции. Эти и последующие работы вплоть до самых последних рассмотрены в упомянутом обзоре А. Ф. Прихотько<sup>118</sup>, содержащем также подробную библиографию.

В плане детального изучения электронно-колебательных спектров молекул сложных ароматических соединений особый интерес представляют исследования Э. В. Шпольского с сотрудниками<sup>123</sup>, которые установили, что замороженные снегообразные растворы этих веществ (коронен, пирен, бензпирен и другие многокольчатые углеводороды и даже антрахинон) в некоторых предельных углеводородах показывают превосходную линейчатую структуру спектров поглощения и флуоресценции. Структурные спектры появляются только при определенных соотношениях размеров молекул растворенного вещества и растворителя, причем тонкие детали строения этих спектров зависят от свойств молекул растворителя. Природа явлений, определяющих существование в замороженных снегообразных растворах дискретных спектров, представляет самостоятельный научный интерес. Независимо от этого возможности исследования деталей строения электронных и колебательных уровней многоатомных ароматических молекул, которые открывает эта методика, представляет весьма большой

интерес, поскольку она практически свободна от ограничений в выборе растворителя, свойственных, например, методу «ориентированного газа».

Из исследований с неорганическими кристаллами следует здесь упомянуть работы Е. Ф. Гросса с сотрудниками<sup>124</sup>, обнаруживших и исследовавших линейчатые спектры поглощения, а затем почти одновременно с В. А. Архангельской и П. П. Феофиловым<sup>125</sup> и линейчатые спектры испускания у некоторых кристаллических полупроводников при низких температурах. Эти спектры были приписаны возбуждению экситона и обратным переходам, хотя В. А. Архангельская и П. П. Феофилов, а также В. Л. Броуде и др.<sup>126</sup> обратили внимание на зависимость для некоторых солей положения полос от свойств исследуемого образца, что, возможно, свидетельствует в пользу точки зрения о связи наблюдаемых спектров с дефектами решеток или примесями.

Интересные исследования по изучению центров поглощения и излучения, введенных в кубические кристаллы  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$  и др., были проведены П. П. Феофиловым<sup>127</sup>, который воспользовался поляризационными методами исследования, разработанными С. И. Вавиловым и им для изучения люминесценции молекулярных систем. Здесь была обнаружена ориентация центров окраски в изотропных кубических кристаллах и выяснено расположение относительно осей кристалла так называемых  $F_2$ -центров, что позволило уточнить природу этих центров. Аналогичные исследования кристаллов флуорита, активированного европием, позволили определить природу осцилляторов, отвечающих за отдельные переходы в этом атоме. По исследованиям эффекта Зеемана в таких кристаллах сделаны выводы о природе осцилляторов, ответственных за образование линий в ряде атомов редких земель<sup>128</sup>.

Серия исследований спектров люминесценции кристаллов ураниловых солей была предпринята А. Н. Севченко и др.<sup>129</sup>, которые дали анализ спектров ряда солей и изучили процессы температурного тушения люминесценции в них. Недавно А. Н. Севченко и Л. В. Володько<sup>130</sup> исследовали спектры люминесценции кристаллов ряда комплексных солей уранила и установили, что большинство линий в этих спектрах связано с колебаниями решетки.

### III. МЕТОДИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Важнейшей методической задачей современной спектроскопии является исключение функции прибора, т. е. определение истинного спектра изучаемой радиации по спектру, зарегистрированному спектральным прибором. Работы в этом направлении в последнее время были выполнены А. В. Иогансенем<sup>53</sup> для спектров поглощения и М. М. Суцинским<sup>28</sup> для случая спектров комбинационного рассеяния, в которых необходимо учитывать также и ширину возбуждающей линии. Дальнейшие исследования проводились И. В. Пейсахсоном<sup>131</sup>, С. Г. Раутианом, Г. Г. Петрашом и др., причем последние авторы отметили, что возможность исключения или точность учета аппаратной функции, т. е. редукации измерений к идеальному спектральному прибору, зависит от точности, с которой удается получить измеряемый спектр, т. е. от уровня помех. И. С. Абрамсон и А. И. Могилевский<sup>132</sup> и др. рассматривали вопрос об учете перечисленных факторов, а также постоянной времени регистрирующего устройства, которая вызывает дополнительные искажения результатов измерений, зависящие от скорости сканирования спектра. Общее рассмотрение состояния вопроса и способов учета этих факторов дано в обзорной статье О. Д. Дмитриевского, Б. С. Непорента и В. А. Никитина<sup>133</sup>, а также в обзоре С. Г. Раутиана<sup>134</sup>. Результатом этих работ является возможность выбора

оптимальных режимов работы приборов и учета вносимых ими искажений спектров.

Вторая большая группа рассматриваемых исследований относится к разработке методов определения оптических констант вещества по измерениям диффузного отражения, пропускания, рассеяния или излучения мелкодисперсными телами, построенными из исследуемого вещества или несущими его в виде объемной или поверхностной примеси. Этим вопросам было посвящено специальное совещание, труды которого опубликованы в <sup>135</sup>. Состояние проблемы и работы, выполненные до 1956 г., рассмотрены в докладе Б. И. Степанова<sup>136</sup> на этом совещании. Рассматриваемые работы, начатые в СССР около 30 лет назад, в последнее время интенсивно продолжались в теоретических исследованиях Б. И. Степанова и О. П. Гирина, Г. В. Розенберга, В. В. Антонова-Романовского, А. П. Иванова, Ю. И. Чекалинской, где вопрос рассматривался как в рамках применения теории переноса, так и в модельных представлениях рассеивающего тела в виде слоистой системы. В результате удалось установить связь измеряемых экспериментально параметров с оптическими константами вещества слоя. Проведенные А. С. Топорцом<sup>137</sup>, А. П. Ивановым<sup>138</sup> и Э. В. Жидковой<sup>139</sup> исследования продемонстрировали возможность качественного, а в некоторых случаях и количественного определения оптических характеристик вещества из экспериментальных данных.

Определение оптических констант по измерениям поглощения встречается, особенно в инфракрасной области спектра, затруднения, связанные с невозможностью получения достаточно тонких образцов. В связи с этим в последние годы были разработаны методы определения оптических постоянных веществ по спектрам его зеркального отражения. Т. П. Кравец с сотрудниками<sup>140</sup> разработал методику, использующую отражение излучения от границ излучаемого тела с двумя другими, обладающими различными показателями преломления. Л. Д. Кисловский<sup>141</sup>, воспользовавшись возможностью аппроксимации спектров отражения в виде резонансной кривой затухающего осциллятора, предложил простой способ определения оптических постоянных по однократному измерению спектра зеркального отражения, а также способ построения кривых поглощения и дисперсии вещества по измерениям его отражения в нескольких точках. Методики были применены с успехом к разнообразным твердым и жидким веществам.

Из числа работ, посвященных развитию техники спектроскопических исследований, следует прежде всего отметить успешную работу Ф. М. Герасимова с сотрудниками<sup>142</sup>, разработавших методы изготовления и контроля дифракционных решеток и обеспечивших возможность осуществления ряда приборов, обладающих почти предельной разрешающей способностью и перекрывающих широкую область спектра от крайней ультрафиолетовой до далекой инфракрасной.

Мы уже упоминали дифракционные спектрометры для инфракрасной области до  $1500 \mu^{54}$  и высокого разрешения для фотоэлектрической области  $1-3 \mu^{55}$ . Фотоэлектрические дифракционные спектрометры для видимой и ультрафиолетовой области (включая вакуумную) выпускаются промышленностью<sup>143</sup>. В лабораториях осуществлены фотоэлектрические спектрометры для измерения слабых свечений—люминесценции<sup>144</sup> и комбинационного рассеяния, причем работы М. М. Суцинского<sup>145</sup> и Я. С. Бобовича и Д. Б. Гуревич<sup>146</sup> послужили основой для выпуска серийных фотоэлектрических приборов для измерений спектров комбинационного рассеяния и в том числе регистрирующего спектрометра ДФС-12 с двойным монохроматором с дифракционными решетками (по схеме Б. А. Киселева<sup>147</sup>), который в сочетании с ртутными лампами низкого давления позволяет получать

спектры комбинационного рассеяния таких объектов, как сильно рассеивающие стекла, порошки, газы и т. д.

Для повседневных нужд лабораторий промышленность выпускает спектрометры для инфракрасной области от 2 до 15  $\mu$ , однолучевые ИКС-12 и двухлучевые ИКС-14, спектрографы ИСП-51 и фотоэлектрические спектрометры ИСП-51 + ПС-381 для измерения спектров комбинационного рассеяния, спектрофотометры СФ-2 и СФ-4 для измерения спектров в видимой и ультрафиолетовой областях и т. д. Обзор спектральной аппаратуры, серийно выпускаемой в СССР, дан в докладах В. К. Прокофьева<sup>143, 148</sup>.

Из числа спектральных приборов, разработанных в лабораториях, отметим еще быстродействующий спектрофотометр, разработанный в лаборатории И. В. Обренмова В. И. Диановым-Клоковым и И. А. Палицыной<sup>149</sup>, на котором измерены электронные спектры поглощения большого количества органических соединений. Для видимой области выпускаются серийно, а для инфракрасной построены в лабораториях<sup>150, 151</sup> установки для микроспектральных исследований с поляризационными устройствами.

В заключение отметим работы Л. А. Тумермана, М. Д. Галанина и А. М. Бонч-Бруевича с сотрудниками (см. обзор<sup>152</sup>) по созданию надежных и точных флуориметрических приборов, позволяющих определять длительность свечения до  $10^{-10}$ — $10^{-11}$  сек, т. е. измерять вероятности переходов в интенсивных электронных спектрах. А. М. Бонч-Бруевич дал тщательный анализ методики и основных причин ошибок измерений такого рода. Оригинальная аппаратура («тауметр») для осциллографического измерения длительностей порядка  $10^{-3}$ — $10^{-7}$  сек была разработана и применена во многих исследованиях Н. А. Толстым и П. П. Феофиловым<sup>153</sup>.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг, Сочинения, изд. АН СССР, М., 1958, стр. 457.
2. V Совещание по спектроскопии, Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 215—460 (1947), № 3 и 4.
3. VI Совещание по спектроскопии, Изв. АН СССР, сер. физ. 12, 355—670 (1948).
4. VII Совещание по спектроскопии, Изв. АН СССР, сер. физ. 14, 383—761 (1950).
5. VIII Совещание по спектроскопии, Изв. АН СССР, сер. физ. 17, 523—668 (1953); 18, 249—300 (1954).
6. IX Совещание по спектроскопии, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, 627—742 (1954); 19, 5—224 (1955).
7. X Совещание по спектроскопии, ч. I, Физич. сборник Львовского университета, вып. 3, стр. 1—499 (1957).
8. X Совещание по спектроскопии, ч. II, Физич. сборник Львовского университета, вып. 4, стр. 1—568 (1958).
9. XI Совещание по спектроскопии, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 647—756, 1015—1156, 1294—1364 (1958).
10. I Совещание по люминесценции, Изв. АН СССР, сер. физ. 9, 277—578 (1948).
11. II Совещание по люминесценции, Изв. АН СССР, сер. физ. 13, 5—208 (1949).
12. III Совещание по люминесценции, Изв. АН СССР, сер. физ. 15, 511—689 (1951).
13. IV Совещание по люминесценции, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 379—608 (1956).
14. VI Совещание по люминесценции, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 1366 (1958).
15. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, Гостехиздат, М.—Л., 1949.
16. Л. С. Майниц, Труды ФИАН 5, 63 (1950).
17. М. А. Ковнер, М. А. Богомолов, ссылка 7, стр. 84; ссылка 9, стр. 1030.
18. Л. М. Свердлов, ссылка 7, стр. 278, 282; ссылка 9, стр. 1023.
19. Р. И. Подловченко, М. М. Сушицкий, ссылка 7, стр. 99; ссылка 9, стр. 1073—1078.
20. Б. И. Степанов, А. М. Прима, Опт. и спектр. 4, 734; 5, 15 (1958).
21. П. П. Шорыгин и др., ссылка 6, стр. 681; П. П. Шорыгин, Л. Л. Крушинский, ссылка 7, стр. 215.
22. Л. Н. Овандер, ссылка 6, стр. 683, Опт. и спектр. 4, 555 (1958).
23. Б. И. Степанов, П. А. Апапасевич, ДАН СССР 116, 772 (1957).
24. П. А. Бажулин и А. В. Раков, ДАН СССР 105, 54 (1958); А. В. Раков, ссылка 7, стр. 229.

25. Н. И. Резаев и П. А. Бажулин, *Опт. и спектр.* **1**, 715 (1956); Н. И. Резаев, *Опт. и спектр* **5**, 561 (1958).
26. Х. Е. Стерин, ссылка 4, стр. 411.
27. И. И. Соболевман, ссылка 5, стр. 554.
28. М. М. Сущинский, *Труды ФИАН* **5**, 185 (1950).
29. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1956 г.; М. М. Сущинский и П. А. Бажулин, *Усп. физ. наук* **63**, 301 (1957).
30. Я. С. Бобович, М. В. Волькенштейн, *ДАН СССР* **71**, 1045 (1950).
31. П. П. Шорыгин, *ДАН СССР* **78**, 469 (1951).
32. М. М. Сущинский, В. И. Тюлин, *ДАН СССР* **95**, 505 (1954).
33. Я. С. Бобович, В. В. Перекалин, *ДАН СССР* **121**, 1028 (1958).
34. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин и др., ссылка 7, стр. 59, 64, 68; ссылка 9, стр. 1083.
35. В. И. Малышев, *Усп. физ. наук* **63**, 323 (1957).
36. Е. Ф. Гросс, В. И. Васильев, *ДАН СССР* **81**, 761 (1957).
37. Ш. Ш. Раскин, *Опт. и спектр.* **1**, 516 (1956).
38. А. И. Стеханов, *Опт. и спектр.* **3**, 277 (1957).
39. Е. Ф. Гросс, П. П. Павинский, А. И. Стеханов, *Усп. физ. наук* **43**, 536 (1953).
40. М. И. Батуев, *Журн. физ. химии* **24**, 381 (1950).
41. Н. Д. Соколов, *Усп. физ. наук* **57**, 205 (1955).
42. В. М. Чулановский, ссылка 9, стр. 1113.
43. Я. С. Бобович, В. М. Пивоваров, *Опт. и спектр.* **3**, 227 (1957).
44. А. М. Соколовская и П. А. Бажулин, ссылка 7, стр. 225; ссылка 9, стр. 1079.
45. Я. С. Бобович, Т. П. Тулуб, *Усп. физ. наук* **66**, 5 (1958).
46. Г. А. Сидоров, Н. Н. Соболев, *Опт. и спектр.* **2**, 174 (1957).
47. М. Л. Вейнгеро, П. В. Слободская, *Изв. АН СССР*, ссылка 2, стр. 420; М. Л. Вейнгеро, А. А. Сивков, *Опт. и спектр.* **2**, 823 (1957).
48. В. М. Чулановский, М. П. Бургова, А. И. Миропова, ссылка 4, стр. 406.
49. В. А. Поздышев, Ю. А. Пентин, В. М. Татевский, *Опт. и спектр.* **3**, 211 (1957).
50. Д. Н. Шигорин, ссылка 7, стр. 205; *Журн. физ. хим.* **30**, 2573 (1956).
51. А. А. Малышев, В. М. Татевский и др., ссылка 7, стр. 465—480.
52. Ю. Н. Шейнкер, ссылка 7, стр. 180; ссылка 6, стр. 740.
53. А. В. Йогансен, ссылка 7, стр. 93, 327.
54. Н. Г. Ярославский, *Усп. физ. наук* **62**, 159, 1957; Н. Г. Ярославский, А. Е. Станевич, *Опт. и спектр.* **5**, 384 (1958).
55. К. П. Василевский, Б. С. Шепорент, *Опт. и спектр.* **4**, 475 (1958).
56. А. А. Шубин, ссылка 4, стр. 442.
57. В. М. Чулановский, М. П. Бургова, Г. С. Денисов, Е. Л. Жукова, ссылка 7, стр. 42.
58. М. О. Буланин, *Опт. и спектр.* **2**, 557 (1957).
59. М. О. Буланин, П. Д. Орлова, *Опт. и спектр.* **4**, 569 (1958).
60. А. Н. Теренин, *Журн. физ. химии* **14**, 1362 (1940).
61. Н. Г. Ярославский, *Журн. физ. химии* **24**, 68 (1950).
62. А. Н. Сидоров, *Журн. физ. химии* **30**, 995 (1956).
63. Е. И. Котов, *Опт. и спектр.* **3**, 115 (1957).
64. А. Н. Теренин, В. И. Филимонов, В. С. Быстров, ссылка 9, стр. 1110; Л. М. Роев, В. И. Филимонов, А. Н. Теренин, *Опт. и спектр.* **4**, 328 (1958).
65. А. А. Бабушкин, А. В. Цветов, Л. А. Игнатьева, ссылка 7, стр. 161.
66. А. Н. Сидоров, А. Н. Теренин, *ДАН СССР* **104**, 575 (1955).
67. В. А. Флоринская, Р. С. Печенкина, *Опт. и спектр.* **1**, 690 (1956); Н. А. Севченко и В. А. Флоринская, *Опт. и спектр.* **4**, 189, 1261 (1958).
68. Ю. В. Глазков, *Опт. и спектр.* **4**, 400 (1958).
69. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, *Журн. техн. физ.* **26**, 2204 (1956); Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. В. Разговорова, *Опт. и спектр.* **4**, 414 (1958).
70. М. В. Волькенштейн, *Журн. физ. химии* **26**, 1072 (1952).
71. Б. З. Волчек и В. И. Никитич, *Журн. техн. физики* **28**, 1753 (1958).
72. В. Н. Кондратьев, *Спектроскопическое изучение химических газовых реакций*, Изд. АН СССР, М.—Л., 1944.
73. А. Н. Теренин, *Фотохимия паров солей*, ГТТИ, Л.—М., 1934.
74. Н. А. Прилежасева, В. И. Данилова, ссылка 6, стр. 250.

75. И. В. Вейц, Л. В. Гурвич, *Опт. и спектр.* 2, 145 (1958).
76. В. И. Дьянов-Клоков, *Опт. и спектр.* 4, 448 (1958).
77. А. В. Яковлева, И. И. Громова, *ссылка* 7, стр. 308.
78. М. З. Хохлов, *Опт. и спектр.* 4, 438 (1958).
79. В. Д. Михалевский, К. И. Мочалов, *Труды Казанского химико-технологического ин-та* 35 (1953); В. Д. Михалевский, В. В. Прокофьева, *Журн. эксп. теор. физ.* 20, 7 (1950).
80. В. И. Елизарьева, *Опт. и спектр.* 3, 61 (1957).
81. А. В. Лесков, *Опт. и спектр.* 4, 168 (1958); В. Н. Колесников и Л. В. Лесков, *Усп. физ. наук* 65, 3 (1958).
82. А. В. Клейнберг, *Опт. и спектр.* 1, 469 (1956).
83. А. А. Шишловский, *Труды Физ. ин-та Киевского гос. университета*, № 8 (1954).
84. А. Н. Теренин, *Фотохимия красителей*, Изд. АН СССР, М., 1947.
85. С. И. Вавилов, *Микроструктура света*, Изд. АН СССР, М., 1950.
86. П. П. Феофилов, *Усп. физ. наук* 36, 417 (1948).
87. А. Н. Теренин, *Журн. физ. химии* 18, 210 (1943).
88. М. Г. Веселов, Т. Н. Рекашева, *ссылка* 6, стр. 711.
89. Т. Н. Рекашева, *Журн. физ. химии* 28, 1129 (1954).
90. М. В. Волькенштейн, С. М. Языкова, *ДАН* 104, 834 (1955).
91. М. В. Адамов, М. Г. Веселов, Г. К. Ребанае, *ссылка* 9, стр. 1015.
92. Л. А. Боровинский, *Опт. и спектр.* 4, 156, 526 (1958).
93. В. Л. Левшин, *Фотолюминесценция твердых и жидких веществ*, Гостехиздат, М.—Л., 1951; В. Л. Левшиц, Т. М. Тарасова, *ссылка* 12, стр. 573.
94. Б. С. Непорент, *Журн. физ. химии* 30, 1048 (1956).
95. Б. С. Непорент, Б. И. Степанов, *Усп. физ. наук* 43, 380 (1951).
96. Б. И. Степанов, *ссылка* 13, стр. 458.
97. С. И. Пекар, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 18, 712 (1954).
98. В. М. Агранович и А. С. Давыдов, *Физич. сборн. Киевского университета*, № 7, 15 (1955).
99. А. Ф. Лубченко, *Опт. и спектр.* 2, 195 (1957).
100. Б. И. Степанов, *ссылка* 14, стр. 1367.
101. М. Н. Аленцев, *Опт. и спектр.* 4, 690 (1958).
102. Б. С. Непорент, *ссылка* 14, стр. 1372.
103. С. И. Вавилов, *Сочинения*, Изд. АН СССР, М., 1954, т. 2, стр. 238, 373.
104. Б. И. Степанов, *Люминесценция сложных молекул*, Изд. АН БССР, Минск, 1955; *Усп. физ. наук* 43, 3 (1956).
105. Б. С. Непорент и Н. А. Борисевич, *Опт. и спектр.* 1, 143 (1956).
106. П. И. Кудряшов, Б. Я. Свешников, *Опт. и спектр.* 1, 554 (1956).
107. Н. А. Борисевич, Б. С. Непорент, *Опт. и спектр.* 1, 536 (1956).
108. А. В. Карякин, А. Н. Теренин, *ссылка* 11, стр. 9.
109. Б. Я. Свешников, *Опт. и спектр.* 4, 541 (1958), *ссылка* 13, стр. 433.
110. В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Л. Г. Пикублик, *Опт. и спектр.* 2, 402 (1956).
111. В. Л. Левшин, *ссылка* 9, стр. 1038, *ссылка* 13, стр. 397.
112. М. Д. Галанин, *Журн. exper. теор. физ.* 28, 485 (1955); *Опт. и спектр.* 1, 168 (1956).
113. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, *ссылка* 13, стр. 382.
114. В. М. Чулановский, Т. Г. Мейстер, О. В. Свердловова, *Вестник ЛГУ*, № 8, 123 (1955).
115. Б. С. Непорент, В. П. Клочков, *ДАН СССР* 114, 524 (1957), *Опт. и спектр.* 3, 529 (1957).
116. М. Д. Галанин, З. А. Чижикова, *ссылка* 7, стр. 1047.
117. Б. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев, *Опт. и спектр.* 5, 634 (1958).
118. А. Ф. Прихотько, *Опт. и спектр.* 3, 434 (1957).
119. И. В. Обреимов, *О приложениях френелевой фракции для физических и технических измерений*, Изд. АН СССР, М., 1945.
120. И. В. Обреимов, К. Г. Шабалдас, *Журн. эксп. теор. физ.* 6, 1082 (1936).
121. А. Ф. Прихотько, *Journal of Physics* 8, 257 (1944).
122. А. С. Давыдов, *Теория поглощения света в молекулярных кристаллах*, Изд. АН УССР, Киев, 1951.
123. Э. В. Шпольский, *ДАН СССР* 111, 1227 (1956); Э. В. Шпольский, Э. А. Гирджияускайте, Л. А. Климова, *ссылка* 7, стр. 269.
124. Е. Ф. Гросс, Н. А. Каррьев, *ДАН СССР*, 84, 471 (1952); Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, В. В. Новиков, *Журнал техн. физики* 26, 697 (1956).
125. В. А. Архангельская, П. П. Феофилов, *Опт. и спектр.* 2, 107 (1957).
126. В. Л. Броуде, В. В. Еременко, А. И. Рашба, *ДАН СССР* 114, 520 (1957).
127. П. П. Феофилов, *Усп. физ. наук* 48, 69 (1956); *Опт. и спектр.* 1, 991 (1956).



128. П. П. Феофилов, *Опт. и спектр.* 5, 216 (1958).
  129. А. Н. Севченко, В. М. Вдовенко, Т. В. Хованова, Б. И. Степанов, *Журн. эксп. теор. физ.* 21, 204, 212 (1951).
  130. Л. В. Володько и А. Н. Севченко, *Опт. и спектр.* 4, 40, 47 (1958).
  131. И. В. Пейсахсон, *Опт. и спектр.* 4, 670 (1958).
  132. И. С. Абрамсон, А. И. Могилевский, *ссылка 6*, стр. 49.
  133. О. Д. Дмитриевский, Б. С. Непорент, В. А. Никитин, *Усп. физ. наук* 64, 447 (1958).
  134. С. Г. Раутиан, *Усп. физ. наук* 65, 475 (1958).
  135. Совещание по спектроскопии рассеивающих сред, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 21, 1471 (1957).
  136. Б. И. Степанов, *ссылка 135*, стр. 1485.
  137. А. С. Гоноретц, *Опт. и спектр.* 4, 496 (1958).
  138. А. П. Иванов, *Опт. и спектр.* 4, 225, 236, 767 (1958); 5, 78 (1958).
  139. Э. В. Жидкова, *ссылка 9*, стр. 161.
  140. Т. П. Кравец, А. Л. Песькина, Н. Н. Прибыткова, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 12, 504 (1948); Н. Н. Прибыткова, Л. А. Агроскин, *Опт. и спектр.* 2, 628 (1957).
  141. Л. Д. Кисловский, *Опт. и спектр.* 1, 672 (1956); 2, 186 (1957); 4, 100 (1958).
  142. Ф. М. Герасимов, И. А. Тельтевский, О. С. Наумов, С. Н. Спичарский, С. В. Несмелов, *Опт. и спектр.* 4, 779 (1958), *ссылка 7*, стр. 394.
  143. В. К. Прокофьев, *ссылка 9*, стр. 737.
  144. Б. С. Непорент, В. П. Клочков, *ссылка 13*, стр. 601.
  145. М. М. Сущинский, *Журн. эксп. теор. физ.* 20, 304 (1950).
  146. Я. С. Бобович, Д. Б. Гуревич, *Журн. эксп. теор. физ.* 27, 318 (1954).
  147. Б. А. Киселев, *Опт. и спектр.* 1, 597 (1956).
  148. В. К. Прокофьев, *ссылка 6*, стр. 643.
  149. И. А. Палицына, *ссылка 7*, стр. 409.
  150. М. П. Лисица, *Журн. техн. физики* 24, 1837 (1954).
  151. Г. А. Зайцев, Б. С. Непорент, *Журн. эксп. теор. физ.* 29, 857 (1955).
  152. А. М. Бонч-Бруевич, *Усп. физ. наук* 58, 85 (1956).
  153. Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, *Усп. физ. наук* 41, 44 (1950); Н. А. Толстой, А. М. Ткачук, Н. Н. Ткачук, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 21, 595 (1957).
-