

Ученый Совет по физике
Отделения физико-математических наук

На правах рукописи

В. А. ЯКОВЕНКО

ФЛУОРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ
СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

(01.044 - оптика)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Диссертация на русском языке

Минск 1972

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени
Институте физики АН БССР и в Минском педагогическом инсти-
туте имени А.М.Горького.

Научный руководитель - кандидат физико-математических
наук, старший научный сотрудник

Л.Г.ПИКУЛИК

Официальные оппоненты: академик АН БССР, доктор физико-
математических наук, профессор

Н.А.БОРИСЕВИЧ,

кандидат физико-математических
наук, доцент

А.И.КОМЯК.

Оппонирующая организация - Государственный Оптический
Институт им. С.И.Вавилова.

Защита состоится " " _____ 1972 года на
заседании Ученого Совета по физике Отделения физико-мате-
матических наук.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АН БССР

Отзывы просим направлять по адресу: БССР, г.Минск, ГСП,
Ленинский проспект, 70, Институт физики АН БССР, Ученому
секретарю Совета.

Автореферат разослан " " _____ 1972 года.

УЧЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

(Кандидат физико-мате-
матических наук
Н.С.ПЕТРОВ)

Петров

Спектрально-люминесцентные методы исследования позволяют получить ряд ценных сведений о свойствах молекул, их строении и взаимодействии с окружающей средой.

Изучению люминесценции молекул в конденсированном состоянии посвящено значительное количество работ. Однако в конденсированных средах молекулы подвергаются различным межмолекулярным взаимодействиям, учет влияния которых затруднен или вовсе невозможен. Кроме того, в этих условиях происходит быстрый обмен колебательной энергии возбужденных молекул с молекулами среды, что приводит к независимости спектрально-люминесцентных характеристик от энергии поглощенного кванта и не позволяет получить необходимых сведений об электронно-колебательных состояниях свободных возбужденных молекул.

Наиболее плодотворными в этом смысле оказываются исследования в газовой фазе, которые позволяют изучать свойства возбужденных молекул практически в изолированном состоянии, так как в достаточно разреженных парах или газах межмолекулярные взаимодействия сведены до минимума. Запас колебательной энергии, приобретенный молекулой в процессе поглощения, сохраняется в ней в течение всего времени жизни в возбужденном состоянии. Возбуждая изолированную молекулу светом различных длин волн и изменяя температуру ее паров, представляется возможным не только дозировать энергию, сообщаемую молекуле, но и проследить за ее дальнейшей судьбой по изменению спектральных характеристик. Эти особенности позволяют использовать люминесцентные исследования в газовой фазе в качестве эффективного метода изучения энергетики молекулы, а также межмолекулярных взаимодействий, недоступных изучению другими методами.

Длительность флуоресценции является одной из основных характеристик свечения, необходимой для анализа возбужденных

состояний молекул. Эта характеристика необходима как для теоретического рассмотрения вопросов энергетики молекул, так и для практических целей. Необходимо отметить, что длительность возбужденного состояния τ сильно зависит от запаса колебательной энергии молекулы и от особенностей среды, в которой молекула находится. Поэтому изучение изменения τ под влиянием различных факторов открывает широкие возможности исследования энергетики и межмолекулярных взаимодействий. Исследование длительности свечения важно также и потому, что само определение люминесценции, данное С.И. Вавиловым, включает признак длительности.

В исследованиях молекулярной люминесценции растворов длительность возбужденного состояния привлекается для анализа явления, однако все же в меньшей степени, чем другие характеристики флуоресценции. Это, вероятно, связано с отсутствием стандартной флуорометрической аппаратуры для измерения τ , а создание лабораторных установок для измерений малых длительностей порядка 10^{-8} - 10^{-9} сек является трудоемкой и сложной задачей.

Экспериментальные результаты по длительности возбужденных состояний молекул в газовой фазе очень немногочисленны. Чаще всего сведения о временных характеристиках флуоресценции паров и газов получают различными косвенными методами, которые обычно не дают однозначных абсолютных результатов. Сведения о прямых измерениях средней длительности возбужденного состояния разреженных паров вообще единичны. В литературе известно лишь несколько работ, посвященных изучению τ непосредственно флуорометрическим методом для фиксированных частот возбуждения и температуры. Систематические исследования временных характеристик разреженных паров по спектру возбуждения для

широкого интервала температур отсутствуют. Исследования длительности флуоресценции в газовой фазе по спектру испускания до сих пор вообще не проводились.

Отсутствие систематических исследований длительности флуоресценции является существенным недостатком при изучении возбужденных молекул в газовой фазе. Изучение временных характеристик флуоресценции параллельно с исследованиями спектров испускания и поглощения, квантового выхода и других характеристик свечения способствует созданию более цельной картины о флуоресценции в парах.

Настоящая работа посвящена флуорометрическим исследованиям флуоресценции типичных представителей сложных молекул - производных фталимида в газовой фазе.

Диссертация состоит из пяти глав.

Систематическое изложение новейших экспериментальных исследований по флуоресценции молекул в газовой фазе, а также их теоретический анализ даны в монографии Н.А.Борисевича "Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе". Поэтому в первой главе дается лишь краткий обзор литературы по вопросам флуоресценции сложных молекул, непосредственно связанным с разрабатываемой темой. В частности, рассмотрены работы, посвященные исследованию длительности возбужденного состояния молекул в газовой фазе различными косвенными методами; обсуждены имеющиеся в литературе немногочисленные экспериментальные исследования длительности свечения молекул в газовой фазе, проведенные при помощи фазовых флуорометров; рассмотрены также теоретические работы, посвященные исследованию временных характеристик разреженных паров и газов при различных условиях возбуждения.

Описанию объектов исследования, методики измерения длитель-

ности возбужденного состояния и других параметров флуоресценции посвящена вторая глава диссертации.

В качестве объектов исследования были использованы производные фталимида, синтезированные В.В.Зелинским. Относительно высокий квантовый выход флуоресценции, хорошая летучесть, стойкость к воздействию температуры и облучению ультрафиолетовым светом делают эти соединения удобными объектами для люминесцентных исследований в газовой фазе. Кроме того, многие спектрально-люминесцентные характеристики производных фталимида достаточно хорошо изучены как в жидком, так и в газообразном состояниях, что давало большие возможности для обсуждения и интерпретации полученных результатов.

В работе исследовались следующие соединения: 3,6-тетраметилдиаминофталимид, 3,6-тетраметилдиамино-*N*-метилфталимид, 3-диметиламино-6-аминофталимид, 3,6-диаминофталимид, 3-дифениламино-*N*-метилфталимид, 3,6-ди-(монометиламино)-*N*-метилфталимид, 4-ацетиламино-*N*-метилфталимид. Вещества проходили специальную очистку многократной перекристаллизацией и сублимацией в вакууме.

Исследование длительности возбужденного состояния проводилось на фазовом флуорометре Института физики АН БССР. В диссертации приведено краткое описание флуорометра, рассмотрены методы измерения длительности свечения по сдвигу фазы и по изменению глубины модуляции между сигналом люминесцирующего объекта и сигналом возбуждающего света. Измерение длительности свечения на фазовом флуорометре возможно абсолютными и относительными методами. В работе применялись оба метода измерений. Рассмотрены два способа относительных измерений: измерение длительности свечения относительно флуоресцирующего объекта-эталоны и измерение длительности свечения относитель-

но какого-либо выбранного спектрального интервала того же самого образца. Преимущества относительного метода измерений проявляются при изучении небольших изменений длительности флуоресценции, особенно при исследовании зависимости τ по спектру испускания, так как позволяют обнаружить весьма малые спектральные зависимости. В работе в зависимости от решаемых задач применялись все выше рассмотренные методы измерений.

Третья глава диссертации посвящена изучению зависимости средней длительности возбужденного состояния производных фталимида в газовой фазе от частоты возбуждающего излучения и температуры. Установлено, что для всех изученных соединений в области крайнего длинноволнового возбуждения длительность флуоресценции не зависит от частоты возбуждающего излучения. В остальной спектральной области наблюдается значительная зависимость длительности свечения от частоты в спектре возбуждения. С учетом литературных данных показано, что длительность свечения является экспоненциальной функцией запаса колебательной энергии возбужденной молекулы, определяемого величиной эффективной энергии возбуждения $E_{эф}^*$.

На основании полученного экспериментального материала проведено сопоставление среднего времени жизни молекул, испускающих флуоресценцию, и квантового выхода флуоресценции разреженных паров исследованных соединений. Установлено, что в пределах ошибки измерений γ и τ изменяются пропорционально по всей полосе поглощения. Как показывает анализ временных характеристик и квантового выхода флуоресценции при различных режимах возбуждения, в случае разреженных паров средняя вероятность излучательных переходов $A(E^*)$ равна отношению квантового выхода флуоресценции γ к среднему времени жизни возбужденных молекул при стационарном режиме возбуждения τ^* . Время τ^*

экспериментально не определяется и в общем случае отличается от среднего времени жизни молекул, испускающих флуоресценцию в условиях стационарного режима τ , которое измеряет фазовый флуорометр. Полученная пропорциональность в изменении χ и τ позволяет сделать вывод, что различие между этими двумя временными характеристиками τ и τ'' не велико. Таким образом, для исследованного класса соединений τ'' может измеряться флуорометрически.

Рассмотрены закономерности затухания флуоресценции разреженных паров фталимидов. Известно, что в общем случае законы затухания как суммарной флуоресценции, так и затухания флуоресценции любой частоты в спектре испускания для разреженных паров сложных молекул могут быть не экспоненциальными. Измерения средней суммарной длительности свечения всей полосы флуоресценции и средней длительности свечения в частоте $\nu_{фл}$ с параллельными соответствующими измерениями относительной глубины модуляции позволяют выяснить отступление закона затухания от экспоненциального. Проведенные в работе исследования показали, что законы затухания как суммарной флуоресценции, так и флуоресценции различных частот в спектре испускания для производных фталимида экспоненциальны при монохроматическом возбуждении в пределах первой полосы поглощения.

Исследована зависимость средней длительности возбужденного состояния производных фталимида от температуры. Для всех изученных соединений характер зависимости $\tau = f(T)$ имеет свои особенности. В случае 3,6-тетраметилдиаминофталимида, 3,6-тетраметилдиамино-N-метилфталимида и 3,6-ди-(монометиламино)-N-метилфталимида температурное тушение практически одинаково для всех длин волн возбуждающего излучения в пределах всей первой полосы поглощения. У 3,6-диаминофталимида в некотором темпера-

турном интервале для длинноволнового участка возбуждения тушение отсутствует. Для этой области возбуждения флуоресценции τ также не зависит от ν_g . Эти особенности разреженных паров 3,6-диаминофталимида объясняются независимостью вероятностей безызлучательных переходов при малых энергиях от запаса колебательной энергии возбужденных молекул. Проведено сопоставление температурного изменения длительности свечения и квантового выхода флуоресценции и установлено пропорциональное изменение этих величин, что свидетельствует о тушении второго рода по классификации С.И. Вавилова.

На основании экспериментальных результатов по зависимости средней длительности возбужденного состояния от частоты возбуждающего излучения и температуры по методу Б.С. Непорента рассчитаны колебательные теплоемкости производных фталимида. Найденные теплоемкости соответствуют их значениям из литературных данных, полученных другими методами. Используя значения колебательных теплоемкостей, зависимость длительности возбужденного состояния от ν_g и T представлена в единой энергетической шкале, что позволило установить эквивалентность оптического и термического способов изменения запаса колебательной энергии возбужденных молекул исследованных соединений на основании флуорометрических измерений.

Рассмотрены вопросы безызлучательных переходов у исследованных соединений. Безызлучательный переход в молекуле, определяемый средней вероятностью $\overline{A(E^*)}$, можно представить как один из видов мономолекулярной реакции, характеризуемый превращением одной формы молекул в другую (переход из возбужденного состояния в основное с превращением электронной энергии молекулы в колебательную). Для описания процессов безызлучательной дезактивации в этом случае можно воспользоваться формулой,

аналогичной формуле Аррениуса. На основании исследований зависимости длительности флуоресценции от частоты возбуждающего излучения и температуры по указанному методу определены энергии активации безызлучательных переходов E_a^* . Установлено, что E_a^* не зависит от запаса колебательной энергии возбужденной молекулы.

В новейшей литературе рассмотрен вопрос о связи энергии активации со средними энергиями молекул, уходящих из возбужденного состояния безызлучательно $\bar{E}_d^*$ и с испусканием флуоресценции $\bar{E}_f^*$. Показано, что если безызлучательные переходы характеризуются барьером одного типа, то разность средних энергий $\bar{E}_d^* - \bar{E}_f^*$ будет представлять высоту потенциального барьера таких переходов. Полученные в настоящей работе значения энергий активации исследованных соединений сопоставлены с разностями средних энергий $\bar{E}_d^* - \bar{E}_f^*$ и установлено их близкое соответствие. Это позволяет сделать вывод, что безызлучательные переходы в молекулах для большинства исследованных соединений можно представить как один из видов мономолекулярной реакции, характеризуемый потенциальным барьером одного типа.

В работе проведено детальное исследование зависимости длительности возбужденного состояния разреженных паров при антистоксовом возбуждении. Установлено, что у всех исследованных соединений длительность возбужденного состояния в антистоксовой области не зависит от частоты возбуждающего излучения, в то время как изменения длительности свечения в стоксовой области могут носить различный характер. Температурная зависимость длительности свечения антистоксовой флуоресценции такая же, как и в прилегающей стоксовой области. Полученное постоянство длительности свечения согласуется с литературными данными о постоянстве квантового выхода в антистоксовой области возбуждения. Это

свидетельствует о том, что молекулы, возбужденные в антистоксовой области, при условии постоянства колебательной энергии ничем не отличаются от молекул, возбужденных в прилежащей стоксовой области.

Исследованию зависимости длительности свечения по спектру испускания у производных фталимида в дипольных стеклующихся растворителях и в газовой фазе посвящена четвертая глава диссертации.

Возникновение зависимости $\tau = f(\nu_{fl})$ в дипольных стеклующихся растворителях обсуждается на основе релаксационных эффектов ориентационного взаимодействия. Указанная зависимость рассмотрена также в энергетическом плане в рамках вероятностного метода описания процессов люминесценции.

В работе впервые обнаружена и исследована зависимость длительности свечения по спектру флуоресценции $\tau = f(\nu_{fl})$ разреженных паров сложных молекул на примере производных фталимида. Изучение этой зависимости у исследованных соединений произведено в широком диапазоне температур, упругостей паров и давлений посторонних газов при различных длинах волны возбуждающего излучения. При этом рассмотрена спектральная зависимость длительности свечения для случаев, когда флуоресценция возбуждена частотами, которые попадают в область сильной зависимости средней суммарной длительности свечения от ν_{fl} , а также и в область ее независимости от длины волны возбуждающего света. Обнаружено, что длительность возбужденного состояния средней части полосы испускания сохраняет постоянное значение, в то время как по краям полосы наблюдается уменьшение длительности свечения.

Как показывает анализ временных характеристик возбужденных молекул в газовой фазе, среднее время жизни возбужденных молекул, испускающих в условиях стационарного режима флуоресцен-

цию частоты $\nu_{фл}$, (измеряемое флуорометрически), является величиной, полученной из отдельных $\tau(E + h\nu_g)$ каждого уровня усреднением по распределению испускающих молекул.

Если $\tau(E + h\nu_g)$ сильно зависит от энергии соответствующего уровня $E + h\nu_g$, то любое изменение распределения испускающих молекул по энергиям вызовет изменение $\tau(\nu_{фл})$. Изменение этого распределения, как показывает анализ соответствующего аналитического выражения, вызывается изменением температуры, частоты возбуждающего излучения ν_g , а также изменение частоты флуоресценции $\nu_{фл}$, в которой определяется длительность свечения. В итоге, как показывает детальное рассмотрение, уменьшение $\tau(\nu_{фл})$ на крыльях спектра флуоресценции обусловлено возрастанием вероятностей излучательных переходов $A(E + h\nu_g, \nu_{фл})$ с испусканием кванта частоты $\nu_{фл}$ с ростом высоты колебательного уровня. На основании экспериментальных результатов установлено, что рост этих вероятностей замедляется с увеличением высоты уровня.

Из сопоставления аналитических выражений для среднего времени жизни возбужденных молекул $\tau(\nu_{фл})$ и средней энергии молекул $E_g^*(\nu_{фл})$, покидающих возбужденное состояние с испусканием флуоресценции частоты $\nu_{фл}$, следует, что зависимости микроскопических величин $\tau(E + h\nu_g)$ и $E + h\nu_g$ наиболее соответствуют зависимостям макровеличин $\tau(\nu_{фл})$ и $E_g^*(\nu_{фл})$, так как указанные макровеличины получаются усреднением по одному распределению приведенных микровеличин. Проведенный анализ параметров, определяющих эти характеристики флуоресценции, дает основание считать, что $\tau(\nu_{фл})$ и $E_g^*(\nu_{фл})$ должны быть зеркально симметричны по приращениям с некоторой константой пропорциональности. Сопоставления экспериментальной зависимости $\tau(\nu_{фл})$ и зависимости $E_g^*(\nu_{фл})$ из литературных данных показали, что зеркальность имеет место, хотя и с некоторыми небольшими откло-

нениями, вероятно обусловленными трудностью измерений на краях полосы испускания. Обнаруженное соответствие $\tau(\nu_{\text{кр}})$ и $E_{\text{кр}}(\nu_{\text{кр}})$ подтверждает предложенное объяснение падения $\tau(\nu_{\text{кр}})$ на краях полосы флуоресценции возрастанием вероятностей $A(F+H)_p, \nu_{\text{кр}}$ с ростом высоты колебательного уровня.

Изучено влияние посторонних газов и собственной упругости паров на спектральную зависимость $\tau = f(\nu_{\text{кр}})$. Установлено, что с возрастанием давления постороннего газа или концентрации собственных молекул наблюдается "выравнивание" кривой зависимости $\tau = f(\nu_{\text{кр}})$, в результате чего длительность свечения становится постоянной для всех частот в спектре флуоресценции. Это явление обусловлено процессами передачи части избытка колебательной энергии от высокоэнергетических возбужденных молекул, испускающих края спектра флуоресценции, молекулам постороннего газа или невозбужденным молекулам. Одновременно с этим процессом происходит процесс энергетического перемешивания возбужденных молекул, в результате которого теряется их энергетическая индивидуальность. В разреженных парах каждое энергетическое состояние дает свой специфический характер затухания в различных частотах спектра, т. е. это состояние живет изоэнергетически до испускания. При добавлении посторонних газов или в результате избыточного собственного давления изоэнергетичность нарушается. Молекула при этом за время жизни в возбужденном состоянии успевает многократно изменить свою энергию и, независимо от уровня, с которого в конце концов происходит испускание, энергия молекулы в среднем за время жизни ее в возбужденном состоянии будет равна средней энергии молекулы в равновесном состоянии. При этом наблюдается постоянство средней длительности флуоресценции для всех частот спектра испускания.

В пятой главе диссертации рассмотрено влияние посторонних

газов и собственной упругости паров на длительность возбужденного состояния сложных молекул. Известно, что при исследовании разреженных паров сложных молекул влияние внешних воздействий на возбужденные молекулы сведено до минимума, благодаря чему процессы, протекающие в возбужденном состоянии, можно изучать практически в "чистом" виде. С другой стороны, путем добавления посторонних газов можно в известных пределах задавать различную степень внешнего влияния на флуоресцирующие молекулы. Изучение влияния посторонних газов и собственной упругости паров на временные характеристики свечения паров имеет существенное значение в выяснении механизма передачи колебательной энергии при столкновениях молекул и позволяет исследовать изменение свойств флуоресцирующих молекул при постепенном переходе от разреженных паров вплоть до жидкого состояния.

В диссертации исследована кинетика влияния химически неактивных посторонних газов на зависимость средней длительности свечения всей полосы флуоресценции от частоты возбуждающего света $\tau = f(\nu_0)$. В качестве посторонних газов использовались пентан, гелий, неон, аргон. Обнаружено, что в общем случае при увеличении давления посторонних газов может наблюдаться как возрастание длительности возбужденного состояния, так и ее уменьшение. Для некоторых соединений оба эффекта проявляются одновременно. При этом переход от возрастания к уменьшению τ происходит при определенной частоте возбуждающего излучения, положение которой не зависит от рода постороннего газа и температуры паров. Эта частота соответствует по литературным данным частоте инверсии, установленной по влиянию посторонних газов на квантовый выход флуоресценции. При возбуждении люминесценции частотой инверсии средний запас колебательной энергии возбужденной молекулы равен равновесному запасу при температу-

ре опыта. При условии, если взаимодействия между молекулами сводятся лишь к обмену колебательной энергией, посторонние газы не влияют на длительность свечения флуоресценции, возбуждаемой излучением $\nu_g = \nu_{инв}$.

Для частот возбуждения $\nu_g > \nu_{инв}$ в результате столкновений происходит передача избытка колебательной энергии возбужденных молекул молекулам посторонних газов, то есть средний запас колебательной энергии возбужденных молекул при этом стремится к равновесному. В результате этого процесса испускание будет происходить с более низких уровней, что приведет к уменьшению вероятностей безызлучательных переходов $\alpha(E')$ и, следовательно, к возрастанию длительности свечения. Будет происходить процесс стабилизации возбужденных молекул. При возбуждении излучением $\nu_g < \nu_{инв}$ в результате столкновений происходит передача колебательной энергии от молекул посторонних газов возбужденным молекулам, средний запас энергии которых ниже равновесного, то есть будет иметь место явление лабильзации возбужденных молекул. При этом запас колебательной энергии возбужденных молекул возрастает и испускание произойдет с более высоких энергетических уровней, что приведет к уменьшению длительности возбужденного состояния.

Исследовано влияние собственной упругости паров на длительность возбужденного состояния фталимидов. При увеличении упругости паров для частот возбуждения $\nu_g > \nu_{инв}$ наблюдается возрастание длительности свечения (явление самостабилизации), для частот возбуждения $\nu_g < \nu_{инв}$ - уменьшение τ (явление самолабильзации). Механизм процессов возрастания и уменьшения τ объясняется столкновениями и передачей энергии между возбужденными и невозбужденными молекулами. На основе изучения спектральной зависимости средней длительности флуоресценции $\tau = f(\nu_g)$

от собственной концентрации молекул предложен новый метод определения частоты инверсии без применения посторонних газов.

Экспериментально установлено, что наблюдаемые изменения длительности вечения при возрастании концентрации молекул начинают проявляться при меньших упругостях, чем это следует из расчета по газокинетическим формулам. Для исследованных соединений определены граничные концентрации молекул, начиная с которых проявляются указанные эффекты.

Во всех известных в литературе работах изучение процессов обмена колебательной энергии возбужденных молекул с молекулами посторонних газов производилось на основе исследования зависимости квантового выхода флуоресценции от частоты возбуждающего излучения при учете столкновений возбужденных молекул с молекулами посторонних газов. Следует отметить, что для расчета количественных характеристик явления требуется знание длительности свечения для различных частот возбуждающего излучения. В настоящей работе нами исследованы процессы передачи энергии при столкновениях возбужденных молекул с молекулами посторонних газов на основе непосредственного изучения влияния посторонних газов на спектральную зависимость длительности возбужденного состояния.

На основании экспериментального материала по зависимостям $\tau = f(\nu_e)$ и $\tau = f(x)$ рассчитаны основные параметры процессов передачи колебательной энергии при столкновениях: количество колебательной энергии ΔE_i^* , передаваемой при столкновении исследуемой молекулы с молекулой посторонних газов, и коэффициент аккомодации α , определяемый отношением фактически передаваемого количества энергии при столкновениях к вычисленному в предположении, что при столкновениях устанавливается тепловое равновесие.

Произведено сопоставление рассчитанных характеристик процесса с литературными данными, полученными на основе изучения зависимостей квантового выхода флуоресценции от частоты возбуждающего излучения и числа столкновений в секунду. Для частот возбуждения $\nu_g > \nu_{инв}$ наблюдается хорошее совпадение значений α и ΔE_1^* . Для частот $\nu_g < \nu_{инв}$ полученные значения коэффициентов аккомодации и средних количеств колебательной энергии несколько выше литературных данных. Эффективность передачи энергии в результате столкновений по данным на той же работе при возбуждении частотами $\nu_g < \nu_{инв}$ и $\nu_g > \nu_{инв}$ для одинаковых интервалов $\Delta \nu = |\nu_{инв} - \nu_g|$ различается не сильно. Этот экспериментальный материал по α и ΔE_1^* согласуется с общеизвестным фактом, что процессы стабилизации флуоресцирующих молекул молекулами растворителя осуществляются достаточно эффективно как в стоксовой, так и в антистоксовой области спектра возбуждения. Поэтому в случае влияния посторонних газов на возбужденные молекулы (начальная стадия процесса влияния в сравнении со стабилизацией растворителем) эффективность передачи колебательной энергии при столкновениях как при избытке ($\nu_g > \nu_{инв}$), так и дефиците ($\nu_g < \nu_{инв}$) ее у возбужденной молекулы не должна различаться, что и подтверждается экспериментально.

Результаты работы докладывались на XVI (г. Ленинград, 1967 г.), XVII (г. Киев, 1969 г.) и XX (г. Сухуми, 1971 г.) Всесоюзных Собраниях по люминесценции, республиканской межвузовской конференции молодых ученых по естественным наукам (г. Минск, 1970 г.), научно-теоретических конференциях Минского педагогического института им. А.М. Горького.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. М.Ч.Костко, Л.Г.Пикулик, В.А.Яковенко, *ЖПС*, 6, 746, 1967.
2. В.А.Яковенко, М.Я.Костко, Л.Г.Пикулик, Тезисы докладов научно-теоретической конференции Минского пединститута им. А.М. Горького, сер. физ.-мат., Минск, 1967, стр. 38-42.
3. Л.Г.Пикулик, В.А.Яковенко, М.Я.Костко, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 32, 1496, 1968.
4. Л.Г.Пикулик, М.Ч.Костко, В.А.Яковенко, *Изв. АН БССР, сер. физ.-мат. наук*, № 2, 89, 1969.
5. В.А.Яковенко, Л.Г.Пикулик, М.Я.Костко, *ЖПС*, 10, 933, 1969.
6. Л.Г.Пикулик, А.Н.Савченко, В.А.Яковенко, М.Я.Костко, *ЖПС*, 12, 582, 1970.
7. В.А.Яковенко, Л.Г.Пикулик, *Опт. и спектр.*, 29, 482, 1970.
8. В.А.Яковенко, М.Я.Костко, Материалы республиканской межвузовской конференции молодых ученых по естественным наукам, Минск, 1970, стр. 31.
9. В.А.Яковенко, *ЖПС*, 14, 693, 1971.
10. М.Я.Костко, Л.Г.Пикулик, В.А.Яковенко, *ЖПС*, 15, 868, 1971.
11. В.А.Яковенко, Л.Г.Пикулик, *ЖПС*, 15, 1031, 1971.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

АТ 06012 Подписано к печати 21.1.1972

Формат 60 x 90/16, печ.л. 1,2, тир.200. Зак. 5

Ротапринт Минского пединститута им.А.М.Горького