

Интерес представляют два соединения  $2\text{CHCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и  $\text{CHCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ -1,3,5, где наблюдается по две группы линий ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  с различными спектральными и релаксационными характеристиками, а также энергиями активации. В первом случае это согласуется с количественным составом комплекса и показывает, что две молекулы хлороформа в комплексе находятся в неэквивалентном кристаллографическом окружении (различное поведение этих молекул, скорее всего, свидетельствует о том, что реориентации не захватывают весь комплекс). Во втором случае (состав комплекса 1 : 1) дополнительное исследование показало, что параметры спектра зависят от условий кристаллизации смеси. Аналогичное явление обнаружено в [4] для комплексов хлороформа с пиколином и пиперидином. При быстрой однократной кристаллизации в жидком азоте всегда наблюдаются две линии с коротким временем  $T_1$  (см. рисунок, а), а при постепенной многократной кристаллизации с частичным размораживанием образца можно получить кристаллическую фазу с парой линий, имеющих более длинные  $T_1$ . Возможность одновременного наблюдения линий обеих модификаций (при не очень медленной кристаллизации) показывает, что фазовый переход, существующий между ними, является переходом 1-го рода.

### Литература

- [1] D. E. Woessner, H. S. Gutowsky. J. Chem. Phys., 39, 440, 1963.
- [2] Н. Е. Айнбиндер, Б. Ф. Амирханов, И. В. Изместьев, А. Н. Осипенко, Г. Б. Соيفер. ФТТ, 13, 424, 1971.
- [3] В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель. Сб. «Радиоспектроскопия», № 5, 11, Пермь, 1969.
- [4] J. P. Lucas, L. Guibe. Molec. Phys., 19, 85, 1970.
- [5] H. Bayer, Zs. Phys., 130, 227, 1951.
- [6] M. Buyle-Bodin. Ann. Phys., 10, 533, 1955.
- [7] H. S. Gutowsky, D. W. McCall. J. Chem. Phys., 32, 548, 1960.
- [8] Д. С. Уо, Э. И. Федин. ФТТ, 4, 2233, 1962; В. С. Гречишкин, Г. Б. Соифер. Сб. «Радиоспектроскопия», № 4, 3, Пермь, 1966.
- [9] В. А. Гущин. Опт. и спектр., 17, 385, 1964.

Поступило в Редакцию 20 января 1972 г.

УДК 541.14

## ФОТОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОНВЕРСИИ МОЛЕКУЛ В ТРИПЛЕТНОЕ СОСТОЯНИЕ

О. М. Пецольд, И. М. Бытева и Г. П. Гуринович

Во многих фотохимических реакциях принимают участие молекулы красителей в триплетном состоянии, и исследование этих состояний имеет первостепенное значение. Однако существующие методы определения интеркомбинационной конверсии достаточно трудоемки и требуют сложной аппаратуры. В настоящей работе предлагается простой способ определения квантового выхода молекул в триплетное состояние, основанный на использовании реакции фотосенсибилизированного окисления тиомочевны [1].

Установлено [2], что реакция сенсибилизированного окисления тиомочевны кислородом идет при участии молекул сенсибилизатора в триплетном состоянии и квантовый выход реакции зависит от свойств молекулы, поглотившей свет: более эффективными сенсибилизаторами являются вещества, обладающие высоким квантовым выходом интерконверсии. При этом квантовый выход поглощения кислорода оказался в два раза большим, чем квантовый выход образования триплетных молекул сенсибилизатора, так как в результате активации светом одной молекулы сенсибилизатора молекула тиомочевны связывает две молекулы кислорода [2]. Именно на этой закономерности основан описанный ниже метод определения эффективности интерконверсии. Мы не останавливаемся здесь на результатах изучения механизма процесса, так как они будут опубликованы отдельно.

Метод разработан с применением в качестве сенсибилизаторов тетрапиррольных пигментов, для которых квантовый выход интерконверсии меняется в широких пределах и применен к ряду других веществ (см. таблицу). Погрешность метода на основании воспроизводимости результатов оценена в 10%. Полученные значения квантовых выходов, по-видимому, являются нижним пределом, так как ошибки, обусловленные самим методом, ведут к занижению результатов [3].

Сенсибилизатор	$\rho$	$\gamma$	$\delta$	$\gamma_1 = \delta/2$	Светофильтры
Хлорофилл <i>a</i>	0.33 [6]	0.55 [8]	$0.98 \pm 0.07$	0.49	Интерференционный 430 нм + СФ-6
Тетрафенилпорфин	0.10 [7]	0.80 [8]	$1.47 \pm 0.07$	0.74	Интерференционный 430 нм + СФ-6
Zn-тетрафенилпорфин	0.11 [9]				
Мезопорфирин диэтиловый эфир	0.03 [9]	0.88 [8]	$1.58 \pm 0.03$	0.79	Hg. Моn — 405 нм
Си-мезопорфирин	0.08 [9]	0.77 [8]	$1.40 \pm 0.03$	0.70	Интерференционный 430 нм + СФ-6
Mg-фталоцианин	0.0	0.80 [11]	$\sim 0.05$		Полный свет
Родамин 6Ж	0.48 [9]	0.23 [12]	$0.80 \pm 0.06$	0.40	Интерференционный 669 нм
9-10-диметилантрацен	0.76 [12]				
	0.84 [10]		$0.23 \pm 0.05$	0.12	Интерференционный 529 нм
	0.81 [5]		$0.38 \pm 0.06$	0.19	Hg. Моn — 405 нм

Реакция проводится в пиридиновом растворе, обеспечивающем достаточную растворимость пигментов и тиомочевины. Для получения максимального квантового выхода окисления концентрация тиомочевины должна на 2—3 порядка превышать концентрацию пигмента. Количество потребляемого в реакции кислорода определяется методом открытой манометрии [4], а квантовая интенсивность возбуждающего света — с помощью ферриоксалатного актинометра [5] с учетом доли поглощения. Удобна достаточно высокая концентрация сенсибилизатора, обеспечивающая полное поглощение. Для определения количества прореагировавшего кислорода используются два U-образных манометра и две одинаковые кюветы. Реакционная кювета заполняется исследуемым раствором, кювета сравнения — растворителем. Кюветы с помощью шлифов присоединяются к манометрам, помещаются в термостат и насыщаются кислородом, который циркулирует через них 5—10 мин. медленным током, чтобы избежать испарения растворителя. Затем реакционная смесь освещается через прозрачное отверстие в термостате светом выбранного спектрального состава. Кювета сравнения помещается в неосвещенной части термостата и служит для введения поправок на изменения температуры и атмосферного давления во время опыта. Для быстрого установления равновесия между жидкой и газообразной фазами жидкости перемешиваются магнитными мешалками. Количество поглощенного кислорода определяется по разности давлений в реакционной кювете до и после освещения.

Квантовый выход реакции  $\delta$  есть отношение числа прореагировавших молекул кислорода к числу поглощенных раствором квантов света. Квантовый выход интерконверсии сенсибилизатора  $\gamma_1 = \delta/2$ . Результаты измерений приведены в таблице. Здесь же для сравнения даны значения квантовых выходов флуоресценции  $\rho$  и интерконверсии  $\gamma$ , известные по литературным данным.

В числе прочих сенсибилизаторов исследован родамин 6Ж, данных о триплетном состоянии которого в литературе мало [10]. Квантовый выход сенсибилизированного им поглощения кислорода оказался равным 0.23, следовательно, квантовый выход интерконверсии должен быть 0.12. По-видимому, отсутствие фосфоресценции для этого красителя вызвано быстрой безызлучательной дезактивацией триплетного состояния.

Исследованные сенсибилизаторы имеют длительность жизни молекул в триплетном состоянии в интервале  $10^{-2} \div 10^{-4}$  сек. Оценка по диффузионной теории показывает, что пропорциональность квантового выхода фотореакции квантовому выходу в триплет молекул сенсибилизатора будет сохраняться вплоть до длительности жизни триплетных молекул  $10^{-6}$  сек. Из приведенных в таблице веществ коротким временем жизни в триплетном состоянии обладает Си-мезопорфирин ( $10^{-7}$  сек. [11]), и, по-видимому, вследствие этого квантовый выход реакции окисления низок.

Таким образом, используя реакцию сенсибилизированного окисления тиомочевины, можно сравнительно быстро и просто при помощи простейшей аппаратуры определить квантовый выход интерконверсии. Поскольку для подавляющего числа красителей время жизни в триплетном состоянии больше  $10^{-6}$  сек., то этот метод позволяет исследовать широкий класс веществ.

#### Литература

- [1] А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей. Изд. «Наука», Л., 1967.
- [2] Г. П. Гуринович, О. М. Пепольд, И. М. Бытёва. ДАН БССР.
- [3] Н. Gaffron. Z. phys. Chem., B37, 437, 1937.
- [4] О. А. Семихатова, М. В. Чулановская. Манометрические методы изучения дыхания и фотосинтеза растений. Изд. «Наука», Л., 1965.
- [5] Дж. Кальверт, Дж. Питтс. Фотохимия. Изд. «Мир», М., 1968.
- [6] S. S. Brody. Z. Electrochem., 64, 187, 1960.

- [7] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Изд. «Наука и техника». Минск, 1968.
- [8] Б. М. Джагаров. Опт. и спектр., 28, 66, 1970.
- [9] P. G. Seybold, M. Gouterman. J. Molec. Spectr., 31, 1, 1969.
- [10] B. V. Snavely. Proc. IEEEE, 57, 1374, 1969.
- [11] Б. М. Джагаров, Ю. И. Козлов, А. П. Симонов, Г. П. Гуринович. Опт. и спектр., 32, 838, 1972.
- [12] А. Г. Градюшко, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 639, 1970.

Поступило в Редакцию 4 февраля 1971 г.

УДК 537.33-3+539.194

## ЭФФЕКТИВНЫЕ СЕЧЕНИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПОЛОС КРАСНОЙ СИСТЕМЫ CN

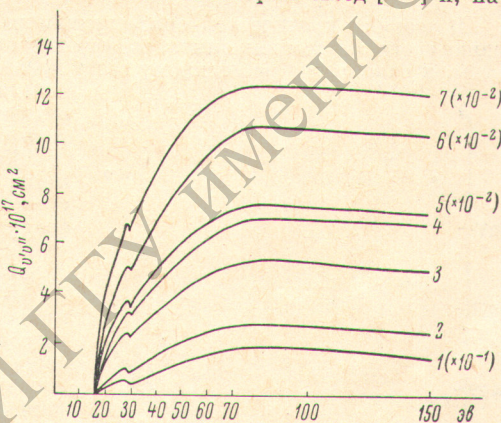
В. И. Король и С. М. Кишко

Молекуле CN в видимой области принадлежит красная система  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  с довольно большим количеством полос различной интенсивности. В естественных условиях они наблюдаются в спектрах комет, а также некоторых звезд [1, 2] и, насколько нам известно, их сечения возбуждения до сих пор не определены.

Продолжая ранее начатые нами исследования [3] при условиях, описанных в [4], мы зарегистрировали в спектре излучения красной системы CN, возбужденном пучком медленных электронов, полосы при следующих длинах волн: 6954.3, 6792.5, 6355.1, 4845.6, 4682.0, 4488.8, 4336.9 Å. Отождествление спектра проводилось по [5, 6].

Абсолютные сечения возбуждения этих полос CN измерялись методом сравнения их интенсивностей с интенсивностями соответствующего участка спектра эталонного источника [7, 8], которым была лампа СИ 8-200, проградированная по току канала.

Абсолютный ход функций возбуждения изученных нами полос красной системы CN приведен на рисунке. Из него видно, что возбуждение всех полос начинается при 14.5 в. На всех кривых имеются два максимума, из которых первый получается при 28 в уско-ряющего потенциала, а основной — около 75 ÷ 80 в. При дальнейшем увеличении ускоряющего потенциала от 80 до 150 в сечение возбуждения всех полос CN красной системы медленно уменьшается. Соответствующие значения сечений этих полос для максимума возбуждения приведены в таблице. Здесь также наводятся сечения возбуждения в максимуме двух полос  $\lambda=3920.8$  и  $4181.0$  Å фиолетовой системы  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ , которые не были нами исследованы в [3].



Сечения возбуждения полос CN.

- 1 —  $\lambda=4336.9$  Å ( $\times 10^{-1}$ ), 2 —  $6954.3$  Å, 3 —  $6355.1$  Å, 4 —  $6792.5$  Å, 5 —  $4682.0$  Å ( $\times 10^{-2}$ ), 6 —  $4488.8$  Å ( $\times 10^{-2}$ ), 7 —  $4845.6$  Å ( $\times 10^{-2}$ ).

Система	Переход $v', v''$	$\lambda$ , Å	$Q_{v'v''} \cdot 10^{17}$ , $\text{см}^2$
Красная $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$	8.4	6792.5	7.067
	5.1	6355.1	5.332
	3.0	6954.3	2.831
	8.1	4845.6	0.123
	19.8	4336.9	0.194
	9.1	4488.8	0.107
	11.3	4682.0	0.077
Фиолетовая $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$	11.11	3920.8	1.613
	3.3	4181.0	0.763