

$E=300$ эВ — в 1.5 раза меньше эксперимента. Следует отметить, что вычисленные сечения с ростом энергии убывают значительно быстрее, чем экспериментальные. Вклад каскадов улучшает согласие для α -возбуждения In и Ga при больших энергиях, для $7s$ -возбуждения Tl улучшение сравнительно невелико, а для Al расчет даже без учета каскадов значительно больше экспериментального сечения $\sigma(4s)$.

В случае Tl расчет ближе к экспериментальным данным работы [5], в которой абсолютная величина сечений определена нормировкой при $E=1500$ эВ на полуэмпирический вариант приближения Борна, в котором используются экспериментальные данные о силах осцилляторов. При этом был вычтен вклад каскадов. Наше сечение $\sigma(7s)$ отличается от [5] в 1—1.3 раза. Сечение $\sigma(6d_{5/2})$ в максимуме выше в 3 раза, а при $E=600$ эВ — в 1.5 раза. Энергетические зависимости при больших энергиях являются близкими.

Расчет сечений нами был проведен также в другом варианте атомных волновых функций, в котором в качестве второго условия для параметров потенциала требовалась правильность энергии уровня $(n+1)s$. Сечения этих уровней в новом варианте отличаются от приведенных на рисунке только на несколько процентов, $(n+1)p_j$ -уровней — примерно также, за исключением Tl, где $\sigma(7p_{3/2})$ возрастает на 10—30%. Сечения nd_j -уровней в новом варианте уменьшаются на 4—6% (Ga), 20% (Al, In) и 20—30% (Tl).

В случаях, когда различие между экспериментом и приближением Борна велико при энергиях в несколько сотен эВ, более точными следует считать теоретические результаты. Опыт расчетов сечений других атомов показывает, что при энергиях в несколько десятков пороговых единиц приближение Борна является достаточно точным. Такая ситуация имеет место, например, при возбуждении щелочных атомов [8]. В рассмотренном нами случае атомов третьей группы заметную погрешность может внести неточность атомных волновых функций, но это не может полностью объяснить различия между расчетом и экспериментом. Следует отметить, что силы осцилляторов для Al и Tl различаются сравнительно мало [9], что согласуется с небольшим различием теоретических сечений возбуждения этих атомов.

Литература

- [1] Л. Л. Шимон, Э. И. Непийпов, И. П. Запесочный. УФЖ, 17, 1955, 1972; 18, 1301, 1973.
- [2] Л. Л. Шимон, Э. И. Непийпов. УФЖ, 19, 627, 1974.
- [3] Л. Л. Шимон, Э. И. Непийпов, В. Л. Голдовский, Н. В. Голловчак. УФЖ, 20, 233, 1975.
- [4] Л. Л. Шимон, Э. И. Непийпов, И. Л. Запесочный. УФЖ, 20, 229, 1975.
- [5] S. T. Chen, A. Gallagher. Phys. Rev., A15, 888, 1977.
- [6] В. И. Очкур. ЖЭТФ, 45, 734, 1963.
- [7] A. E. S. Green, D. L. Sellin, A. S. Zachor. Phys. Rev., 184, 1, 1969.
- [8] И. П. Запесочный, Е. Н. Пастой, И. С. Алексеева. ЖЭТФ, 68, 1724, 1975.
- [9] Н. П. Пенкин. В сб. Спектроскопия газоразрядной лампы. Сб. «Бирма», Л., 1970.

Поступило в Редакцию 29 июля 1977 г.

УДК 621.372.64 - 019.19

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В. И. Герин, Л. С. Шток, М. В. Азбукин,
М. И. Бардышев, Э. И. Гроцман и Н. Л. Котляровский

В литературе известно большое число работ, посвященных исследованию спектральных свойств и идентификации энергетических состояний соединений, содержащих карбонильную группу, связанную с углеводородной α -системой. Изучены ароматические карбонилсодержащие соединения [1-4], алифатические [5-6], а также соединения, в которых группа $C=O$ непосредственно сопряжена с алифатическими группами [7, 8].

В нашей работе исследованы спектральные характеристики мало изученных ациленовых алифатов, в которых карбонильная и нитрильная группы расположены рядом.

Нами измерены спектры синглет-синглетного ($S-S$) и триплет-триплетного ($T-T$) поглощения, а также двойные спектры соединений, приведенных в таблице. Все изме-

Положение максимумов ${}^1n\pi^*$ - и ${}^1\pi\pi^*$ -полос поглощения и фосфоресценции $\nu_{\text{фосф.}}$, времена жизни фосфоресценции $\tau_{\text{фосф.}}$, положение максимумов спектров $T-T$ -поглощения $\nu_{\text{макс.}}^{T-T}$ соединений

№ вещества	Соединение	$E_{1n\pi^*}, \text{см}^{-1}$	$E_{1\pi\pi^*}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{фосф.}}, \text{см}^{-1}$	$\tau_{\text{фосф.}}, \text{с}$	$\nu_{\text{макс.}}^{T-T}, \text{см}^{-1}$
I	$\text{норм.}-\text{C}_2\text{H}_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9\text{-норм.}$	29000	40000	25380	0.004	
				23730		
				22220		
				20700		
				19270		
II	$\text{норм.}-\text{C}_3\text{H}_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	28500	35400	23470	0.02	25700
III	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	25200	30860	21980	0.26	17100
		26400		20500		
		27600		10050		
IV	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$	25000	31250	20750	0.33	18200
		26200		19300		23500
V	$\text{трет.}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$	25000	30210	20660	0.43	17800
VI	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	24800	28570	20000	0.16	18300
		26000		18600		

рения проводились в этаноле и метилциклогексане при 77 К. Спектры $S-S$ -поглощения измерялись на спектрофотометре Unicam SP-800, а спектры люминесценции и $T-T$ -поглощения по методике, описанной в [9].

В спектрах $S-S$ -поглощения всех исследованных соединений наблюдается слабая длинноволновая ${}^1n\pi^*$ -полоса с коэффициентом экстинкции $\epsilon_{SS} \approx 100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, которая претерпевает гипсохромный сдвиг при переходе от метилциклогексанового к спиртовому раствору. В соединениях III—VI эта полоса расположена в области $25\ 000 \text{ см}^{-1}$ и имеет характерную для группы $\text{C}=\text{O}$ хорошо разрешенную колебательную структуру с расстояниями между максимумами 1200 см^{-1} . Для молекул I и II такая полоса начинается на $28\ 000$ — $29\ 000 \text{ см}^{-1}$, а колебательную структуру полностью разрешить не удалось. Флуоресценция отсутствует во всех соединениях.

Время жизни, колебательная структура фосфоресценции и $S-T$ -расщепление для соединения I указывают на $n\pi^*$ характер нижнего триплетного уровня. В остальных исследованных соединениях фосфоресцентным является $\pi\pi^*$ -состояние.

В спектрах $T-T$ -поглощения соединения II наблюдается одна интенсивная полоса с максимумом на $25\ 700 \text{ см}^{-1}$. В соединениях III—VI наряду с коротковолновой полосой, расположенной в области $23\ 000$ — $26\ 000 \text{ см}^{-1}$, наблюдается интенсивная длинноволновая полоса с максимумом в области $18\ 000 \text{ см}^{-1}$.

Спектры $T-T$ -поглощения многофрагментных молекул изучались нами ранее в работе [10]. Было показано, что в спектрах $T-T$ -поглощения таких молекул (1,3,5-триарилбензолы, диарилкетоны и др.) наблюдается как полоса $T-T$ -поглощения, характерная для отдельного фрагмента, так и длинноволновые полосы, принадлежащие всей молекуле. Сравнение спектров $T-T$ -поглощения соединения II со спектрами соединений III—VI показывает, что в этих молекулах проявляются такие же закономерности.

Хорошо известно [3], что положение ${}^1n\pi^*$ -перехода в ароматических альдегидах и кетонах практически не зависит от типа ароматических ядер возле группы $\text{C}=\text{O}$ и располагается в области $26\ 000$ — $27\ 000 \text{ см}^{-1}$. Это обусловлено малым вкладом ароматической π -системы в π -МО, на которую осуществляется ${}^1n\pi^*$ -переход.

Для соединений же, в которых карбонильная группа находится рядом с одной или несколькими этиленовыми группами, происходит bathochromный сдвиг ${}^1n\pi^*$ -полосы, который авторы [8] объясняют большим сопряжением винильной и карбонильной π -систем.

В ацетиленовых кетонах I и II полоса расположена в более коротковолновой области, чем в ароматических (ацетофенон, бензофенон и др.), в то время как для соединений III—VI эта полоса сдвигается в длинноволновую область на 3000 — 3500 см^{-1} .

Этот факт отличает ацетиленовые кетоны от ароматических и винильных, поскольку для них не наблюдается такой сильной зависимости положения ${}^1n\pi^*$ -полосы при замещении атома водорода или алкила фенильными группами (бензальдегид, ацетофенон—бензофенон; коричный альдегид, бензилиденацетон—халкон).

Наблюдаемую зависимость положения π^* -полосы для замещенных ацетиленовых кетонов мы объясняем различием донорно-акцепторных свойств заместителей возле группы >C=O .

Литература

- [1] В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 1, 523, 1956.
- [2] F. Z. Dögg. Electrochem., 61, 950, 1957.
- [3] Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников, Д. Н. Шигорин. ЖФХ, 40, 1154, 1966.
- [4] В. И. Герко, Н. П. Коваленко, В. А. Смирнов, М. В. Алфимов, М. И. Бардамова, И. Л. Котляревский. Опт. и спектр., 41, 220, 1976.
- [5] Н. Hartmann, E. Lorentz. Z. Naturforsch., 7a, 360, 1952.
- [6] M. Zander. Ber. Bunsenges., Phys. Chem., 71, 424, 1967.
- [7] Р. Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. «Химия», М., 1971.
- [8] И. Л. Белайц, Н. И. Кунавин, Р. Н. Нурмухаметов, А. Е. Подорольская. Опт. и спектр., 38, 908, 1975.
- [9] M. V. Alfimov, I. G. Batekha, Yu. B. Sheck, V. I. Gerko. Spectrochim. Acta, 27A, 320, 1971.
- [10] В. И. Герко, М. В. Алфимов, Л. С. Попов, Н. П. Коваленко. ДАН СССР, 230, 125, 1976.

Поступило в Редакцию 10 августа 1977 г.

УДК 541.6+535.212]: 539.19

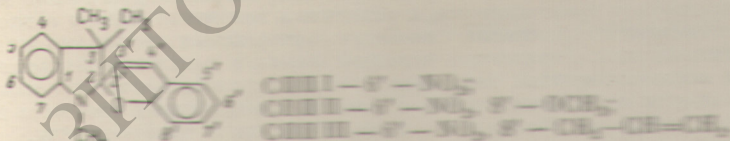
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХРОМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СПИРОПИРАНОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКОЙ ХРОНОГРАФИИ

С. Г. Кузьмин, В. Ф. Манджиков и В. А. Бараческий

В развитие ранее выполненных исследований фотохромизма спиропиранов методом лазерного фотолиза [1] в данной работе для измерения спектрально-кинетических характеристик фотохромных превращений указанных соединений в водноспиртовом временном диапазоне впервые применен метод электронно-оптической хронографии [2].

Цель работы заключалась в сравнительном исследовании фотохромных реакций спиропиранов в жидких и твердых (полимерных) растворах во временном интервале 20–300 нс.

Объектами исследования служили жидкие и твердые растворы индивидуальных спиропиранов общей формулы



В жидких растворах исследовались абсолютный квантовый выход и обратимый ток. Концентрация спиропиранов в растворах составляла $5 \cdot 10^{-4}$ М. Обескислородованные растворы исследовали баритированным методом в течение 10 мин. Полимерная матрица служил полиметилметакрилат (ПММА). Концентрация спиропиранов в полимерных пленках толщиной 15 мкм составляла 5% (масс).

Спектры поглощения исследованных систем регистрировались на установке лазерного фотолиза с применением в качестве фототрансформатора электронно-оптического преобразователя типа УМБ-10 [3]. Темновое время экспозиции устройства составляет 10^{-11} с. Реальное время экспозиции в данном исследовании ограничивалось длительностью возбуждения лазером импульса второй гармоник рубинового лазера ($\lambda = 347$ нм) в режиме модулированной добротности и составляло $2 \cdot 10^{-8}$ с. Из сравнения кривых на рис. 1, а для жидкого раствора СНН I видно, что в указанном временном диапазоне происходит слабое преобразование спектров поглощения фотондуцированной формы. При этом интенсивность коротковолновой полосы в области 440 нм, которая, как предполагается [4], обусловлена поглощением пис-соединено карбонильного звена, уменьшается. Одновременно возрастает по-