

так что $f_{i0} = f_i$ и

$$\int_0^{\infty} t^k (\Delta n(\infty) - \Delta n(t)) dt = -\frac{2\pi c g}{n\rho D^{k+1}} f_{1k}.$$

Развитые в п. 4 соображения приводят к формуле

$$f_{ik} = -\frac{k}{2} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(4r+1)v_{1r}}{r(2r+1)} f_{rk-1}, \quad k = \overline{1, \infty},$$

позволяющей последовательно вычислять моменты f_{ik} , например,

$$\int_0^{\infty} t [\Delta n(\infty) - \Delta n(t)] dt = \frac{\pi c g}{2n\rho D^2} \sum_{r,s=1}^{\infty} \frac{(4r+1)(4s+1)v_{1r}v_{rs}}{rs(2r+1)(2s+1)} c_{2s}(\gamma).$$

Отметим, что аналогичные формулы для моментов высших порядков справедливы и для ситуации, которая рассматривалась в предыдущей работе одного из авторов [3].

Авторы благодарят Б. З. Малкина за полезные обсуждения.

Литература

- [1] A. Peterlin, H. A. Stuart. *Z. Phys.*, **112**, 129, 1939.
 [2] M. Matsumoto, H. Watanabe, K. Yoshioka. *J. Phys. Chem.*, **74**, 2182, 1970.
 [3] Л. Д. Эскин. *Опт. и спектр.*, **45**, 1185, 1978.
 [4] С. Т. О'Конски, К. Yoshioka, W. H. Orttung, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1558, 1959.
 [5] S. P. Stoylov, S. Sokerov. *J. Colloid and Interf. Sci.*, **24**, 235, 1967.

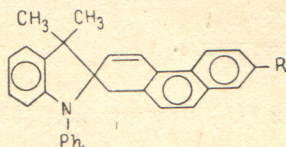
Поступило в Редакцию 18 января 1979 г.

УДК 541.6+535.212.539.19

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ФОТОХРОМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ИНДОЛИНОВЫХ СПИРОПИРАНОВ

Ю. П. Строкач, В. Ф. Манджиков и В. А. Барачевский

В плане исследований взаимосвязи между структурой соединений из класса спиропиранов (СПП) и их фотохромными свойствами [1] нами предпринято сравнительное изучение температурной зависимости процессов фотоокрашивания и темнового обесцвечивания 3,3'-диметил-1'-фенилспиро[(3Н-7,8-бензохромен)-3,2'-индолина] (I) и 3,3'-диметил-1'-фенил-6-нитроспиро[(3Н-7,8-бензохромен)-3,2'-индолина] (II), структурные формулы которых приведены ниже



, где $R = H$ (I) и $R = NO_2$ (II).

Указанные выше СПП выбраны в качестве объектов исследования в связи с тем, что для этих соединений фотохимия осуществляется через разные электронно-возбужденные состояния. В случае СПП I в фотоокрашивании принимает участие в основном S_1^* -состояние исходной формы.

Это следует из отсутствия нарастания фотоиндуцированного поглощения после окончания возбуждающего лазерного импульса, а также из спектрально-люминесцентных данных, в соответствии с которыми для индольных спиропиранов типа СПП I не наблюдается эффективное заселение T -состояний исходной формы [2]. Для СПП II, как показано нами ранее [3], фотоокрашивание полностью осуществляется через T -состояние исходной формы.

Кинетика фотохромных превращений СПП в бензольных растворах ($C=5 \cdot 10^{-5}$ М) изучалась методом импульсного фотовозбуждения. При исследовании процессов фотоокрашивания растворы активировались

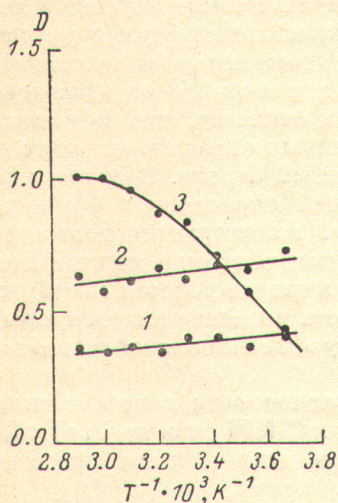


Рис. 1. Температурная зависимость оптической плотности фотоиндуцированного поглощения растворов СПП I и СПП II в бензоле ($C \approx 5 \cdot 10^{-5}$ М), возникающего за время лазерного возбуждения СПП II при $\lambda=570$ нм (1) и СПП II при $\lambda=550$ нм (2) и спустя 1 мкс после лазерного возбуждения СПП II при $\lambda=570$ нм (3).

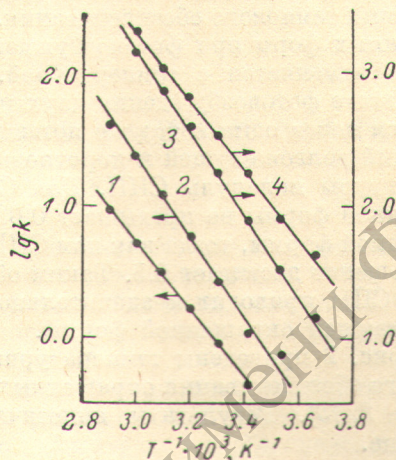


Рис. 2. Температурная зависимость констант скоростей темнового обесцвечивания растворов СПП I и СПП II в бензоле ($C \approx 5 \cdot 10^{-5}$ М).

Кривые 1, 4 относятся к долгоживущей и короткоживущей окрашенным формам СПП I, кривые 3, 2 — к аналогичным формам СПП II.

излучением второй гармоники рубинового лазера, работающего в режиме модулированной добротности ($\lambda=347$ нм, $\tau=20$ нс, $E=0.2$ Дж). Зондирование осуществлялось светом импульсной ксеноновой лампы ИФП-800 ($\tau=250$ мкс). Кинетика реакции темнового обесцвечивания окрашенных форм СПП изучалась при возбуждении растворов УФ светом импульсной ксеноновой лампы ИФП-800 и зондировании светом лампы накаливания ($W=9$ Вт). Спектральные изменения регистрировались в диапазоне 400–800 нм с помощью монохроматора ДМР-4, фотоумножителя ФЭУ-77 и осциллографа С8-2.

Результаты исследования представлены на рис. 1 и 2, а также в таблице. Из рис. 1 видно, что квантовые выходы T -состояний СПП II (кривая 1) и окрашенной формы СПП I (кривая 2) из S_1^* -состояний исходных форм этих соединений при понижении температуры несколько увеличиваются. Из наблюдаемого характера температурной зависимости следует, что основным процессом, определяющим температурную зависимость относительного выхода окрашенной формы СПП I и квантовый выход T -состояний СПП II, является процесс тушения S_1^* -состояний присутствующим в растворе кислородом [4].

В отличие от СПП I, фотоиндуцированная форма которого образуется из S_1^* -состояния исходной формы, квантовый выход фотоокрашивания

СПП II из T -состояния исходной формы при понижении температуры уменьшается (рис. 1, кривая 3). Энергия активации этого процесса составляет около 8.2 ккал/моль и превышает значение энергии активации процесса цис-транс-фотоизомеризации, например, стильбенов ($2 \div 4$ ккал/моль [5]). Исходя из этого различия, можно предполагать, что стадией, лимитирующей скорость окрашивания СПП II через T -состояние исходной формы, является не цис-транс-изомеризация образовавшегося в результате фотовозбуждения мероцианинового красителя, а разрыв связи С—О пиранового цикла.

Исследование кинетики реакции темнового обесцвечивания фотоиндуцированных форм СПП I и СПП II в интервале температур от 0 до 70°С свидетельствует о существовании двух окрашенных форм с различными скоростями темнового обесцвечивания. Соотношение между выходами этих окрашенных форм при фотовозбуждении для каждого из исследованных СПП не изменяется с температурой. Это означает, что возникновение в результате фотовозбуждения двух различных окрашенных форм осуществляется через один и тот же потенциальный барьер. Соотношение концентраций долгоживущей и короткоживущей окрашенных форм зависит от структуры молекулы СПП. Для СПП I концентрация долгоживущей окрашенной формы не превышает 0.02 от концентрации короткоживущей окрашенной формы, тогда как для СПП II в тех же условиях возбуждения это отношение достигает 0.5. Таким образом, введение нитрогруппы в молекулу СПП приводит к значительному увеличению квантового выхода долгоживущей окрашенной формы.

На рис. 2 приведены температурные зависимости констант скоростей темнового обесцвечивания окрашенных форм СПП I (кривые 1, 4) и СПП II (кривые 2, 3). Результаты кинетического исследования представлены в таблице.

Соединение	Константа скорости при 20°С, К, С ⁻¹	Энергия активации E, ккал/моль	Предэкспоненциальный множитель, A ₀ , С ⁻¹
СПП I	1.8 · 10 ²	11.8	1.3 · 10 ¹¹
	4.8 · 10 ⁻¹	11.7	2.6 · 10 ⁸
СПП II	8.1 · 10 ⁴	14.2	3.2 · 10 ¹²
	1.4	14.0	3.6 · 10 ¹⁰

Из таблицы следует, что процесс темнового обесцвечивания двух различных окрашенных форм каждого из исследуемых СПП протекает через близкие по величине, но разные для СПП I и СПП II, потенциальные барьеры. Близость энергий активации процессов темнового обесцвечивания различных окрашенных форм свидетельствует о том, что стадия, лимитирующая скорость реакции, одна и та же для каждой из окрашенных форм. Этой стадией является, по-видимому, процесс замыкания пиранового цикла. Разные величины предэкспоненциальных множителей каждой из окрашенных форм, свидетельствуют о разной вероятности перехода к конфигурации, при которой в молекуле происходит перестройка валентных связей.

Введение нитрогруппы в молекулу СПП приводит к увеличению потенциального барьера и, одновременно, к возрастанию вероятности перехода через область пересечения поверхностей потенциальной энергии. Наблюдаемые нами окрашенные формы СПП, вероятно, являются различными транс-стереоизомерами окрашенной формы.

Природа наблюдаемых нами окрашенных форм явится предметом дальнейших детальных исследований.

- [1] В. А. Барачевский. В сб.: Спектроскопия фотопревращений в молекулах, 182. «Наука», Л., 1977.
 [2] Н. Л. Белаец, Г. Д. Платонова. Опт. и спектр., 35, 218, 1973.
 [3] Ю. П. Строчак, В. Ф. Манджиков, В. А. Барачевский, Н. Д. Дмитриева, Р. М. Либерзон. Опт. и спектр., 47, 997, 1979.
 [4] J. B. Birks. Photophysics of Aromatic Molecules, 496. Wiley—Interscience, London, 1970.
 [5] J. Saltiel, J. D'Agostino, E. D. Megarity, L. Metts, K. R. Neuberger, M. Wrighton, O. C. Zafiriou. Org. Photochem., 3, 1, 1973.

Поступило в Редакцию 4 апреля 1979 г.

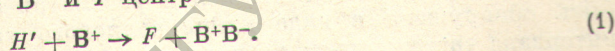
УДК 535.37 : 548.0

РАДИАЦИОННО-ТУННЕЛЬНЫЙ РАСПАД Н'-ЦЕНТРА

Г. А. Розман

Известно [1], что при освещении кристалла F - или даже белым светом интенсивность F -полосы ослабевает, а в длинноволновой части спектра появляются новые полосы, одной из которых нами был сопоставлен новый центр окраски — H' -центр, состоящий из диполона (нейтральной пары вакансий V^+V^-), захватившего электрон [2].

Учитывая, что основной уровень H' -центра располагается значительно выше основного уровня F -центра (в кристалле KCl $E_{H'} = -1.2$ эВ [3, 4], $E_F = -3$ эВ [6]), можно ожидать, что относительно слабо связанный электрон H' -центра в результате радиационно-туннельного перехода может захватываться свободной галоидной вакансией V^+ и при этом снова восстанавливается диполон V^+V^- и F -центр



Аналогичная ситуация возникает и в других системах, например в системе F' -центр + галоидная вакансия [6]. Поэтому представляет интерес провести теоретическое рассмотрение реакции (1). Будем рассматривать исходные дефекты $H' + V^+$ (диполон + электрон + галоидная вакансия) как систему, находящуюся в возбужденном состоянии, а продукты реакции $V^+V^- + F$ (диполон + галоидная вакансия + электрон) как ту же систему в основном энергетическом состоянии.

Вероятность радиационного перехода рассматриваемой двухцентральной системы найдем по формуле [7]

$$\tau_{\text{рад}}^{-1} = \frac{4}{3} \alpha (\Delta E)^3 \hbar^{-3} c^{-2} |\langle \psi | r | \varphi \rangle|^2, \quad (2)$$

где $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$ — постоянная тонкой структуры, ΔE — энергия перехода, определяемая разностью энергий начального и конечного состояния системы

$$\Delta E = (J_{H'} + W_{e^-+V^+} + W) - (J_F + W_{e^-+V^+V^-} + W), \quad (3)$$

где $J_{H'}$ и J_F — энергии основного состояния H' - и F -центров, $W_{e^-+V^+}$ и $W_{e^-+V^+V^-}$ — энергии взаимодействия свободной галоидной вакансии с электроном H' -центра и диполона с электроном F -центра, W — энергия кулоновского взаимодействия галоидной вакансии с диполоном; величина ΔE составляется в нулевом приближении (пренебрегаются релаксационные процессы, возникающие из-за перехода электрона с H' -центра на F -центр).

При подсчете матричного элемента $|\langle \psi | r | \varphi \rangle|$ используются волновые функции H' - [4] и F -центров [8]