

Как было выяснено, это условие в случае кристалла средней оптической однородности выполняется для двух, редко трех, областей. Для получения четырех и более импульсов требуются кристаллы более высокой степени однородности.

Двухлучевая голографическая схема, использующая зеркала  $Z_3$ — $Z_6$ , линзы  $L_1$ — $L_2$ , оптический клин  $K$ , собрана таким образом, что все сигнальные лучи падают на один и тот же участок диффузного рассеивателя  $P$ , за которым помещается исследуемый объект  $O$ , а опорные лучи — под разными углами на фотопластину  $\Phi$ . При восстановлении голограмма последовательно освещается гелий-неоновым лазером под теми же углами, в результате чего и получается несколько кадров, соответствующих разным моментам времени экспонирования. Объект исследования может быть как амплитудным, так и фазовым. При исследовании последнего интерферограмма его в каждом кадре, полученные методом двойного экспонирования, целиком определяются самим объектом и не зависят от направления и формы волнового фронта освещающего рассеивателя излучения [3].

На рис. 2 приведены восстановленные интерферограммы быстропротекающего процесса. Объектом служила искра в воздухе, полученная с помощью гигантского импульса неодимового лазера за  $\sim 10$  мксек. до первого кадра ( $a$ ). Следующие кадры ( $b$ — $g$ ) получены через 9, 32, 245 мксек. после первого соответственно. Как известно, начальная стадия существования плазмы лазерной искры подробно исследована голографическими методами [4], позволившими получить пространственно-временное распределение плотности электронной концентрации. Исследование по предлагаемой методике позволяет изучать более поздние процессы в плазме искры. По первым кадрам можно также определить форму фронта ударной волны расширяющегося газа вблизи искры и скорость его распространения, являющиеся функциями параметров плазмы.

В заключение отметим, что рассмотренный метод получения киноголограммы достаточно прост, число кадров может быть увеличено при использовании рубина более высокой оптической однородности; метод применим к изучению различных динамических процессов.

#### Литература

- [1] A. K a k o s, G. H. O s t r o w s k a y a, Ju. I. O s t r o v s k i i, A. N. Z a i d e l. Phys. Lett., 23 (1), 81, 1966.
- [2] F. C. J a h o d a. Appl. Phys. Lett., 14, 341, 1969.
- [3] В. К. Демкин, В. А. Никашин, В. К. Сахаров, В. К. Тарасов. ЖТФ, 10, 1424, 1970.
- [4] И. И. Комиссарова, Г. В. Островская, Л. Л. Шапиро. ЖТФ, 38, 1369, 1968.

Поступило в Редакцию 5 апреля 1971 г.

УДК 539.194

## ПОЛОЖЕНИЕ ТРИПЛЕТНЫХ УРОВНЕЙ НЕКОТОРЫХ 1- И 2-ОЛЕФИНОВ

Ю. Б. Шекк и М. В. Алфимов

Необходимость в точном знании высоты триплетных уровней  $E_T$  1- и 2-олефинов возникает при исследовании фотосенсибилизированной цис-транс-изомеризации 2-олефинов [1, 2], в применениях так называемой «химической спектроскопии» [3], в связи с использованием олефинов в качестве удобных акцепторов триплетного возбуждения [4] и т. п. Однако в литературе до сих пор отсутствуют надежные сведения о величинах  $E_T$  олефинов, несмотря на неоднократные квантово-химические расчеты [5] и эксперименты [6]. Основная экспериментальная трудность состояла в том, что олефины не фосфоресцируют даже в низкотемпературных стеклах, и поэтому для определения положения  $E_T$  обычными спектроскопическими методами либо добивались [6] появления фосфоресценции путем введения в олефин тяжелых атомов, либо, применяя высокие давления и кислород для усиления спин-орбитального взаимодействия, наблюдали  $T_1 \leftarrow S_0$ -поглощение олефинов [7, 8]. В настоящей работе для определения  $E_T$  некоторых олефинов, литературные данные для которых полностью отсутствуют, применен метод триплет-триплетного ( $T-T$ ) переноса энергии.

Готовили ряд растворов некоторых подобранных ароматических соединений ( $10^{-3}$ — $10^{-2}$  М) с хорошо известным [9] положением триплетных уровней в исследуемом олефине. Образцы приготовленных растворов в кварцевой ампуле поочередно опускали в сосуд Дьюара с жидким азотом и освещали их УФ светом  $\lambda$  290—350 нм. Если триплетный уровень введенной молекулы находился ниже триплета олефина, раствор ярко фосфоресцировал; если же триплетный уровень добавки оказывался выше три-

плетного уровня олефина, то фосфоресценция раствора полностью отсутствовала вследствие  $T-T$ -переноса энергии от добавки на окружающие молекулы олефина. Последовательным подбором пары соединений, одно из которых еще фосфоресцирует, а фосфоресценция другого уже потушена, удается заключить триплетный уровень олефина в достаточно узкий интервал энергий. Фосфоресценцию наблюдали визуально или с помощью обычной люминесцентной установки. Полученные таким образом результаты представлены в таблице.

Олефин	$E_T$	
Цис-2-бутен (ПК) Транс-2-бутен (ПК) Цис-2-пентен (Ст)	} Между 25150 (дифениламин) и 25750 $\text{см}^{-1}$ (ацетофенон); 71.8—73.6 ккал./моль	
1-Гексен (Ст) Цис-2-гептен (Ст) 1-Октен (ПК) 1-Децен (ПК)		} Между 24500 (трифениламин) и 25150 $\text{см}^{-1}$ (дифениламин). 70.0—73.6 ккал./моль

Примечание. В скобках указано состояние олефина при 77° К: ПК — поликристаллическое, Ст — стеклообразное.

Следует отметить, что полученные значения  $E_T$  оказались заметно ниже тех 75—80 ккал./моль, которые приписывали [10] триплетному состоянию 2-олефинов. Кроме того, данные для 2-бутенов говорят о том, что высоты триплетных уровней цис- и транс-изомеров если и не равны, то отличаются друг от друга не более чем на 1.8 ккал./моль. Это согласуется с результатом работы [8], согласно которой разность между значениями  $E_T$  цис- и транс-пиперилена (1,3-пентадиен) составляет 2 ккал./моль.

Очевидно, что использованный прием может оказаться полезным при определении  $E_T$  многих других нефосфоресцирующих соединений.

#### Литература

- [1] G. S. Hammond, N. J. Turro, P. A. Leermakers. *J. Phys. Chem.*, **66**, 1144, 1962.
- [2] G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt, C. Dalton. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3197, 1964.
- [3] R. S. H. Liu, J. R. Edman, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1492, 1969.
- [4] М. В. Алфимов, И. Г. Батеха, Ю. Б. Шекк. *Химия выс. энергий*, **2**, 215, 1968.
- [5] H. Hartmann. *Z. physik. Chem.*, **B53**, 96, 1943; D. P. Craig. *J. Chem. Phys.*, **16**, 158, 1948; R. Pariser, R. Parr. *J. Chem. Phys.*, **21**, 767, 1953.
- [6] G. N. Lewis, M. Kasha. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 2100, 1944.
- [7] D. F. Evans. *J. Chem. Soc.*, 1735, 1960.
- [8] R. E. Kellogg, W. T. Simpson. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4230, 1965.
- [9] А. Н. Теренин. *Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений*, 114. Л., 1967.
- [10] M. A. Golub, C. L. Stephens. *J. Phys. Chem.*, **70**, 3576, 1966.

Поступило в Редакцию 26 апреля 1971 г.

УДК 539.193 : 545.42

### КОРРЕЛЯЦИЯ ЧАСТОТ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ $\nu(\text{NH}_2)$ И $\nu(\text{OH})$ СО ЗНАЧЕНИЯМИ $\pi$ -ЭЛЕКТРОННЫХ ЗАРЯДОВ НА АТОМАХ N И O

А. Е. Луцкий, Г. Г. Шеина и Н. И. Горохова

Поскольку силовая постоянная связи зависит от эффективного заряда на атомах колеблющейся группы, следует ожидать для таких групп, как NH и OH (при допущении пренебрежения эффектом массы), наличие связи между частотами характеристических полос и величиной зарядов на N и O. Квантовомеханический расчет силовых постоян-