

В силу сохранения момента импульса в процессе столкновения ( $r_0$ ) определяется следующим образом:

$$v(r_0) = \frac{pv}{r_0} \quad (9)$$

Подставляя (8) и (9) в формулу (4) и интегрируя от 0 до  $\rho_0(v)$ , получим выражение для  $\sigma_r(v) \cdot 10^{16}$

$$\sigma_r(v) = \frac{7 \cdot 10^{-8} r_0^2 A_{2,1}(r_0) \left(\frac{2\alpha R_v}{\mu}\right)^{1/4}}{v^{5/2}} \quad (10)$$

В этой формуле  $\alpha$  и  $r_0$  по-прежнему берутся в атомных единицах, а  $R_v$  обозначает энергию ионизации водорода.  $\sigma_r(v)$  при  $v$ , соответствующей энергии 0.1 эв, равняется  $2.6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ .

Чтобы получить константу скорости реакции (2) как функцию температуры, подставим выражение (10) для  $\sigma_r(v)$  в формулу (5), что после выполнения интегрирования приводит к следующему выражению для  $K_r(\Theta)$  (где  $\Theta = kT/2R_v$  — температура в атомных единицах,  $k$  — постоянная Больцмана):

$$K_r(\Theta) = 6 \cdot 10^{-24} r_0^2 A_{2,1}(r_0) (\alpha/\Theta)^{1/4} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}; \quad (11)$$

при  $\Theta = 0.0037$ , что примерно соответствует  $1000^\circ \text{ К}$ ,  $K_r(\Theta) \approx 2.4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$ .

В настоящей работе мы опустили все вопросы, связанные с формой полосы излучения, возникающей в связи с фотоперезарядкой, и ее зависимостью от температуры; хотелось бы отметить только следующее: возникновение этой полосы по существу должно являться следствием ион-атомных столкновений. У изолированных атомов и ионов нет каких-либо интенсивных линий (особенно при низких температурах), попадающих на участок спектра, в котором она должна быть расположена.

Автор приносит глубокую благодарность М. Н. Адамову за интерес и внимание, проявленные к работе, Ю. Н. Демкову и всем участникам руководимого им семинара по теории столкновений за полезное обсуждение, а также В. А. Пивовару за помощь в проведении численных расчетов.

#### Литература

- [1] А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей. Изд. «Наука», Л., 1967.
- [2] Дж. Хастед. Физика атомных столкновений. Изд. «Мир», М., 1965.
- [3] П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 12, 531, 1962.
- [4] В. А. Архангельская, М. Н. Киселева. Опт. и спектр., 29, 285, 1970.
- [5] И. Мак-Даннелль. Процессы столкновений в ионизованных газах. Изд. «Мир», М., 1967.
- [6] Атомные и молекулярные процессы. Изд. «Мир», М., 1964.
- [7] P. Langvin. Ann. chim. phys., ser. 8, 5, 245, 1905.

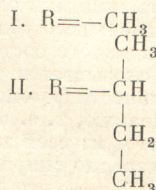
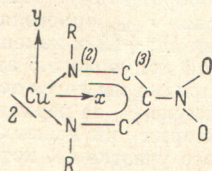
Поступило в Редакцию 23 декабря 1971 г.

УДК 535.34-31

### СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В БЛИЖНЕМ УЛЬТРАФИОЛете ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

Э. А. Ромоданова и А. Е. Луцкий

На рис. 1 приведены кривые поглощения в ближнем ультрафиолете двух внутрикомплексных соединений (ВКС) Cu (II) состава



Измерения проводились на СФ-4А в растворах хлороформа и пиридина. Разложение кривой поглощения [1] в растворах хлороформа позволяет выделить четыре гауссовы компоненты. Полученные значения для энергии в максимуме  $E_{\text{макс}}$  и силы ос-

Таблица 1

Вид перехода	Энергия перехода, эв				$f_{\text{эк.}}$ в растворе хлороформа соединения II	
	теорети- ческое значение	хлороформ		пиридин		
		I	II	I		II
$b_{2g}^{(2)} \rightarrow b_{1u}^{(5)}$	5.41	—	4.20	—	—	0.034
$b_{2g}^{(3)} \rightarrow a_u^{(4)}$	3.88	4.34	3.77	—	3.76	0.049
$b_{1u}^{(3)} \rightarrow b_{3g}^{(5)}$	3.59	3.82	3.39	3.78	3.38	0.052
$a_u^{(2)} \rightarrow b_{1g}^{(10)}$	2.87	2.96	2.96	2.92	2.96	0.0016

цилляторов полос  $f$  приведены в табл. 1. Для интерпретации спектров были использованы результаты ранее проведенного [2] теоретико-группового анализа и расчета молекулы бис( $N,N'$ -диметил- $n$ -нитродимината)меди по методу МВГ. При расчете были учтены  $3d$ -,  $4s$ - и  $4p$ -орбиты атома меди и все валентные электроны остальных атомов. Орбиты валентных электронов были классифицированы по неприводимым представлениям (НП) группы симметрии  $D_{2h}$ .

На рис. 2 дана схема энергетических уровней высших занятых и низших свободных МО (энергия уровней и МО приведены в табл. 2). Верхний индекс показывает

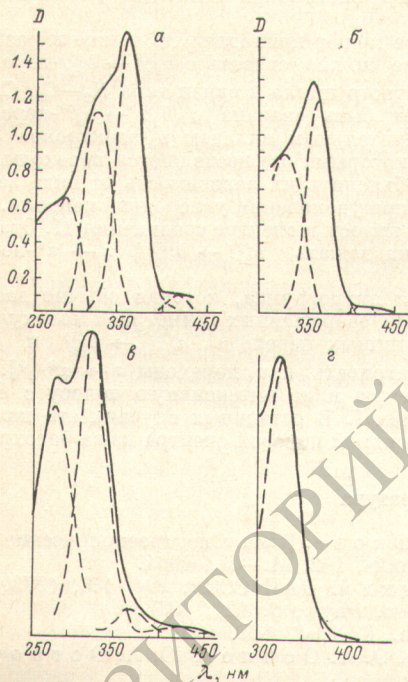


Рис. 1. УФ спектры поглощения.  $a$  — соединение II в  $\text{CHCl}_3$ ,  $б$  — II в пиридине,  $в$  — I в хлороформе,  $г$  — I в пиридине.

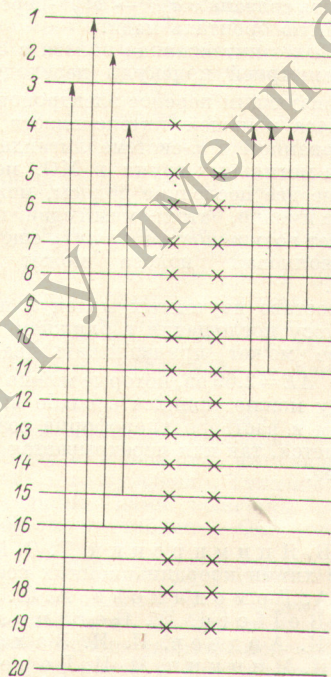


Рис. 2. Схема энергетических уровней высших занятых и низших свободных МО для бис( $N,N'$ -диметил- $n$ -нитродимината)меди (не в масштабе).

На схеме показаны переходы ближнего УФ и оптического диапазона [2].

номер МО в соответствующем НП. Выше МО  $a_u^{(4)}$  располагаются МО, имеющие основной вклад от  $p_z$ -электронов атомов углерода  $\text{CH}_3$ -групп, а так как переходы насыщенных углеводородных радикалов не наблюдаются в ближнем УФ, то они не приведены на схеме.

Наиболее длинноволновая полоса в  $\text{CHCl}_3$  характеризуется малой интенсивностью и ее положение не зависит от вида  $R$ . Полоса слабой интенсивности на границе ближнего УФ и оптического диапазона наблюдалась у ВКС  $\text{Cu}$  (II) с разнообразной структурой лигандного узла: когда координируемыми атомами являются только кислород, как у ацетилацетоната меди, или два атома кислорода и два атома N, как у бис-ацети-

Таблица 2

Номер уровня	E, эв	МО	Номер уровня	E, эв	МО
1	9.87	$a_u^{(4)}$	11	12.81	$b_{2g}^{(4)}$
2	10.10	$b_{3g}^{(5)}$	12	12.84	$b_{3g}^{(3)}$
3	10.40	$b_{1u}^{(5)}, b_{2g}^{(6)}$	13	13.09	$a_{1g}^{(10)}, b_{3u}^{(10)}$
4	10.81	$b_{1g}^{(10)}$	14	13.57	$b_{1g}^{(9)}, b_{2u}^{(9)}$
5	11.24	$b_{2g}^{(5)}$	15	13.68	$a_u^{(2)}$
6	11.30	$b_{1u}^{(4)}$	16	13.69	$b_{3g}^{(2)}, b_{1u}^{(3)}$
7	11.90	$b_{3g}^{(4)}$	17	13.75	$b_{2g}^{(3)}$
8	11.93	$a_u^{(3)}$	18	13.95	$b_{2u}^{(8)}$
9	12.61	$a_{1g}^{(12)}$	19	14.11	$b_{1g}^{(8)}$
10	12.64	$a_{1g}^{(11)}$	20	15.81	$b_{2g}^{(2)}$

лацетонметилимината меди [3-5]. В работе [4] эта полоса отнесена к разрешенному симметрией молекулы  $a_u \rightarrow b_{1g}$  переходу. Согласно приведенным расчетам, эта полоса может быть связана с  $a_u^{(2)} \rightarrow b_{1g}^{(10)}$ -переходом  $p_\pi$ -электронов хелатного цикла на полузаполненную орбиталь меди.

Наиболее интенсивная полоса в спектре может принадлежать также к разрешенному симметрией молекулы переходу и ее можно связать с  $b_{1u}^{(3)} \rightarrow b_{3g}^{(5)}$ -переходом, характеризующим перенос электронов хелатного цикла к связи типа  $N_2-C_3$ . Следующая полоса меньшей интенсивности может быть связана с  $b_{3g}^{(3)} \rightarrow a_u^{(4)}$ -переходом, локализованном в  $\pi$ -системе лиганда. Значительным вкладом  $p_\pi$ -электронов атомов углерода метильных групп в МО, между которыми осуществляются переходы, определяющие две последние полосы, можно объяснить их зависимость от вида заместителя R, а именно, bathochromный сдвиг полос при увеличении углеродной цепочки. Такой сдвиг дает возможность выделить еще одну полосу в спектре соединения II. Эта самая коротковолновая полоса может принадлежать  $b_{2g}^{(2)} \rightarrow b_{1u}^{(5)}$   $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу лиганда.

В составе изученных молекул имеется нитрогруппа, которая обычно дает слабую полосу поглощения в ближнем УФ. Из разрешенных симметрией молекулы нитрогруппе может принадлежать два однотипных перехода  $a_{1g}^{(10)} \rightarrow b_{1u}^{(5)}$  и  $b_{3u}^{(10)} \rightarrow b_{2g}^{(6)}$  с  $\Delta E = 2.69$  эв, которые можно рассматривать как переходы  $\sigma \rightarrow \pi^*$  [6]. Этому переходу можно приписать слабо выявляемую мало интенсивную полосу с  $E_{\max} = 367$  нм в растворе хлороформа соединения I. В остальных случаях эта полоса не проявляется, так как перекрывается интенсивной полосой спектра из-за bathochromного сдвига ее.

#### Литература

- [1] К. Б. Я ц м и р с к и й, Т. В. М а л ь к о в а. В сб. «Спектроскопические методы в химии координационных соединений», 102, М.—Л., 1964.
- [2] Э. А. Р о м о д а н о в а, А. Е. Л у ц к и й. ДАН СССР, 204, 443, 1973.
- [3] R. Belford, W. Gerasos. Molec. Phys., 6, 121, 1963.
- [4] В. И. Авдеев, И. И. Захаров. ТЭХ, 2, 607, 1966.
- [5] В. И. Минкин, М. И. Горелов, О. А. Осипов, Ю. А. Остроумов. Опт. и спектр., сб. 3, 35, 1967.
- [6] А. Е. Луцкий, В. Н. Конельская. ЖОХ, 30, 3773, 1970.

Поступило в Редакцию 29 декабря 1971 г.