

$0 \rightarrow f$ -переход разрешен как электрический квадрупольный и магнитный дипольный одновременно

В этом случае к электрическому квадрупольному члену (11) добавляется магнитный дипольный

$$R_{0f}^{(1)\alpha\beta} = R_{0f\alpha, \text{кв.}}^{(1)\alpha\beta} + R_{0f\beta, \text{д.}}^{(1)\alpha\beta}, \quad (15)$$

$$R_{0f\beta, \text{д.}}^{(1)\alpha\beta} = \frac{1}{18} \text{Im} \sum_{k>i} \sum_{\xi\eta\zeta} G_{\xi\eta\zeta}^{(k,i)} \langle f | D_{\xi\eta}^{(i)} | 0 \rangle \langle \zeta | m_{\beta}^{(i)} | 0 \rangle a_{\alpha\zeta}^{(k)}(\nu_{f0}) + \\ + \langle f | m_{\alpha}^{(i)} | 0 \rangle a_{\beta\zeta}^{(k)}(\nu_{f0}). \quad (16)$$

Литература

- [1] W. L. Rosenfeld. Zs. Physik., 52, 161, 1928.
- [2] М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика. ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
- [3] T. G. Kirkwood. J. Chem. Phys., 5, 479, 1937.
- [4] I. Tinoco. Advances in Chem. Phys., 4, ed. Prigogine.
- [5] К. Джерасси. Дисперсия оптического вращения. ИЛ, М., 1962.
- [6] A. D. Buckingham, M. B. Dunn. J. Chem. Soc. (a), 1988, 1971.
- [7] М. В. Волькенштейн, Э. К. Бютнер. ДАН СССР, 76, 515, 1951.
- [8] М. П. Кручек. Опт. и спектр., сб. 2, 65. Изд. АН СССР, 1963.

Поступило в Редакцию 5 января 1972 г.

УДК 539.121.43 : [539.194 : 548.0

КВАДРУПОЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ХЛОРОФОРМЕ И ЕГО КОМПЛЕКСАХ

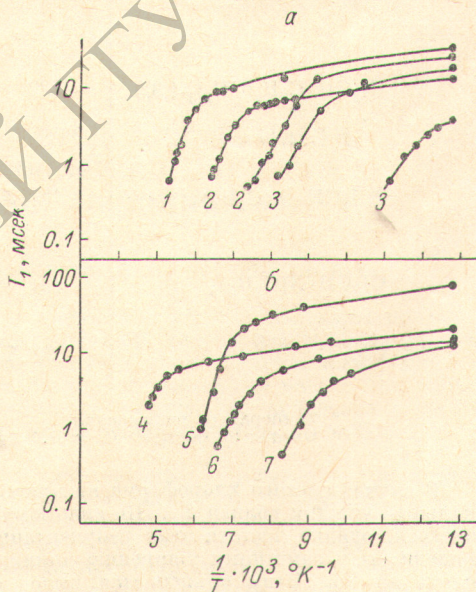
И. А. Кюнцель и Ю. И. Розенберг

Известно, что стационарный метод ЯКР спектроскопии является малочувствительным при изучении реориентационной подвижности молекул и атомных групп (например, CCl_3), поскольку регистрируемое при этом уширение спектральных линий становится заметным лишь при достаточно больших частотах реориентаций (порядка ширины линии ЯКР, т. е. несколько кгц). В то же время реориентационные движения обуславливают эффективный механизм спин-решеточной релаксации [1] квадрупольных ядер даже при частотах реориентаций порядка нескольких герц [2].

В данной работе изучена температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl в кристаллическом хлороформе и его комплексах [3, 4] для выяснения влияния комплексообразования на особенности движения групп CCl_3 . Наличие или отсутствие реориентаций последних в комплексах хлороформа может быть непосредственно связано с природой донорно-акцепторного взаимодействия между компонентами этих комплексов.

Сигналы ЯКР ^{35}Cl наблюдались на установке спинового эха, снабженной устройством для обдувки образца парами жидкого азота. Точность измерений температуры, градуированной термомпарой медь—константан $\pm 1^\circ \text{C}$, частоты ЯКР ± 5 кгц, времени $T_1 \pm 10\%$ (T_1 измерялось из зависимости амплитуды эхо от частоты повторения 90—180° последовательности импульсов при постоянном расстоянии τ между ними).

Некоторые результаты приведены на рисунке. Во всех изученных здесь комплексах обнаруживается значительная подвижность, которая может быть связана только с реориентациями CCl_3 -группы хлороформа (характер поведения спектров



Температурная зависимость времени T_1 квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl .

а: 1 — $\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{NC}_3\text{H}_5$; 2 — $\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2-1,3,5$; 3 — $2\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. б: 4 — Cl_3CH ; 5 — $\text{Cl}_3\text{CH} \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$; 6 — $\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2$; 7 — $\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

одинаков для всех комплексов). Сигналы ЯКР «увядают» при повышении температуры образца в некоторых случаях задолго до температуры плавления из-за сильного уменьшения времен релаксации и уширения. Температурный коэффициент частоты обычно и составляет 5—8 кгц/град. Экспериментальные кривые $T_1(T)$ могут быть удовлетворительно аппроксимированы следующим соотношением:

$$\frac{1}{T_{1\text{эксп.}}} = aT^n + b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где T — абсолютная температура, R — газовая постоянная, E_a — энергия активации движения. Экспоненциальный член описывает реориентационный механизм изменения T_1 , а степенной — механизм Байера [5], связанный с изменением средних амплитуд вращательных качаний молекул. Значения E_a , полученные обработкой кривых по методу наименьших квадратов на ЭВМ, приведены в таблице.

Вещество	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{K}$	Частота ЯКР, Мгц (78° K)	E_a , ккал./моль
$2\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8$	214	$\left\{ \begin{array}{l} 37.754 \\ 38.024 \\ 38.087 \end{array} \right\}$	8.4 ± 0.2
$\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	207	$\left\{ \begin{array}{l} 37.720 \\ 37.735 \\ 37.837 \end{array} \right\}$	8.2 ± 0.5
$\text{Cl}_3\text{CH} \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\sim 190^*$	$\left\{ \begin{array}{l} 37.278 \\ 37.954 \\ 38.178 \end{array} \right\}$	7.6 ± 0.1
$\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2$	173.5	$\left\{ \begin{array}{l} 37.324 \\ 37.645 \\ 37.765 \end{array} \right\}$	5.6 ± 0.1
$\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	181.5	$\left\{ \begin{array}{l} 37.629 \\ 37.901 \end{array} \right\}$	5.1 ± 0.1
$\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{ONCH}_3$	~ 202	$\left\{ \begin{array}{l} 37.573 \\ 37.810 \\ 37.970 \end{array} \right\}$	4.6 ± 0.1
$\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3-1,3,5$	~ 222	$\left\{ \begin{array}{l} 37.597 \\ 37.940 \\ 37.733 \\ 37.889 \end{array} \right\}$	4.5 ± 0.1 6.7 ± 0.3
$2\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	183.5	$\left\{ \begin{array}{l} 37.187 \\ 37.429 \\ 37.704 \\ 37.842 \end{array} \right\}$	3.7 ± 0.3 4.8 ± 0.1
$\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	191	$\left\{ \begin{array}{l} 37.002 \\ 37.127 \\ 37.163 \end{array} \right\}$	$\sim 3.1^{**}$
Cl_3CH	209.5	$\left\{ \begin{array}{l} 38.255 \\ 38.308 \end{array} \right\}$	11.8 ± 0.5

* Температура разложения.

** Оценка по формуле $E_a = 37 \cdot T_{\text{увяд.}} [^\circ]$.

В случае чистого хлороформа на кривой $T_1(T)$ также обнаруживается экспоненциальный участок вблизи $T_{\text{пл.}}$. По-видимому, группа CCl_3 и здесь начинает реориентироваться, однако частота этих реориентаций не достигает таких значений, которые привели бы к заметному уширению линий ЯКР спектра, поэтому они наблюдаются вплоть до $T_{\text{пл.}}$. Этим объясняется вывод об отсутствии реориентаций CCl_3 -группы в хлороформе, сделанный по результатам его исследования стационарным методом [6, 7]. Высокое значение E_a , полученное для хлороформа, подтверждает предположение [9] о существовании в нем самоассоциации молекул с помощью водородных связей типа $\text{HCCl}_3 \cdots \text{HCCl}_3$. Уменьшение E_a в изученных здесь комплексах хлороформа показывает, что в них эти водородные связи в значительной мере устранены.

Полученные данные позволяют сделать вывод о природе взаимодействия между компонентами комплексов хлороформа. Действительно, наличие реориентаций групп CCl_3 , менее заторможенных по сравнению с чистым хлороформом, где атомы хлора могут участвовать в донорно-акцепторной связи, показывает, что группы CCl_3 являются практически свободными и связь между компонентами комплекса образуется через атом водорода хлороформа.

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}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 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. Айнбюндер, Б. Ф. Амирханов, И. В. Измestьев, А. Н. Осипенко, Г. Б. Сойфер. 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. Сойфер. 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 тиомочевины [1].

Установлено [2], что реакция сенсибилизированного окисления тиомочевины 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 тиомочевины 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].