

тока  $J$ . Для НМИ линейное возрастание сохраняется до более высоких значений интенсивности, а максимум  $J$  достигается при значениях  $I$  в  $\delta/\Gamma$  раз меньше по сравнению с МИ.

Таким образом, анализ явления СИД в условиях неоднородного уширения вскрывает новые преимущества НМИ.

Из проведенного в данной работе исследования можно сделать вывод о целесообразности использования НМИ для реализации СИД.

#### Литература

- [1] Ф. Х. Гельмуханов, А. М. Шалагин. Письма ЖЭТФ, 29, 773, 1979.  
[2] В. Д. Анцыгин, С. Н. Атуттов, Ф. Х. Гельмуханов, Г. Г. Телегин, А. М. Шалагин. Письма ЖЭТФ, 30, 262, 1979.

Поступило в Редакцию 13 мая 1980 г.

УДК 539.194+536.722

### СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ КОМПЛЕКСОВ С УЧАСТИЕМ ФЕНОЛА В ПЕРВОМ ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ

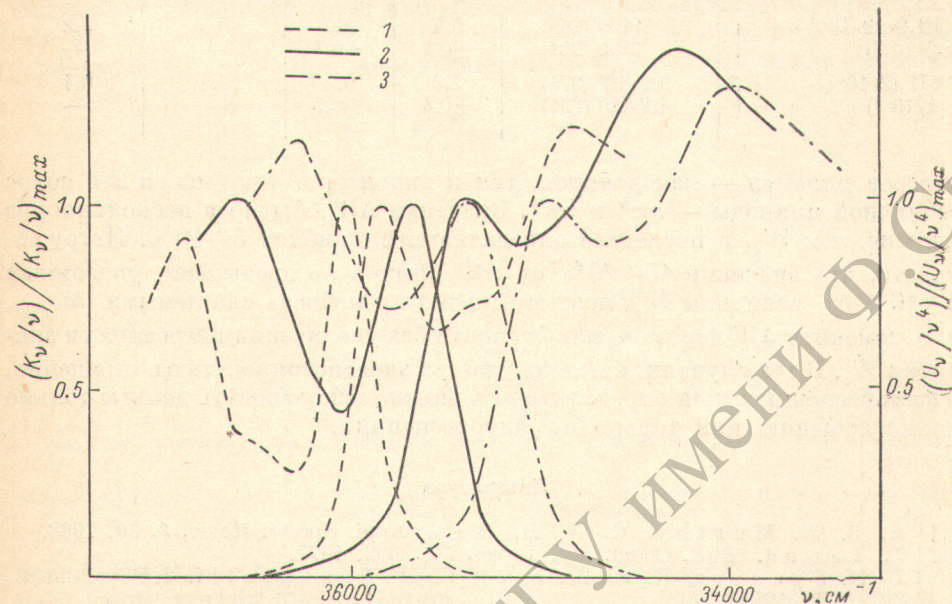
*Е. Л. Трубина, Т. Г. Мейстер и В. П. Клиндухов*

Изучению термодинамических характеристик комплексов фенола в основном электронном состоянии с различными акцепторами протона посвящено значительное число работ [1-5]. В настоящей работе получены значения энтальпий межмолекулярной водородной связи (МВС) комплексов, в которых одним из партнеров является фенол в основном ( $|\Delta H| \equiv W_g$ ) и первом синглетном электронном возбужденном ( $|\Delta H^*| \equiv W_g^*$ ) состояниях. Напомним, что в [6] была предложена методика определения  $W_g$  по сдвигу электронных полос поглощения и флуоресценции с использованием четырехуровневой схемы. Согласно [6], сдвиг  $\delta\nu_i$  частоты инверсии спектров поглощения и флуоресценции исследуемой молекулы при образовании МВС численно равен изменению энтальпии при электронном возбуждении:  $\delta\nu_i = \Delta W \equiv W_g - W_g^*$ ; отсюда определяется искомая величина  $W_g$ .

Мы использовали в качестве акцепторов протона ацетонитрил, тетрагидрофуран (ТГФ), диметилсульфоксид (ДМСО) и гексаметиламин фосфорной кислоты (гексаметапол, ГМП). Растворителем служил пентан. Для определения  $W_g$  по методике [6] необходимо знание величины  $W_g^*$ . В литературе приводятся значения  $W_g^*$  энтальпии МВС комплексов фенола с использованными нами акцепторами протона, но величины, полученные разными авторами, плохо согласуются между собой. Так, для системы фенол-ацетонитрил в [5] приведено значение  $W_g^* = 3.2$  ккал./моль, а в [2] — 5.4 ккал./моль; кроме того, значения  $W_g^*$  могут несколько измениться в зависимости от того, в каком растворителе находится комплекс [7]. Поэтому мы определяли  $W_g^*$  сами по температурной зависимости константы равновесия  $K_p$  реакции образования МВС. Величина  $K_p$  находилась для пяти температур из УФ спектров поглощения по обычной методике [8]. При каждой температуре записывался спектр раствора фенола с пятью различными концентрациями акцептора протона. Температурный интер-

вал (273—231 К) и концентрация фенола ( $10^{-4}$  моль/л) выбирались таким образом, чтобы молекулы фенола не были самоассоциированы [9].

На рисунке приведены полученные нами спектры поглощения и флуоресценции растворов в пентане свободного фенола и комплексов состава 1 : 1 фенол—ацетонитрил, фенол—ГМП. В эксперименте трудно создать такие условия, чтобы поглощение определялось только комплексами 1 : 1, так как при тех концентрациях акцептора, когда в спектре поглощения уже не проявляется полоса свободных молекул, полосы комплекса испытывают дополнительные изменения — сдвиг и уширение [10]. Поэтому спектры поглощения комплексов, приведенные на рисунке, вычислялись нами из наблюдаемых,



Нормированные по 0—0 вибронной компоненте спектры поглощения и флуоресценции раствора в пентане при 231 К фенола (1) и комплексов 1 : 1 фенол—ацетонитрил (2), фенол—ГМП (3).

Концентрации (моль/л): для поглощения —  $[\text{PhOH}] = 1 \cdot 10^{-4}$ , ацетонитрил и ГМП — в значительном избытке; для флуоресценции  $[\text{PhOH}] = 0.25 \cdot 10^{-4}$ ,  $[\text{CH}_3\text{CN}] = 5.7 \cdot 10^{-2}$ ,  $[\text{ГМП}] = 1.6 \cdot 10^{-4}$ .

с использованием значения  $K_p$  для данной температуры. За спектры флуоресценции комплекса принимались спектры, зарегистрированные при таких концентрациях акцептора, когда испускание свободных молекул фенола уже отсутствует, а полоса комплекса еще не испытывает заметных дополнительных изменений. Приведенные на рисунке спектры флуоресценции комплексов зарегистрированы именно в таких условиях.

Из спектров типа, приведенных на рисунке, были определены сдвиги частоты инверсии  $\delta \nu_i$ , а также 0—0 вибронных компонент полос поглощения ( $\delta \nu_a$ ) и флуоресценции ( $\delta \nu_f$ ) при образовании МВС. Сдвиги  $\delta \nu_a$ ,  $\delta \nu_f$  зависят не только от величины  $\Delta W$ , но и от изменений франк-кондоновских (ФК) слагаемых  $\Delta w_{e(g)}$ . Из данных по сдвигам были вычислены [6] значения  $\Delta W$  и  $\Delta w_{e(g)}$ . Полученные результаты сведены в таблицу.

Определение значений  $\Delta w_{e(g)}$  представляет самостоятельный интерес, Дело в том, что оценить даже порядок величины  $\Delta w_{e(g)}$  из теоретических соображений пока, по-видимому, невозможно, а среди экспериментальных работ встречаются самые разнообразные мнения по этому поводу. Результаты настоящей работы вместе с полученными ранее в нашей лаборатории данными [11] показывают, что, как правило, значение  $\Delta w_{e(g)}$  не превосходит 15—20% от общей величины сдвига вибронной компоненты полосы поглощения  $\delta \nu_a$  или флуоресценции  $\delta \nu_f$ . Эта оценка справедлива для различных

Акцептор протона (интервал концентраций, моль/л)	$K_p$ , л/моль ( $T$ , К)	Энтальпии, ккал./моль		Изменения ФК слагаемых, ккал./моль, $\pm 0.2$	
		$W_g$	$W_e$	$\Delta\omega_g$	$\Delta\omega_e$
Ацетонитрил ( $10^{-3}$ — $10^{-2}$ )	12.4 (273)	4.8	5.9	0.2	0.15
	67 (231)	$\pm 0.3$	$\pm 0.4$	—	—
ТГФ ( $4 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ )	50 (273)	5.0	6.4	0.3	0.15
	260 (231)	$\pm 0.2$	$\pm 0.3$	—	—
ДМСО ( $2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ )	1100 (263)	6.4	8.0	0.5	0.2
	4800 (231)	$\pm 0.2$	$\pm 0.3$	—	—
ГМП ( $2 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-4}$ )	$3.2 \cdot 10^4$ (273)	7.7	9.9	0.4	0.4
	$4.2 \cdot 10^5$ (231)	$\pm 0.4$	$\pm 0.5$	—	—

классов молекул — как доноров, так и акцепторов протона, и для полос различной природы —  $\pi\pi^*$  и  $\pi\pi^*$ . Значение  $\Delta W$  обычно в несколько раз меньше, чем  $W_g$ , а последнее определяется с ошибкой 5–10%. Нетрудно видеть, что значение 15–20% от  $\Delta W$  обычно не превышает указанных 5–10% от величины  $W_g$ , поэтому можно пренебречь слагаемыми  $\Delta w_{e(g)}$ , т. е. заменить  $\Delta W$  через  $\delta\nu_a$  или  $\delta\nu_f$  почти без увеличения погрешности значения  $W_e$ . В тех случаях, когда не удается зарегистрировать и поглощение, и флуоресценцию, для определения  $W_e$  можно использовать данные только по поглощению или только по флуоресценции.

#### Литература

- [1] A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao. Appl. Spectr. Revs., 2, 69, 1968.
- [2] J. Jawed. Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 2602, 1977.
- [3] J. N. Spencer, R. S. Hagner, C. D. Penturelli. J. Phys. Chem., 79, 2488, 1975.
- [4] M. Remko. Adv. Molec. Relax. Proc., 14, 37, 1979.
- [5] M. D. Josten, R. S. Drago. J. Am. Chem. Soc., 84, 2696, 1962.
- [6] Т. Г. Мейстер, Г. Я. Зеликина, В. П. Клиндухов. Опт. и спектр., 36, 668, 1974.
- [7] И. С. Перельгин, А. М. Афанасьев. Ж. прикл. спектр., 30, 676, 1979.
- [8] Ф. Россотти, Х. Россотти. Определение констант неустойчивости и других констант равновесия в растворах. «Мир», М., 1965, с. 324.
- [9] G. Nemethy, A. Rau. J. Phys. Chem., 77, 64, 1973.
- [10] В. П. Клиндухов, Т. Г. Мейстер. В сб.: Молекулярная спектроскопия, вып. 4, с. 12. Изд. ЛГУ, 1977.
- [11] Т. Г. Мейстер, В. П. Клиндухов. Adv. Molec. Relax. Proc., 13, 107, 1978.

Поступило в Редакцию 22 мая 1980 г.

УДК 621.373 : 535

## ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЧАСТОТЫ ИЗЛУЧЕНИЯ НЕОДИМОВОГО ЛАЗЕРА В ВИДИМУЮ ОБЛАСТЬ СПЕКТРА В ПАРАХ РУБИДИЯ

В. Г. Архипкин, Н. П. Макаров, А. К. Попов,  
В. П. Тимофеев и В. Ш. Эпштейн

В работах [1, 2] сообщалось о преобразовании частоты излучения неодимового лазера на гранате с  $\lambda = 1.06$  мкм в синюю область спектра 420 нм с коэффициентом преобразования (КП) по мощности  $\eta_p \approx 10^{-6}\%$  на основе резонансного четырехфотонного параметрического процесса  $\nu_s = 2\nu_1 - \nu_3$