СОВРЕМЕННАЯ ФОТОХИМИЯ *

Э. В. Шпольский, Москва

Исследование фотохимических процессов за последние годы сделало значительные успехи. Мы продвинулись в понимании механизма химического действия света дальше, чем во всех остальных областях химической кинетике. Этими успехами фотохимия обязана современному развитию теории атомных явлений, в частности теории атомных и молекулярных спектров. Исследование фотохимических процессов вне связи со спектральными свойствами молекул в настоящее время невозможно.

Мы дадим в нижеследующем краткий очерк современного состояния фотохимии, останавливаясь исключительно на механизме первичного фотохимического процесса, т. е. процесса, происходящего непосредственно вслед за поглощением света, и ограничиваясь рассмотрением реакций в газовой фазе и в растворах. Фотохимию кристаллов, имеющую выдающееся значение для понимания природы фотографического процесса, мы оставим в стороне, так как изложение ее потребовало бы рассмотрения целого ряда своеобразных фактов и чрезмерно расширило бы рамки настоящей статьи[1].

I. Фотохимический закон эквивалентности

Первый крупный толчок к пониманию природы фотохимических процессов был дан формулировкой так называемого фотохимического закона эквивалентности Эйнштейна [2].

Согласно первоначальной формулировке этого закона число молекул, испытавших фотохимическое превращение, должно быть равно числу поглощенных световых квантов, или, иначе, квантовый выход $\left(= \frac{\text{число превращенных молекул}}{\text{число поглощенных квантов}}\right)$ для всех фотохимических процессов должен быть равен единице. В течение по крайней мере десяти лет этот закон служил „яблоком раздора“ для фотохимиков всех стран. В самом деле, определения квантового выхода для многочисленных реакций показали, что, хотя в ряде случаев этот закон соблюдается, в других — он нарушается и притом в ту и другую сторону и самым резким образом. Ели посмотреть таблицы

* Статья представляет собой расширенное изложение лекции, читанной 12 декабря 1935 г. в „Университете физико-химии им. Н. Д. Зелинского“ при Московском университете.

квантовых выходов[3], то сразу бросается в глаза, что наряду со значениями, близкими к единице, очень часто встречаются значения, во много раз превосходящие единицу (до 10^5), и значения, выражаемые очень малыми дробями (несколько тысячных и даже десятитысячных). Окончательный итог ожесточенной полемике по поводу этого закона был подведен только в 1925 г. на фотохимической конференции, организованной Faraday Society[4]. В настоящее время мы можем с полной определенностью констатировать, что фотохимический закон эквивалентности в его первоначальной примитивной формулировке, конечно, не имеет и не может иметь места. Но если целесообразно изменить эту формулировку и утверждать, что число первичных фотохимических актов равно числу поглощенных световых квантов, то в этой форме закон не вызывает никаких возражений, так как он является простым следствием твердо установленной квантовой природы поглощения света. Для современного же фотохимика величина квантового выхода является путеводной нитью при распутывании природы фотохимического процесса, так как, наряду с кинетическими данными, эта величина сразу позволяет нам решить, является ли данная реакция простой или цепной и в каком направлении должна итти интерпретация процесса. Мы не будем здесь дольше останавливаться на этом законе, так как обсуждение его принципиальных оснований уже не требуется вследствие их общеизвестности, а рассмотрение частных значений квантового выхода имеет смысл лишь в связи с рассмотрением конкретных реакций. В дальнейшем изложении мы не раз будем возвращаться к этому закону по различным поводам.

II. Фотохимические реакции возбужденных атомов

Переходя к рассмотрению механизма элементарных фотохимических процессов, мы остановимся прежде всего на простейшем случае реакций между возбужденными атомами и молекулами. Хотя такие реакции относительно редки, рассмотрение их представляет интерес, так как оно дает возможность фиксировать некоторые положения, важные для дальнейшего анализа более сложных случаев.

Классическим примером фотохимических реакций указанного типа могут служить реакции возбужденных атомов ртути. Известно, что при освещении паров ртути светом с длиной волны $\lambda = 2537$ Å пары ртути интенсивно флуоресцируют, испуская ту же длину волны 2537 Å. Это — так называемая резонансная флуоресценция, возникновение которой объясняется тем, что величина кванта, отвечающего 2537 Å (4,9 электронвольт = 112,5 *кг кал/моль*), как раз равна расстоянию между нормальным (спектроскопический символ $^1S_0$) и первым возбужденным (символ $^3P_1$) уровнем атома ртути. Поэтому атомы ртути, поглотившие кванты $h\nu_{2537}$, по истечении среднего времени пребывания в возбужденном состоянии $\tau = 10^{-8}$ сек. могут вернуться только в основное состояние, испуская при этом свет той же длины волны $\lambda = 2537$ Å. Если, однако,

примешать к парам ртути посторонний газ, то флуоресценция частично (иногда весьма значительно) гасится. Особенно интенсивное гашение наблюдается при подмешивании кислорода и водорода; при этом в том и другом случае одновременно наблюдается фотохимическая реакция: в первом случае образуется окись ртути HgO, во втором появляются свободные атомы водорода и, кроме того, гидрид ртути HgH. Остановимся несколько на первом случае. Происходящие здесь процессы можно схематически изобразить уравнениями

$$Hg + h\nu \rightarrow Hg^*, \quad (1)$$

$$Hg^* \rightarrow Hg + h\nu, \quad (2)$$

$$Hg^* + O_2 \rightarrow HgO + O, \quad (3)$$

где звездочкой обозначен возбужденный атом ртути, обладающий большим избытком энергии в 112,5 *кг/кал* на *моль*. Уравнения (2) и (3) показывают, что возбужденный атом ртути может испытывать двоякую судьбу. Если за промежуток времени $\tau = 10^{-8}$ сек он не испытает соударения с молекулой кислорода, то поглощенный квант света будет отдан в виде кванта же — произойдет резонансная флуоресценция. Если же он в течение того же промежутка времени испытает соударение, то его избыток энергии будет использован для химического процесса, и флоуресценция гаснет. Таким образом гашение флоуресценции является признаком возникновения фотохимической реакции. Можно легко показать[5, 6], что квантовый выход реакции в этом случае представится формулой

$$\gamma = \frac{\tau Z p}{1 + \tau Z p}, \quad (1)$$

где Z — число соударений при давлении в 1 *мм* и p — давление в *мм* *. Мы видим отсюда, что квантовый выход существенно зависит от давления газа. Лишь при условии $\tau Z p \gg 1$, т. е. при достаточно высоком давлении, величина γ достигает значения 1; при малых давлениях γ заведомо меньше 1. Равным образом, при постоянном давлении, γ существенно зависит от числа соударений Z, которое непосредственно связано с температурой. Итак, характерными признаками реакций возбужденных атомов являются малая величина квантового выхода и сильная зависимость этой величины от температуры и давления.

В формулу (1), помимо Z и p, входит еще τ — время пребывания в возбужденном состоянии: при увеличении τ возрастает и скорость реакции, а следовательно, и квантовый выход. Значительное увеличение τ может быть осуществлено, если перевести возбужденный атом в метастабильное состояние, в котором он (возбужденный атом) может пребывать промежутки времени, значительно превосходящие 10^{-8} сек. Так например, у атома ртути

* Предполагается, что реакция происходит при каждом соударении возбужденного атома ртути с молекулой кислорода.

(рис. 1) вблизи от рассмотренного возбужденного состояния $^3P_1$ (на расстоянии 0,2 V от него) лежит уровень $^3P_0$, переход с которого на нормальный уровень $^1S_0$ „запрещен". Таким образом, атом, попавший в это состояние, не может спонтанно вернуться в нормальное состояние с испусканием кванта света. Он будет пребывать в метастабильном состоянии, сохраняя свой запас энергии, до тех пор, пока не произойдет соударение, при котором этот метастабильный атом сможет отдать свой избыток энергии, или пока в результате соударения атом не получит добавочную энергию, необходимую для того, чтобы вернуться на уровень $^3P_1$, откуда возможно спонтанное возвращение на нормальный уровень $^1S_0$ с излучением избытка энергии. Если принять во внимание, что тем самым τ в формуле весьма значительно увеличивается (до 10^{-2} сек.), то ясно, что при наличии метастабильных атомов скорость реакции должна весьма сильно возрастать.

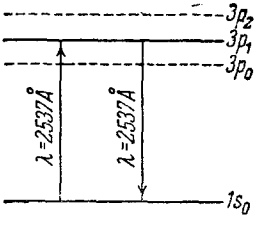


Рис. 1.

Оказывается, что если подмешать к парам ртути азот или пары воды, то возбужденные атомы ртути $Hg(^3P_1)$ будут с большой вероятностью передавать этим посторонним молекулам энергию в 0,2V, переходя в метастабильное состояние. И действительно, Вудом и Гавиолой[7] было установлено, что прибавление N_2 или паров воды к смеси $Hg + O_2$ оказывает сильное ускоряющее действие на реакцию фотохимического окисления ртути.

В связи с этим интересно отметить, что Мекке и Чайлдсом[8] недавно было найдено метастабильное состояние у молекулы кислорода (спектроскопический символ $^1\Sigma$), длительность существования которого была оценена в 7 сек. Находящиеся в этом состоянии молекулы кислорода обладают избытком энергии в 37 *кг кал/моль* и способны поэтому производить значительные химические эффекты. В последнее время Каутский[9] приписывал этим метастабильным молекулам кислорода главную роль в процессах сенсибилизированного фотоокисления, фотосинтеза углеводов и т. д.

В заключение следует отметить еще одну чрезвычайно характерную особенность взаимодействий возбужденных атомов. Опыт показывает, что при соударении вероятность передачи энергии от возбужденного атома к невозбужденному атому или молекуле возрастает во много раз, если у соударяющейся частицы имеется уровень энергии, близкий к величине передаваемой энергии. Франк формулировал это своеобразное условие резонанса следующим образом: вероятность передачи энергии будет тем больше, чем меньшая доля передаваемой энергии переходит в кинетическую энергию поступательного движения соударяющихся партнеров. Отчетливее всего этот резонанс при передаче энергии может быть демонстрирован на случае „сенсибилизированной флуоресценции" паров натрия в присутствии паров ртути[10]. Если осветить смесь паров Na и Hg светом резонансной линии ртути ($\lambda = 2537$ Å), то наблю-

дается сенсибилизированная флуоресценция паров натрия: резонансная линия Hg чистыми парами натрия не поглощается; поэтому при освещении $\lambda = 2537$ Å чистые пары натрия не флуоресцируют, но в присутствии паров Hg возникает флуоресценция, обусловленная передачей энергии при соударении от возбужденных атомов Hg ($^2P_1$) к атомам Na. Оказывается при этом, что наибольшей интенсивностью в свете такой сенсибилизированной флуоресценции обладает не резонансная D-линия натрия $\lambda = 5890$ Å, а дублет $\lambda = 4223/4420$ Å ($2\,^2P_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}} - 7\,^2S_{\frac{1}{2}}$). С другой стороны, энергия возбуждения Na в стостоянии $7\,^2S_{\frac{1}{2}}$, равная 4,880 eV, почти совпадает с энергией возбуждения состояния $^3P_1$ для Hg (4,86 eV). Если, однако, примешать к смеси паров Na и Hg еще некоторое количество азота, то при соударении возбужденного атома Hg($^3P_1$) с молекулой N_2 — первый с большой вероятностью * отдает небольшой избыток энергии $^3P_1 - {}^3P_0$ молекулам азота и переходит в метастабильное состояние $^3P_0$. При этих условиях наибольшую интенсивность в спектре сенсибилизированной флуоресценции Na приобретает новая пара линий 2752/2748 Å, которая обусловлена переходами $2^2P_{\frac{3}{2},\frac{2}{1}} - 5\,^2S_{\frac{1}{2}}$; но энергия состояния Na ($5\,^2S_{\frac{1}{2}}$), равная 4,68 eV, весьма близка к уровню $^3P_0$ атома ртути (4,64 V)[11].

Физический механизм, лежащий в основе этих явлений резонанса при передаче энергии, может быть понят лишь на основе волновой механики[12]. Рассмотрение относящихся сюда вопросов завело бы нас слишком далеко. Заметим только, что явления квантовомеханического резонанса, несомненно, играют большую роль в процессах фотохимической сенсибилизации.

III. Фотохимический распад двуатомных молекул

1. Обратимся теперь к рассмотрению наиболее важного элементарного фотохимического процесса — к фотохимической диссоциации молекулы — и начнем с наиболее простого случая — диссоциации двуатомной молекулы. Фотохимический распад, происходящий непосредственно вслед за поглощением светового кванта, был впервые открыт Терениным[13] для случая паров щелочногалоидных солей. Несколько раньше Франк[14] дал совершенно отчетливую картину физического механизма этого распада. Как известно, спектры молекул отличаются от атомных спектров значительно большей сложностью и обилием линий. Это объясняется тем, что в молекуле, помимо чисто электронных уровней энергии, единственно возможных в случае атомов, имеются еще уровни колебательной и враща-

* Эта легкость передачи также основана на резонансе между разностью уровней $^3P_1 - {}^3P_0$ и колебательными уровнями молекулы N_2.

тельной энергии. Пусть A и B (рис. 2) два электронных уровня энергии. В случае атома наличие этих уровней обусловливает единственную возможность перехода $A \rightarrow B$ в случае абсорбции и $B \rightarrow A$ в случае эмиссии. У молекулы же над каждым из этих уровней лежит еще ряд уровней A_1, $A_2 \ldots$, B_1, $B_2 \ldots$, обусловленных возможностью колебаний атомов молекулы относительно друг друга, а в промежутках между уровнями A и A_1, A_1 и $A_2 \ldots$. B и B_1 и т. д. лежит еще ряд уровней (не изображенных на рис. 2), отвечающих различным состояниям вращения молекулы. Так как между всеми этими уровнями могут происходить переходы, сопровождающиеся абсорбцией (или эмиссией) света, то ясно, что вместо одной линии (отвечающей переходу $A \rightarrow B$) мы получаем большое количество линий, группирующихся в полосы, очень часто характеризующиеся наличием резкого края или канта. Положение этих кантов отвечает последовательности уровней колебания. Прослеживание хода уровней колебаний [15] показывает, что уровни эти как в нижнем нормальном, так и в верхнем, возбужденном, состоянии постепенно между собой сближаются до полного слияния. За пределами этого слияния лежит сплошная область неквантованных значений энергии.

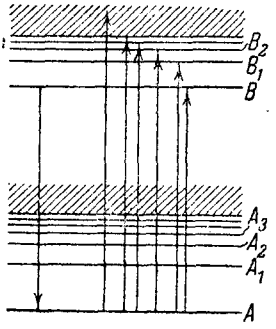


Рис. 2.

Такой ход колебательных уровней отвечает постепенному расслаблению связей в молекуле по мере увеличения запаса ее колебательной энергии, так что в конце концов связь между атомами разрушается, и молекула диссоциирует на составляющие ее атомы. Этому распаду как раз и отвечает место слияния уровней. При дальнейшем увеличении энергии колебаний избыток ее сверх энергии, необходимой для поднятия до места слияния, превращается в кинетическую энергию разделенных атомов. А так как последняя не квантована, т. е. может иметь любые значения, то область, лежащая выше места слияния, носит сплошной характер — в ней нельзя различить никаких уровней.

Постепенному сближению колебательных уровней в спектре молекулы отвечает постепенное сближение кантов полос до полного их слияния. За пределами места слияния в сторону коротких волн должен лежать сплошной спектр, отвечающий переходам в заштрихованную область рис. 2.

Такого рода серии полос, заканчивающиеся местом слияния с примыкающим к нему сплошным спектром, наблюдаются на самом деле. С особенной ясностью всю эту картину можно проследить на спектре молекулярного иода [16]. Из сказанного ясно, что, определяя положение места слияния, можно вычислить энергию диссоциации молекулы. Так, у молекул иода место слияния наблюдается у $\lambda = 4989{,}3$ Å. Этой длине волны отвечает энергия кванта 2,468 eV;

при поглощении такого кванта молекула J_2 распадается на два атома, из которых один находится в нормальном, а другой—в возбужденном (метастабильном) состоянии с энергией возбуждения в 0,937 eV. Следовательно, энергия, идущая на самый процесс диссоциации, будет 2,488—0,937 = 1,531 eV, или 35 *кг кал/моль*. Таким образом открывается новый и весьма точный метод определения энергии диссоциации молекул—величины, столь трудно доступной измерению обычными физико-химическими методами *.

С фотохимической точки зрения особенно интересно то, что в области сплошного поглощения должна наступать „оптическая" диссоциация. Тот факт, что эта диссоциация действительно имеет место для рассматриваемого случая молекулярного иода, был доказан самыми разнообразными методами: по исчезновению флуоресценции при освещении длинами волн из области континуума ($\lambda < 4995$)[18], по уменьшению давления вследствие адсорбции стенками сосуда возникающих свободных атомов иода[19], по изменению теплопроводности освещенных паров иода[20], наконец, непосредственно спектроскопически, по появлению линий абсорбции атомов иода[21].

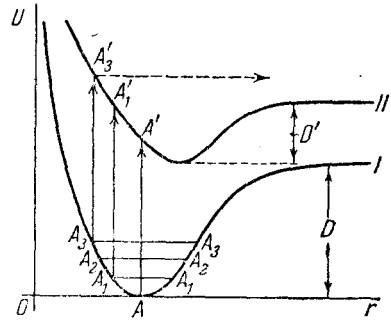


Рис. 3.

Физический механизм этой диссоциации становится особенно ясным из рассмотрения кривых потенциальной энергии нормальной и возбужденной молекул. Вид этих кривых, представляющих зависимость потенциальной энергии атомов молекулы от их расстояния, изображен на рис. 3. При сближении атомов их потенциальная энергия убывает до некоторого минимума, отвечающего расстоянию ядер при равновесии r_0; при дальнейшем сближении потенциальная энергия круто возрастает вследствие появления сил отталкивания. Очевидно, что ордината, равная величине стрелки D, равна работе, которую нужно затратить, чтобы удалить атомы из положения равновесия на бесконечное расстояние, т. е. энергии диссоциации. Кривая *I* отвечает *нормальной молекуле*, кривая *II*—*возбужденной*. Если электронное возбуждение сопровождается ослаблением связей в молекуле (что бывает очень часто), то кривая *II* должна быть смещена относительно кривой *I* вправо (расстояние ядер при равновесии увеличивается) и, кроме того, энергия диссоциации D' будет меньше, чем D. Если теперь вследствие электронного возбуждения происходит переход с кривой *I* на кривую *II*, то, как показал впервые Франк[6], этот переход должен происходить так, что в первый момент расстояние ядер не изменяется (принцип Франка Кондона).

* Ср. таблицы энергий диссоциаций, определенных спектроскопическим путем, составленные Гертой Шпонер[17].

Действительно, так как электронное возбуждение является процессом мгновенным, то в момент, когда возбуждение уже закончено, тяжелые ядра еще занимают свое прежнее положение. Вследствие этого, как легко усмотреть из рисунка, даже тогда, когда в нормальном состоянии мы имеем неколеблющуюся молекулу (или точнее молекулу с нулевым колебанием), что бывает в большинстве случаев при не слишком высокой температуре газа, при переходе на кривую *II* ядра приобретают избыток потенциальной энергии и начинают сильно колебаться. Если при этом окажется, что точка *A'*, куда попадает вертикальная стрелка *AA'*, лежит выше горизонтальной асимптоты верхней кривой *II*, то в течение первого полупериода колебания (10^{-13} сек) молекула будет разорвана на части, так как ее потенциальная энергия в точке *A* будет больше энергии диссоциации в возбужденном состоянии.

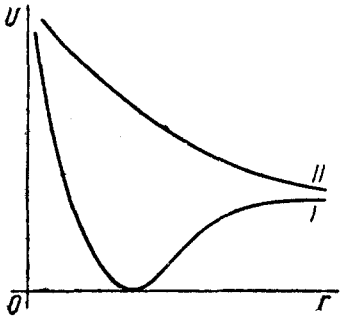


Рис. 4.

2. Другой случай, представляющий принципиально интересные особенности, мы имеем тогда, когда спектр абсорбции газа вообще не имеет дискретной части, состоящей из отдельных линий, но целиком сплошной. Такой случай наблюдается, например; у галоидоводородных молекул HJ, HBr, HCl [22]. В этом случае потенциальная кривая возбужденной молекулы целиком отвечает неустойчивому состоянию. Существование таких состояний было впервые теоретически обосновано Лондоном [23] при построении квантовомеханической теориии гомеополярной связи. В простейшем случае взаимодействия двух водородных атомов оказывается, что только в 25% из всего числа возможных случаев взаимодействие водородных атомов происходит по „устойчивой" потенциальной кривой *I*, обладающей минимумом, который отвечает положению равновесия, в 75% случаев атомы на всех расстояниях отталкиваются. Во всех этих случаях потенциальная кривая при уменьшении расстояния поднимается монотонно вверх (кривая *II* рис. 5) и ни при каком расстоянии устойчивой молекулы не образуется. Если теперь спектр абсорбции молекулы на всем протяжении сплошной, то это и значит, что переход в возбужденное состояние **всегда** сопровождается диссоциацией. Механизм такого процесса изобра-

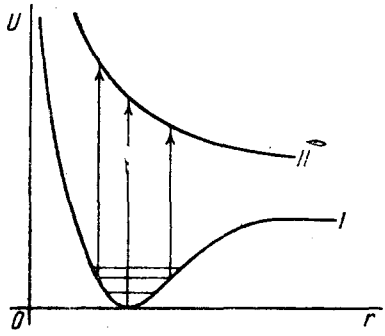


Рис. 5.

жается рис. 5, который после сказанного не нуждается в особых пояснениях.

3. Рассмотрим, наконец, случай распада в так называемом спектре предиссоциации. Явление предиссоциации, открытое В. Анри[24], внешне проявляется в том, что в некоторых молекулярных спектрах при прослеживании полос в сторону коротких волн, начиная с известной длины волны, иногда внезапно, иногда постепенно исчезает тонкая структура полос. Полосы как таковые продолжают существовать и не сливаются в целую сплошную область абсорбции, но отдельные линии, из которых они состоят и которые обусловлены вращением молекулы, размываются и становятся неразличимыми. Такого рода спектры наблюдаются весьма часто и притом как у простых, так и у сложных молекул (NH_3, NO_2 CS_2, бензол, формальдегид и многие другие).

Правильное объяснение возникновения предиссоциации было впервые указано Борном и Франком[25]. Коротко говоря, оно сводится к тому, что исчезновение тонкой структуры полос обусловлено диссоциацией в течение времени, соизмеримого с периодом вращения молекулы (10^{-12} — 10^{-10} сек.). Со времен Рэлея мы знаем, что идеально монохроматическая и, следовательно, идеально тонкая спектральная линия есть абстракция. Такая линия могла бы возникнуть только в том случае, если бы колебания ее возбуждающие продолжались бы бесконечно долго и, следовательно, цуг волн был бы бесконечно длинным. На самом деле колебания продолжаются ограниченное время, что означает на языке квантовой теории, что время пребывания в возбужденном состоянии τ имеет конечную величину. Поэтому реальная спектральная линия всегда имеет конечную ширину, которая еще увеличивается размыванием вследствие эффекта Допплера. Собственная ширина спектральной линии $\Delta\nu$ связана с временем τ, в течение которого происходят колебания (или, что то же, временем пребывания в возбужденном состоянии), соотношением

$$\tau \cdot \Delta\nu = 1.$$

При нормальной величине τ (10^{-8} сек.) ширина $\Delta\nu$ составляет несколько сотых ангстрема. Если же τ уменьшится, то соответственно возрастает $\Delta\nu$. В случае предиссоциации ширина $\Delta\nu$ такова, что она превосходит расстояние между отдельными ротационными линиями полосы. Отсюда можно оценить порядок величины τ в 10^{-12}—10^{-10} сек., что́ и отвечает периоду вращения молекулы. Что действительно по истечении этого промежутка времени происходит распад молекулы, об этом свидетельствуют многочисленные опыты самого Анри и других[27].

Мы рассмотрим механизм этого распада при помощи схемы уровней энергии и потенциальных кривых. Возникновение распада здесь можно проследить при помощи схемы рис. 6. Положим, что наряду с возбужденным состоянием B, куда непосредственно переходит молекула при возбуждении, существует еще второе состояние B', расположенное так, что дискретному уровню состояния B от-

вечает при той же энергии сплошная область состояния B'. Тогда для молекулы, находящейся в состоянии B, возникает определенная вероятность перехода в состояние с равной энергией, принадлежащее в системе B'. Но так как на высоте уровня B лежит уже сплошная область системы B', то этот переход завершается распадом молекулы. Оказывается, однако, что переход с дискретного уровня энергии, изображенного на рис. 7, в сплошную область абсорбции может происходить лишь при соблюдении дополнительного условия, за-

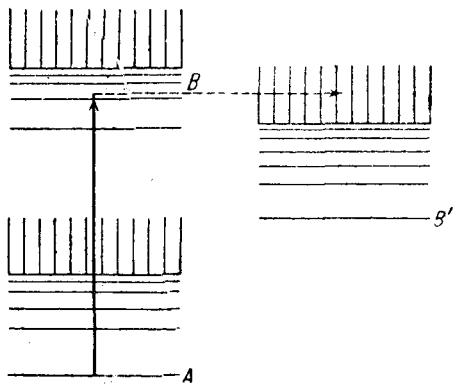


Рис. 6.

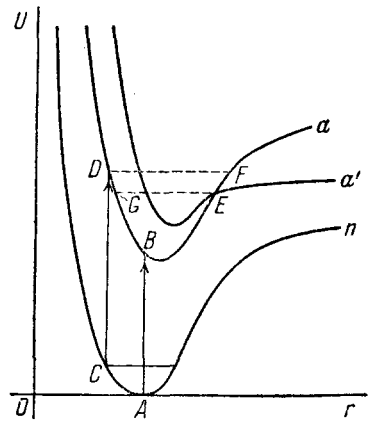


Рис. 7.

ключающегося в том, что потенциальные кривые, отвечающие состояниям B и B', должны пересекаться. Рассмотрим два типичных случая. Пусть n будет потенциальная кривая нормального состояния; α и α' — кривые возбужденных состояний. Переход с кривой n ведет непосредственно на кривую α, так как по принципу Франка-Кондона этот переход должен происходить без изменения расстояния ядер. Если этот переход, как, например, переход AB, ведет в точку кривой α, расположенную ниже точки пересечения кривых α и α', то ничего необычного не происходит. Получающиеся полосы абсорбции имеют нормальную структуру. Если же переход ведет в точку D, лежащую ниже горизонтальной асимптоты кривой α, но выше пересечения кривых α и α', то при колебаниях в „потенциальной яме" $DBEF$ молекула будет всякий раз проходить через точку пересечения кривых α и α' и при этом будет возникать вероятность перехода с кривой α на кривую α'. Вследствие этого после нескольких колебаний по кривой α молекула перейдет на кривую α'. Но раз такой переход совершится, он неизбежно закончится распадом, так как потенциальная энергия молекулы будет больше энергии диссоциации, отвечающей кривой α'. Таким образом, пока переходы с кривой n ведут в ту же часть кри-

вой α', которая лежит ниже уровня EG, отвечающего пересечению кривых, полосы имеют нормальный вид. Как только возникает переход в точку, лежащую на уровне n или выше его, он завершается диссоциацией, и полоса приобретает диффузный вид.

Другой характерный случай изображен на рис. 8. Здесь вторая кривая α'—неустойчивая кривая отталкивания. Разница с предыдущим случаем заключается в следующем. Пусть молекула находится на уровне H кривой α. На одной высоте с этим уровнем лежит точка K потенциальной кривой α', попав на которую молекула должна испытать распад. Но точки H и K разделены потенциальным барьером HEK, и потому необходимо поднять молекулу до уровня вершины этого барьера E для того, чтобы она могла скатиться вниз по кривой α'. Однако из квантовой механики мы знаем, что между двумя областями равной энергии, разделенными потенциальным барьером, возможны, хотя и мало вероятны, „туннельные" переходы под барьером. При этом чем ближе к вершине барьера поднята молекула, тем больше вероятность туннельного перехода. Таким образом мы можем ожидать, что в случае, когда потенциальные кривые имеют описанный характер, диффузность появляется не сразу, а нарастает постепенно, по мере того как увеличивается вероятность перехода на кривую α'.

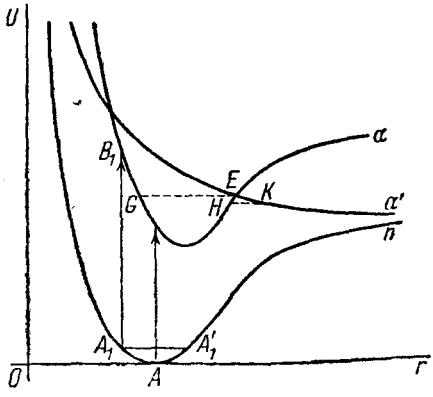


Рис. 8.

4. Выше мы видели, что молекулы иода при освещении светом из области сплошного спектра абсорбции ($\lambda < 4989$ Å) испытывают спонтанную диссоциацию в промежуток времени, сравнимый с периодом колебания. При длинах волн, больших 5000 Å, спектр поглощения иода — дискретный и распада не наблюдается, хотя молекула в каждом элементарном акте может поглощать кванты, превосходящие ее энергию диссоциации. Оказывается, однако, что если примешать к парам иода посторонний газ, например аргон, то наблюдается диссоциация как в сплошной, так и в дискретной частях спектра ($\lambda > 5000$ Å)[28]. Очевидно, что в этом случае диссоциация в дискретной части спектра является результатом соударения, испытываемого возбужденной молекулой в течение времени, с посторонней молекулой. Причиной этого вынужденного распада служит явление так называемой индуцированной предиссоциации, играющее большую роль в фотохимических процессах. Кронигом[29] было показано, что для наступления предиссоциации, помимо рассмотренных выше условий, необходимо соблюдение ряда других условий. Так например, необходимо сохранение полного момента

количества движения, соблюдение целого ряда свойств симметрии и т. д. Если какое-либо из этих условий не соблюдается, то, хотя совпадение дискретного уровня одной системы со сплошной областью другой системы и будет осуществляться, предиссоциации не произойдет, и молекула будет сохранять свою целостность. Если, однако, налицо имеются факторы, делающие возможными нарушение правил отбора, то переход на неустойчивую потенциальную кривую становится возможным, и поглощение завершается распадом. Как раз у иода имеется потенциальная кривая отталкивания (рис. 9), переход на которую при нормальных условиях запрещен [30]. Достаточно, однако, поместить освещаемые пары в магнитное поле, чтобы создать условия, снимающие запрет перехода. И действительно, уже давно было известно, что в магнитном поле флуоресценция паров иода гасится. Это гашение объясняется осуществлением в магнитном поле „запрещенного" перехода на кривую отталкивания, в результате которого энергия возбуждения не возвращается в виде света флуоресценции, но затрачивается на диссоциацию молекулы. Такую же роль фактора, допускающего запрещенный в нормальных условиях переход на кривую отталкивания,

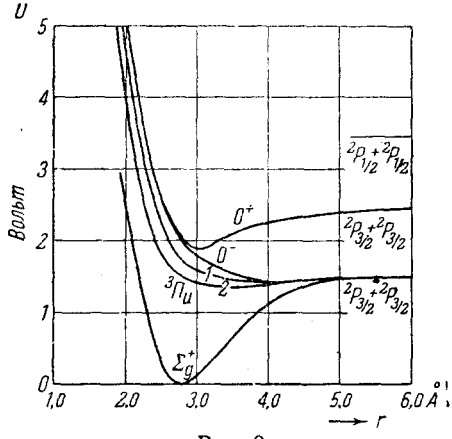


Рис. 9.

могут играть и соударения с посторонними молекулами. Для того чтобы разобраться в роли соударений, Кондратьев и Поляк [31] изучили влияние газов с различными физическими и химическими свойствами; а именно были взяты: в качестве инертного газа азот, в качестве газа парамагнитного кислород и в качестве полярного — хлористый водород. Оказалось, что порядок величины индуцирующего действия всех этих трех газов одинаков. Из этого можно заключить, что для осуществления индуцированной предиссоциации необходимо лишь соударение с какой бы то ни было посторонней частицей, причем индивидуальные свойства этой частицы никакой роли не играют. Это подтверждает предположение, высказанное Тернером, согласно которому причиной запрета перехода на неустойчивую потенциальную кривую является нарушение при этом переходе закона сохранения полного момента количества движения. Роль посторонней частицы в таком случае сводится к тому, что она берет на себя избыток момента количества движения, так что для системы молекула иода + посторонняя частица закон сохранения момента количества движения будет выполняться. Мы видим, таким образом, что спонтанный фотохимический

распад в сплошном спектре происходит всегда, тогда как индуцированный распад может происходить и в дискретном спектре абсорбции.

IV. Фотохимия сложных молекул

1. Анализ первичного фотохимического процесса в случае сложных молекул, само собой разумеется, связан с большими трудностями. Однако и в этой области в последнее время удалось достигнуть значительных успехов.

Как и в случае двуатомных молекул, путеводную нить для распознания первичного фотохимического акта дают прежде всего спектры абсорбции. Уже давно было известно [32], что некоторые группы атомов определенным образом дают себя знать в спектрах различных сложных молекул, куда они входят в качестве составной части. Так например, карбонильная группа $>C=O$ дает характерную полосу абсорбции с максимумом у 2800 Å; бензольное кольцо или радикал фенил, C_6H_5, обнаруживает абсорбцию в области от 3000 до 2300 Å и т. д. Такие группы называются „хромофорными", причем это слово приходится брать в кавычки потому, что „цвет" нередко оказывается „ультрафиолетовым". С другой стороны, известно, что введение наряду с хромофорной других групп в молекулу часто ведет к смещению области абсорбции хромофорной группы. Кроме того, спектр абсорбции хромофорных групп в сложных молекулах обычно настолько размыт, что он не может еще служить однозначным показателем присутствия той или иной группы. В этом отношении значительную помощь оказывает изучение частот собственных колебаний молекулы. При этом частоты колебаний в возбужденном состоянии могут быть найдены из спектров абсорбции, если последние сохраняют свою полосатую структуру. Однако особенно обильный материал имеется для частот колебаний в нормальном состоянии электронной оболочки, так как эти последние колебания с большим удобством могут быть найдены при помощи Раман-эффекта [33].

Например, спектр абсорбции формальдегида* H_2CO имеет дискретный характер и обнаруживает две частоты колебаний: $\omega_1' = 1180$ и $\omega_2' = 830$ *см*$^{-1}$. Раман-эффект дает возможность найти в том же формальдегиде частоты $\omega_1'' = 1768$ и $\omega_2'' = 1039$ *см*$^{-1}$. Таким образом частоты, обнаруживаемые спектром абсорбции, заметно ниже частот, проявляющихся в эффекте Рамана. Это объясняется тем, что последний дает возможность найти частоты в основном состоянии, тогда как спектр абсорбции дает частоты в состоянии с возбужденной электронной оболочкой, когда связи уже ослаблены, а потому и частоты, естественно, меньше. Действительно, непосредственное определение частот колебаний в основном состоянии для газовой молекулы формальдегида, выполненное при помощи спектра флуоресценции H_2CO, дало $\omega_1'' = 1713$ и $\omega_2'' = 1039$ *см*$^{-1}$. Первая частота (1713 *см*$^{-1}$), несомненно, принадлежит карбониль-

* Этот и следующие примеры заимствованы из работы А. Н. Теренина [34].

ной группе, так как она проявляется во всех соединениях, содержащих эту группу. Меньшая же частота $\omega_2'' = 1023$ *см*$^{-1}$ и $\omega_2' = 830$ по Герцбергу обусловлена поперечными колебаниями Н-атомов в молекуле $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>C=O$.

Другой, весьма характерный пример дает молекула бензальдегида $\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CO$, которая отличается от формальдегида введением фенильной группы C_6H_5. Эта молекула дает полосатый спектр абсорбции, расположенный в области от 2700 до 2400 Å и обнаруживающий частоты 945 и 197 *см*$^{-1}$, характерные для бензольного кольца. Замечательно, что присутствие карбонильной группы никак не сказывается на спектре абсорбции, так как в области $\lambda = 2800$ Å никакой абсорбции не наблюдается. Равным образом спектр абсорбции ацетофенона $\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CO$ по своему расположению и по обнаруживаемым им частотам также характерен для фенильной группы и не обнаруживает присутствия карбонила. Последние два примера особенно интересны с той точки зрения, что они показывают, что если в молекуле имеется две хромофорные группы, то абсорбция может происходить на одной из них, тогда как другая оказывается незатронутой.

2. Обращаясь к рассмотрению различных типов фотохимических реакций в сложных молекулах, мы прежде всего остановимся на случаях, когда элементарный акт сводится к возбуждению молекулы. Наиболее интересным примером таких реакций может служить так называемое превращение стереоизомеров, происходящее под действием света. Так, транс-стильбен превращается в цис-стильбен

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ H-C-C_6H_5 \end{matrix} + h\nu \longrightarrow \begin{matrix} H-C-C_6H_5 \\ \| \\ H-C-C_6H_5 \end{matrix}$$

транс-стильбен цис-стильбен

Малеиновая кислота превращается в фумаровую:

$$\begin{matrix} H-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} HOOC-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$$

малеиновая кислота фумаровая кислота

Анализ спектров абсорбции этих веществ показал, что хромофорный характер здесь имеет этиленовая двойная связь C=C: именно, на электронах, образующих эту связь, и происходит абсорбция света. Но в таком случае написанные выше реакции превращения получают весьма простое объяснение. Поглощение света разрывает одну из двух связей C=C, вследствие чего восстанавливается

свободное вращение около оставшейся связи, и молекула, возвращаясь в нормальное состояние, может перейти либо в одну либо в другую стереоизомерную форму. При этом в случае превращения малеиновой кислоты в фумаровую вероятности перехода из возбужденного состояния в ту или другую форму различаются мало между собой, чем и объясняется малый квантовый выход этого превращения; напротив, при превращении транс-стильбена в цис-стильбен квантовый выход — порядка единицы, что свидетельствует о резко выраженном предпочтении к переходу из возбужденного состояния в форму цис-стильбена. Очевидно, что обе формы (транс-цис) энергетически разделены потенциальным барьером, для преодоления которого молекула должна быть поднята на высший энергетический уровень. Но при возвращении из возбужденного состояния в нормальное состояние цис-изомера избыток энергии должен быть отдан либо в виде света флуоресценции либо растрачен путем ударов второго рода. На самом деле превращение малеиновой кислоты в фумаровую не сопровождается излучением; следовательно, избыток энергии отдается здесь путем удара второго рода; напротив, транс-стильбен при освещении флуоресцирует. Так как квантовый выход в последнем случае равен единице, то испускание света должно происходить одновременно с актом превращения.

Экспериментальным доказательством изложенной гипотезы для случая превращения транс-стильбена в цис-стильбен может служить тот факт, что квантовый выход для длин волн, отвечающих поглощению электроном этиленовой связи, равен единице.

3. Мы перейдем теперь к процессам распада сложных молекул, происходящим в один элементарный акт в промежуток времени порядка периода колебаний, т. е. 10^{-13} — 10^{-14} сек. Спектр абсорбции при наличии распада в такой промежуток времени должен быть сплошным. Однако обратное утверждение в случае сложных молекул, вообще говоря, не верно: спектр абсорбции здесь имеет весьма часто сплошной характер, но далеко не всегда причиной этой диффузности является происходящая при поглощении диссоциация. Наличие многих частей в молекуле и взаимные влияния их электростатических полей часто ведут к полному размыванию спектра (вследствие эффекта Штарка) без всякой диссоциации.

Таким образом по одному виду спектра судить о том, происходит диссоциация или нет в случае сложных молекул мы не можем.

Для обнаружения распада и для идентификации его продуктов приходится применять другие методы. Для того чтобы, однако, „уловить" продукты непосредственного распада, необходимо применять такие методы, которые дают возможность открывать эти продукты в течение очень короткого времени после завершения акта распада, так как получающиеся свободные атомы или радикалы могут успеть рекомбинировать или вступить в реакцию с другими молекулами. Наиболее тонким методом, как всегда, является метод спектроскопический. Если величина поглощенного кванта достаточна для того, чтобы не только разрушить молекулу, но и перевести

продукты распада в возбужденное состояние, то можно определить эти продукты по спектру возникающей при этом флуоресценции. В случае сложных молекул, состоящих из атомов H, C и O, требующиеся для этого кванты настолько велики, что отвечающие им длины волн лежат в шумановском ультрафиолете (длины волн порядка 1000Å). А. Н. Теренину [35] удалось преодолеть экспериментальные трудности, связанные с работой в этой области спектра, где уже воздух дает сильную абсорбцию, и изучить распад ряда молекул, —а именно, молекулы воды, метилового и этилового спирта, муравьиной и уксусной кислоты, CH_3CN и NH_3. Во всех этих случаях можно было обнаружить спектры испускания радикалов OH, CN и NH_2, откуда следует, что при распаде в шумановской области спектра получаются упомянутые радикалы в возбужденном состоянии.

Другой метод, примененный Терениным для быстрого улавливания продуктов распада, носит более химический характер. Он основан на применении метода Панета для обнаружения свободных радикалов-алкилов (CH_3, C_2H_5 и т. д.) и состоит в следующем. На стенки сосуда (или трубки), где происходит реакция, наносится зеркало из различных чистых металлов (висмут, теллур, свинец); при взаимодействии радикалов с металлом получаются летучие металлоорганические соединения, и зеркало исчезает. Прослеживая исчезновение металла зеркала путем измерения его прозрачности при помощи фотоэлемента, Теренин превратил этот метод из качественного в количественный. Своеобразное видоизменение этого метода было предложено Мортенсеном и Лейтоном. Нанося вместо свинца его радиактивный изотоп (радий D) в качестве зеркала и прослеживая за переносом радиоактивности от зеркала к ловушке, можно было значительно увеличить чувствительность метода. Таким путем возможно наблюдать стационарную концентрацию радикалов, отвечающую парциальному давлению 10^{-8} *мм*.

При помощи описанных методов Терениным был изучен распад металлоорганических соединений $Hg(CH_3)_2$ и $Pb(C_2H_5)_4$, а Мортенсеном и Лейтоном — распад $Pb(CH_3)_4$. Во всех случаях было обнаружено, что распад действительно сопровождается отщеплением свободных радикалов. Следует заметить, что „половинное время" существования свободных радикалов имеет порядок величины одной тысячной секунды.

Во всех рассмотренных случаях распад происходит по определенной связи и по существу совершенно аналогичен диссоциации двуатомных молекул в истинном континууме.

4. Перейдем теперь к рассмотрению распада сложных молекул в промежуток времени порядка периода вращения молекулы (10^{-10} — 10^{-12} сек). Такой распад осуществляется вследствие предиссоциации (см. III, §§ 3, 4), которая наблюдается в спектрах сложных молекул довольно часто (например у фосгена, тиофосгена, ацетона, формальдегида, акролеина и т. д.). В случае сложных молекул механизм этого процесса распада в спектре предиссоциации, сводящийся к „переключению" энергии от устойчивого воз-

бужденного состояния к неустойчивому состоянию той же энергии, обнаруживает некоторые весьма характерные и интересные особенности (Франк, Шпонер и Теллер) [36]. Для того чтобы выяснить эти особенности, вернемся к картине потенциальных кривых, рассмотренных в связи с предиссоциацией двуатомных молекул. Как мы видели, предиссоциация двуатомных молекул происходит в случае пересечения потенциальной кривой возбужденного состояния α другой потенциальной кривой α', отвечающей менее устойчивому или неустойчивому состоянию. В таком случае, как это и было разъяснено, возникает вероятность перехода с устойчивой потенциальной кривой на неустойчивую — перехода, завершающегося распадом. Вследствие значительного сокращения времени жизни возбужденной молекулы (в 10^3—10^4 раз) ротационные линии полос расширяются вплоть до слияния, и полоса приобретает размытый вид.

В случае многоатомных молекул описанный процесс значительно осложняется. Главное осложнение состоит в том, что даже тогда, когда энергия колебаний достаточна для того, чтобы привести ядра в положение, при котором возможна предиссоциация, может пройти очень большой промежуток времени, прежде чем это положение будет достигнуто на самом деле.

Рассмотрим причину этой „затяжки". В случае двуатомных молекул энергетическое состояние молекулы определяется только одним параметром. Для многоатомных молекул относительное расположение ядер определяется, вообще говоря, несколькими параметрами. Рассмотрим простейший случай и положим, что мы имеем дело с молекулой, состояние которой определяется двумя параметрами *. В соответствии с этим, потенциальные кривые α и α' заменятся здесь потенциальными поверхностями A и A', а точка пересечения кривых заменится линией пересечения. Если известно состояние нашей многоатомной мелекулы, заданное значениями двух параметров, то это состояние представится на потенциальной поверхности некоторой „изображающей" точкой, две координаты которой определятся данными значениями параметров. В то время, когда в молекуле будут происходить колебания (изменения параметров), „изображающая точка" будет описывать некоторую кривую на потенциальной поверхности. Очевидно, что только в тот момент, когда, перемещаясь по этой кривой, „изображающая точка" попадает на линию пересечения потенциальных поверхностей A и A', ядра в молекуле будут приведены в состояние, при котором возможна предиссоциация. Но до этого момента с начала возбуждения молекулы может пройти весьма значительный промежуток времени. В самом деле,

---

* В действительности, даже в случае трехатомной молекулы необходимо знать три параметра. Однако уже упрощенная модель с двумя параметрами позволяет с удобством проследить все характерные черты явления. Осложнения же, которые связаны с увеличением числа параметров, лишь значительно усиливают те особенности, которые выявляются при рассмотрении простейшей модели.

рассмотрим несколько детальнее различные возможные случаи движения „изображающей точки“:

a) Изображающая точка совершает на потенциальной поверхности одномерное движение. Это значит, что возбуждено только одно из двух „нормальных колебаний“. Если при этом одномерном движении изображающая точка попадает на линию пересечения потенциальных поверхностей A и A', то будут осуществлены условия, при которых возможно наступление предиссоциации. Ясно, что в этом случае процесс предиссоциации протекает совершенно так же, как и у двуатомных молекул.

b) Оба нормальных колебания возбуждены. В таком случае изображающая точка выписывает на потенциальной поверхности, вообще говоря, весьма сложную кривую Лиссажу. В таком случае ясно, что, прежде чем создадутся условия, необходимые для осуществления предиссоциации, т. е. прежде чем изображающая точка пройдет в должном месте через линию пересечения потенциальных поверхностей, может пройти значительный промежуток времени.

c) Изображающая точка совершает одномерное движение, но ее траектория вовсе не проходит через линию пересечения потенциальных поверхностей. В этом случае предиссоциации вообще не наступает. Если, однако, принять во внимание, что силы, под влиянием которых происходят колебания, отличны от квазиупругих, так что колебания ангармоничны, то, как известно из теории колебаний, нормальные колебания вообще нельзя считать несвязанными: если возникло одно, то через известный промежуток времени обязательно возбудится и другое. Но в таком случае одномерная траектория изображающей точки с течением времени перейдет в фигуру Лиссажу, при движении по которой изображающая точка достигнет, наконец, линии пересечения. Таким образом предиссоциация в конце концов наступит; однако промежуток времени, необходимый для того, чтобы все ядра заняли положение, при котором возможен распад, возрастет настолько, что время пребывания в возбужденном состоянии до распада может достигнуть нормальной величины $\tau \cong 10^{-8}$ сек.

В качестве окончательного итога выполненного нами рассмотрения мы можем констатировать, что в случае многоатомных молекул время, по истечении которого завершается процесс предиссоциации, вообще говоря, возрастает в 10^2—10^3 раз. Но в силу известного уже нам соотношения между „нерезкостью частоты“ $\Delta\nu$ и временем пребывания в возбужденном состоянии $\tau \cdot \Delta\nu = 1$, при увеличении τ убывает $\Delta\nu$, и если τ достигнет обычной величины 10^{-8} сек, линии вновь приобретут нормальную резкость. В таком случае спектр сохранит свою дискретную структуру, несмотря на то, что поглощение будет завершаться распадом.

Норриш [37] указал ряд интересных случаев, подтверждающих изложенные соображения Франка, Шпонер и Теллера. Если диссоциация происходит в дискретной части спектра, то наступление распада может быть установлено или путем обнаружения продуктов распада или — значительно тоньше — путем установления факта

исчезновения флуоресценции. Действительно, у формальдегида диссоциация наблюдается при длинах волн от 3300 до 2000 Å, но диффузность полос можно обнаружить лишь для длин волн, меньших 2700 Å; с другой стороны, флуоресценция прекращается уже у 3600 Å, т. е. при длинах волн, даже несколько бо́льших тех, при которых становится заметной диссоциация. Последнее обстоятельство, несомненно, объясняется значительно большей чувствительностью метода обнаружения угасания флуоресценции по сравнению с другими физико-химическими методами.

Очень интересный результат был найден в случае ацетона [38] и NO_2[39]. Здесь оказалось, что имеется область приблизительно в 300 Å, где наблюдаются одновременно и флуоресценция и предиссоциация. Это обстоятельство особенно отчетливо подтверждает изложенные выше соображения Франка, Шпонер и Теллера, ибо если флуоресценция и диссоциация имеют одинаковую вероятность, то это означает, что время пребывания в возбужденном состоянии в том и другом случаях одинаково, т. е. порядка 10^{-8} сек.

Своеобразный и интересный тип распада обнаруживают альдегиды и кетоны, а также некоторые органические кислоты в газообразном состоянии. Во всех альдегидах $\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>CO$, где R — какой-нибудь радикал, и кетонах $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>CO$ имеется карбонильная группа $>C=O$, которая и является здесь „хромофорной". Действительно, все эти соединения имеют характерную для карбонильной группы полосу абсорбции сплошного характера, простирающуюся от 3500 до 2000 Å с максимумом у 2800—2900 Å[40]; полоса эта появляется как в газообразном, так и в жидком состоянии, а также и в растворах. Распад альдегидов и кетонов носит характер предиссоциации. Так например, в случае формальдегида и ацетальдегида, помимо указанной сплошной полосы, имеются полосы, обнаруживающие вначале ротационную структуру, которая при некоторой длине волны (у формальдегида при $\lambda = 2750$ Å, у ацетальдегида при $\lambda < 3000$ Å) исчезает, причем одновременно начинается и фотохимическая диссоциация. При этом распад у всех исследованных простых альдегидов происходит по одной и той же схеме

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>CO + h\nu = RH + CO.$$

Например, у формальдегида наблюдается распад на водород и окись углерода [41]

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>CO + h\nu = H_2 + CO,$$

у ацетальдегида реакция ведет к образованию метана и окиси углерода [42]

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>CO + h\nu = CH_4 + CO,$$

бензальдегид распадается на бензол и окись углерода [43]

$$\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CO + h\nu = C_6H_6 + CO.$$

Замечательно, что во всех случаях распад и рекомбинация идут в один элементарный акт. Это видно из следующего факта. Если бы первая стадия распада состояла в отщеплении водорода или углеводородного радикала и в последующей реакции их между собой или с остатком молекулы, то в числе продуктов реакции обязательно должны бы быть молекулярный водород и молекулы, являющиеся продуктами рекомбинации радикалов между собой (например C_2H_6 в случае ацетальдегида). Но как раз этих продуктов не наблюдается, и распад почти на 100% идет по указанным схемам. Отсюда следует, что весь распад завершается *внутри одной возбужденной молекулы*, и свободных атомов или радикалов не возникает.

Иную картину имеем мы в случае кетонов. Здесь все указывает на то, что первая стадия распада как раз состоит в отщеплении свободного радикала. Это особенно ясно видно на примере смешанных кетонов. Здесь продукты реакции представляют собой почти эквимолекулярную смесь углеводородов по такой схеме:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>CO + h\nu = \frac{1}{3}(R_1R_1 + R_1R_2 + R_2R_2) + CO.$$

Например для случая метилэтилкетона получается

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>CO + h\nu = \frac{1}{3}(C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10}) + CO.$$

Различие в механизме распада альдегидов и кетонов с особенной ясностью было показано Пирсоном, который обнаружил свободные радикалы при освещении простых кетонов, но не смог этого осуществить с альдегидами.

Причина различия в поведении альдегидов и кетонов еще окончательно не установлена. Можно, однако, высказать вероятное предположение. Для этой цели мы прежде всего формулируем экспериментально установленный факт следующим образом. Элементарный фотохимический процесс у альдегидов заключается в перегруппировке, при которой водород изменяет свое положение, присоединяясь к радикалу, тогда как у кетонов элементарный фотохимический процесс состоит в отщеплении радикала. Так как,

однако, водород и радикал в альдегиде имеют насыщенные валентности, то по квантовой механике [44] они при сближении отталкиваются. Поэтому перегруппировка требует известной энергии активации для преодоления потенциального барьера, разделяющего обе части молекулы. С другой стороны, при наличии потенциального барьера всегда существует известная вероятность проникновения под барьером („туннельный эффект"). Теренин[34] высказал предположение, что возможность перегруппировки в случае альдегидов обусловлена как раз малой величиной массы водородного атома, так как это обстоятельство увеличивает вероятность проникновения под барьером.

5. Фотохимическое поведение органических кислот в газообразном состоянии исследовано еще недостаточно. Известно, что все кислоты имеют практически одинаковую абсорбцию (сплошная полоса с максимумом у 2040 Å) независимо от числа углеродных атомов, входящих в состав сислоты [45, 46]. Эта абсорбция, очевидно, должна быть приписана группе COOH, входящей во все кислоты.

На основании имеющихся данных можно думать, что элементарный фотохимический акт у кислот аналогичен таковому у альдегидов. Так, у муравьиной кислоты наблюдается процесс [47]

$$\begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}\!\!>CO + h\nu = H_2O + CO,$$

у уксусной [48]

$$\begin{matrix} CH_3 \\ HO \end{matrix}\!\!>CO + h\nu = \underset{(50\%)}{CH_4} + \underset{(50\%)}{CO_2}.$$

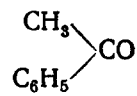
Впрочем, в случае уксусной кислоты, помимо указанного, наблюдается и другой процесс, при котором получаются C_2H_6, CO_2, CO и H_2O. Этот процесс, однако, несомненно, происходит на двойных молекулах уксусной кислоты, так как он наблюдается только там, где имеются эти двойные молекулы (в газообразном состоянии и в растворе в гексане), и не наблюдается там, где нет двойных молекул (в водном растворе, см. ниже). Характерно, что молекулярный водород при этом не образуется, * что свидетельствует о том, что процесс, как и в случае альдегидов, происходит внутри самой молекулы и не связан с отщеплением свободных радикалов.

6. Перейдем теперь к рассмотрению еще одного своеобразного явления, наблюдающегося в случае сложных молекул и возможного именно благодаря присутствию большого количества атомов и различных связей. С этой целью мы заметим прежде всего, что в многоатомной молекуле возможны процессы стабилизации, при которых энергия, поглощенная какой-либо хромофорной группой,

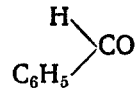
* Фактически иногда наблюдается образование водорода в очень малых количествах. Оно объясняется, однако, вторичными причинами.

может и не быть использованной для разрушения связей в этой группе, но быть переданной другим атомам или группам. Этим может быть объяснен, например, тот факт, что квантовый выход при разложении ацетона в области сплошного спектра абсорбции не равен единице, а составляет всего 0,4. В самом деле, если процесс поглощения света двуатомной молекулой происходит как раз в момент соударения ее с другой частицей, то избыток энергии может быть передан этому соударяющемуся партнеру, и диссоциации не произойдет. В газе, состоящем из двуатомных молекул, такие процессы поглощения в момент соударения редки. Многоатомная молекула внутри самой себя имеет постоянный резервуар в виде образующих ее различных групп, куда может быть передана излишняя энергия. Поэтому в многоатомной молекуле процессы стабилизации являются гораздо более вероятными, нежели в двуатомной.

Значительно интереснее, однако, следующий факт. Если многоатомная молекула поглощает свет, то, как мы видели, это обычно происходит в некотором определенном месте молекулы—там, где находится поглощающая связь хромофорной группы. При этом остальные связи, расположенные в других частях молекулы, могут оказаться в момент поглощения совершенно нетронутыми. Оказывается, однако, что поглощенная энергия способна совершать внутри молекулы флюктуации, в результате которых ее действие может обнаружиться не там, где она была поглощена, но в совершенно ином месте. Приведем несколько примеров. Ацетофенон



и бензальдегид



содержат две хромофорных группы: карбонил $>C=O$ и радикал фенил C_6H_5 (бензольное кольцо). При сопоставлении абсорбции и флуоресценции этих молекул оказывается [49], что абсорбция в том и другом веществе происходит на фенильной группе (максимум абсорбции у 2600 Å, наличие частот в 900 $см^{-1}$, характерных для бензольного ядра), тогда как спектр испускания (флуоресценции) характерен для карбонильной группы (наличие частоты в 1750 $см^{-1}$, характерной для группы $>C=O$).

С фотохимической точки зрения еще интереснее факты, открытые Норришем. [37] Оказалось, что при разложении альдегидов и кетонов с длинной цепью распад происходит в таком месте молекулы, которое значительно удалено от места, где происходит поглощение кванта. Поглощение, как всегда, происходит в карбонильной группе, распад же происходит в длинной цепи, присоединенной к кар-

бонильной группе. Например, метилбутилкетон распадается по схеме

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3CH_2CH_2CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!O + h\nu = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + CH_3CH:CH_2.$$

Здесь стрелкой ↓ показано место, где поглощается квант, а двойной стрелкой ↑ ↑ —место, где происходит распад. Точно так же, в случае валерианового альдегида главный распад идет по схеме

$$CH_3CH_2CH_2CH_2\!>\!C\!=\!O + h\nu \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>\!CO + CH_3CH:CH_2.$$

Величина поглощаемой энергии составляет 90—90 *кг кал/моль*, тогда как энергия, затрачиваемая для осуществления происходящего распада, лежит между 25 и 65 *кг/кал*. Такое количество энергии не может быть передано через посредство колебаний частей молекулы (энергия колебаний — порядка десятых большой калории на моль). Мы приходим, таким образом, к выводу, что внутри сложной молекулы возможны процессы передачи энергии, аналогичные ударам второго рода—своеобразные внутренние удары второго рода. Как известно, эти удары представляют собою квантово-механический эффект резонансного характера, и задача теоретической физики дать объяснение этому интересному явлению.

V. Фотохимические реакции в растворах

1. Фотохимические реакции в растворах для химика представляют наибольший интерес. Для физика же, призванного интерпретировать механизм элементарных процессов, жидкое состояние представляет наибольшие затруднения. На самом деле, мы до сих пор еще меньше всего знаем природу жидкостей, и если раньше мы переносили на жидкости все то, что мы знаем о газах, то теперь мы склонны считать их ближе к твердым телам, нежели к газам [50]. Несмотря на все эти хорошо известные трудности, мы за последние годы продвинулись довольно далеко и в понимании фотохимических процессов в растворах.

К сожалению, в этом случае спектры абсорбции нам говорят еще меньше, нежели в случае сложных молекул. Действительно, спектры абсорбции растворов, особенно водных, за редкими исключениями—сплошные. Однако диффузность спектра в данном случае отнюдь не является однозначным признаком происходящей диссоциации. В самом деле, молекула в растворе окружена огромным количеством молекул растворителя и, можно сказать, находится постоянно в состоянии соударения. Таким образом размывание спектров в растворах обусловлено преимущественно двумя причинами: a) влиянием электрических полей окружающих молекул (эффект Штарка) и b) сокращением времени жизни возбужденного состояния

вследствие соударений с окружающими молекулами. Эти соударения, в свою очередь, могут повести а) к диссоциации и b) к рассеянию энергии возбуждения и деградации ее в тепловую энергию. Мы видим, таким образом, что диссоциация, фотохимический распад, является лишь одной из целого ряда причин, обусловливающих диффузность спектра. Отсюда следует, что в случае растворов наступление диссоциации можно установить исключительно по появлению продуктов распада; спектроскопические методы здесь не дают однозначного ответа.

2. Наиболее характерной особенностью реакции в растворах является малая величина квантового выхода, наблюдаемого при таких реакциях. Причина этого может быть понята, если мы примем во внимание как раз то обстоятельство, что молекулу растворенного вещества мы можем считать постоянно находящийся в состоянии соударения с окружающими молекулами растворителя. Выше мы уже упоминали, что и в газах абсорбция в момент соударения может повести к стабилизации поглощающей молекулы, так как избыток энергии, приобретаемый последней, может быть передан соударяющемуся партнеру и в частности может перейти в кинетическую энергию поступательного движения соударяющихся партнеров. Но в газе вероятность такого поглощения в момент соударения или же соударения в промежуток времени, проходящий между моментом поглощения и актом распада, имеет ничтожную величину ($\sim 10^{-4}$ при атмосферном давлении), так как время жизни молекулы, поглощающей в истинном континууме, мало ($\tau = 10^{-13}$ сек). В жидкости же растворенная молекула постоянно находится в сфере влияния окружающих молекул, поэтому в растворе постоянно имеются налицо условия, благоприятные для стабилизации. Это ведет к тому, что вероятность стабилизации становится весьма значительной, несмотря на то, что вероятность превращения энергии возбуждения в поступательную энергию, вообще говоря, очень мала.

Но если даже поглощение растворенной молекулы и закончится ее распадом, имеется большая вероятность того, что результаты этого распада будут сведены к нулю последующей рекомбинацией продуктов. В самом деле, в растворе такая „теснота", что продукты распада в течение значительного промежутка времени не могут разойтись далеко и остаются друг около друга. Вследствие этого для них возникает возможность повторных соударений, при которых и может произойти воссоединение. Число таких соударений может достигнуть нескольких сотен, прежде чем продукты распада разойдутся на достаточное расстояние (если, конечно, раньше не произойдет воссоединение)[51].

Не менее важную роль играет возможность вторичных реакций продуктов распада с молекулами растворителя. В самом деле, нет никаких причин, которые бы помешали возникающим при фотохимическом процессе атомам или радикалам вступать в реакцию с растворителем. Если эта реакция окажется при этом обратимой, то после освещения восстановится исходное состояние,

и энергия просто рассеется. Если же реакция будет необратима, то она даст некоторые добавочные продукты, возможность появления которых необходимо учитывать.

Все разобранные причины ведут к понижению квантового выхода даже в сплошном спектре, т. е. там, где в газах мы получаем квантовый выход, равный единице (или близкий к единице).

Заметим, впрочем, что в тех случаях, когда распад происходит в дискретной части спектра, например вследствие индуцированной предиссоциации, вероятность самой предиссоциации в растворе будет несравненно больше, нежели в газе, так как в растворе последующее соударение для поглотившей молекулы обеспечено. Однако эта повышенная вероятность распада полностью перекрывается рассмотренными факторами, ведущими к понижению окончательного выхода.

3. При изучении реакций в растворах, особенно в водных, на сцену выступает еще один своеобразный фактор—электролитическая диссоциация. Мы рассмотрим поэтому отдельно фотохимические процессы на недиссоциированных молекулах и на ионах. Механизм процесса в том и другом случаях, конечно, совершенно различный.

Начнем с реакций на недиссоциированных молекулах. Спектры абсорбции таких молекул в растворе на всем протяжении сплошные и потому сильно отличаются от соответствующих спектров газа. Но ход коэфициента поглощения, т. е. сама кривая абсорбции, в обоих случаях почти одинакова, а иногда и совершенно одинакова *. Например, в растворах J_2 в хлороформе и сероуглероде максимум абсорбции лежит между 5000 и 6000 Å, тогда как в газообразном иоде он лежит у 5000 Å. Также и у других галоидов Br_2 и Cl_2 спектры абсорбции в растворах близки к газовым. У H_2O_2 спектры абсорбции в газообразном состоянии и в водных растворах совершенно тождественны. То же наблюдается и у сложных органических молекул: спектры абсорбции альдегидов в растворах, за исключением тех случаев, когда происходит сольватация или гидратация, тождественны со спектрами тех же веществ в газообразном состоянии, что свидетельствует о тождестве хромофорных групп в том и другом случаях. Равным образом и органические кислоты в растворах дают, как и в газах, спектр абсорбции, одинаковый для всех кислот и принадлежащий хромофорной группе COOH.

Близость, или тождество, кривой поглощения в растворах и в газах указывает на одинаковость элементарных фотохимических процессов в том и другом случаях. Так, различные реакции, где поглощающей компонентой является молекула J_2, несомненно, обусловлены фотохимической диссоциацией J_2 и появлением в растворе свободных атомов иода. Особенно детально с этой

---

* Литературу, относящуюся к спектрам абсорбции в растворах, см. у Лея [52].

точки зрения изучена фотореакция между J_2 и щавелево-кислыми солями [53].

Реакции, в которых участвует молекула Cl_2, также связаны с предварительной фотохимической диссоциацией этой молекулы и появлением свободных атомов Cl. Эти реакции, однако, всегда осложняются взаимодействием между получающимися атомами хлора и растворителем. Сюда относятся реакции хлорной воды [54] и хлорирования трихлорбромметана. К сожалению, как раз эти более простые случаи с фотохимической точки зрения изучены крайне недостаточно, так что имеющиеся экспериментальные данные дают мало материала для обсуждения.

4. Полнее изучено фотохимическое поведение алифатических карбоновых кислот [25]. Наиболее интересно здесь то, что эти кислоты в водном растворе обнаруживают тот же элементарный процесс, что и в газах, а именно: они распадаются в одном элементарном акте, т. е. без предварительного отщепления радикалов, на углекислоту и парафиновый углеводород. Так, уксусная кислота дает метан и CO_2

$$\begin{matrix} CH_3 \\ HO \end{matrix}\!\!>CO + h\nu \rightarrow CH_4 + CO_2,$$

пропионовая кислота дает этан и CO_2

$$\begin{matrix} CH_3CH_2 \\ HO \end{matrix}\!\!>CO + h\nu \rightarrow C_2H_6 + CO_2.$$

Более сложная картина наблюдается у масляной окислоты. Здесь, помимо реакции, идущей по той же схеме, что и у уксусной и пропионовой кислот, а именно:

$$\begin{matrix} CH_3CH_2CH_2 \\ HO \end{matrix}\!\!>CO + h\nu \rightarrow C_3H_8 + CO_2,$$

наблюдается образование этилена, вероятно, за счет реакции

$$\begin{matrix} CH_3CH_2CH_2 \\ HO \end{matrix}\!\!>CO + h\nu \rightarrow CH_2 = CH_2 + CH_3COOH.$$

Мы имеем здесь дело со случаем, совершенно аналогичным найденному Норришем при разложении альдегидов и кетонов с длинной цепью: поглощение света происходит в группе COOH, а реакция—в удаленной от этой группы части молекулы.

Другой весьма интересный факт, характерный именно для реакции, протекающей в растворе, состоит в следующем Если сравнить количество разложившихся молекул кислоты с количеством ее, найденной в виде газообразных продуктов разложения, то оказывается, что первая величина всегда значительно больше второй. Это значит, что наряду с газообразными продуктами получаются и раство-

римые. Действительно, в одном из опытов разложилось 55 миллимолей уксусной кислоты, найдено же в виде $CH_4 + CO_2$ 38 миллимолей, но, кроме того, 13 миллимолей найдено в растворе в виде муравьиной кислоты. Последнее обстоятельство — образование муравьиной кислоты — всего проще и естественнее может быть объяснено участием в реакции воды

$$CH_3COOH,\ H_2O + h\nu \rightarrow CH_3OH + HCOOH.$$

Совершенно такие же результаты были найдены и в других кислотах — пропионовой, масляной, янтарной: во всех случаях количество разложившейся кислоты оказывалось большим количества ее, отвечающего газообразным продуктам, и во всех случаях наблюдалось образование муравьиной кислоты.

5. Обратимся теперь к фотохимическим процессам на ионах. Природа этих процессов была впервые установлена на примере галоидных ионов J^-, Br^-, Cl^-. При изучении спектров абсорбции водных растворов различных галоидных солей[54] было показано, что спектры эти в области 2500 — 1800 Å определяются исключительно анионами и не зависят от природы катиона. Спектры эти сплошные, причем у иода и у брома наблюдаются два максимума, отстоящие друг от друга в единицах частоты на расстоянии $\sim 8000\ см^{-1}$ у иодидов и $3000\ см^{-1}$ у бромидов. Если найти величины энергии ($h\nu$), отвечающие этим расстояниям, то для ионов J^- получится 0,9 eV, а для Br^- 0,3 eV. Эти величины характерны для атомов иода и брома. А именно: 0,9 eV есть не что иное, как расстояние между нормальным уровнем иода ($^2P_{\frac{3}{2}}$) и первым возбужденным (метастабильным) уравнением того же атома (спектроскопический символ $^2P_{\frac{1}{2}}$). Равным образом и для брома 0,3 eV есть расстояние между теми же уровнями нейтрального атома. На этом основании Франком и Шейбе[55] была дана следующая интерпретация природы процесса, обусловливающего возникновение этих спектров. Элементарный процесс, происходящий при поглощении кванта, например, ионом иода J^-, по Франку и Шейбе, состоит в отщеплении электрона от этого иона; при этом остающийся нейтральный атом J может находиться либо в нормальном либо в возбужденном состоянии. В том и другом случае на процесс отрыва нужно затратить различную энергию, а именно: пусть величина кванта, необходимого для первого процесса, будет $h\nu_1$, тогда

$$J^- + h\nu_1 = J\left(^2P_{\frac{3}{2}}\right) + e^-;$$

величина кванта, необходимого для второго процесса, пусть будет $h\nu_2$,

$$J^- + h\nu_2 = J\left(^2P_{\frac{1}{2}}\right) + e^-.$$

Тогда разность энергий будет

$$h\nu_1 - h\nu_2 \equiv h\Delta\nu = {}^2P_{\frac{3}{2}} - {}^2P_{\frac{1}{2}}.$$

Эта величина ${}^2P_{\frac{3}{2}} - {}^2P_{\frac{1}{2}}$, как известно из анализа спектра иода, как раз равна 0,9 V, или в единицах частоты $\Delta\nu = 8000$ *см*$^{-1}$. Аналогичным образом и для атома брома разность энергий первых уровней как раз равна 0,3 V.

Так как энергетические соотношения в том и другом случае определяются тем, насколько прочно связан электрон с атомами брома и иода, то самые спектры были названы спектрами электронного сродства. Однако попытка определить из этих спектров весьма важную для атомных явлений величину электронного сродства не дала удовлетворительных результатов. Поэтому и самая интерпретация спектров в позднейшей работе Франка и Габера[56] была несколько видоизменена путем следующего уточнения. Растворенный в воде ион нельзя рассматривать изолированно. Он окружен оболочкой из молекул воды, т. е. гидратирован. Поэтому элементарный процесс, по Франку и Габеру, происходит в комплексе J^-, H_2O и состоит в отщеплении электрона от атома иода и закреплении его на водороде соседней молекулы воды. В результате получается

$$J^-,\ H_2O + h\nu \rightarrow J + H + OH^-. \qquad (1)$$

Таким образом окончательный результат элементарного фотохимического процесса должен состоять в образовании свободных атомов иода и водорода и в увеличении щелочности раствора. Следует, однако, заметить, что мы заранее можем ожидать, что квантовый выход этого процесса будет весьма мал. В самом деле, хотя процесс (1) протекает с квантовым выходом, равным единице, продукты, возникающие при этом процессе в растворе, не могут разойтись на большие расстояния, но испытывают повторные соударения (см. выше). Поэтому уже в следующий момент с большой вероятностью должна произойти реакция обмена зарядами

$$J + H \rightarrow J^- + H^+, \qquad (2)$$

восстанавливающая исходное состояние. Лишь небольшая часть возникающих атомов остается в свободном состоянии и, рекомбинируя, дает молекулы

$$2J \rightarrow J_2 \rightarrow \text{и}\ 2H \rightarrow H_2.$$

Имеющийся экспериментальный материал подтверждает эту схему. Так, по Варбургу и Румпу[57], водные растворы иодистого водорода при освещении ультрафиолетовым светом разлагаются с выделением свободного иода. Квантовый выход этой реакции весьма мал и лишь в очень концентрированных растворах (7,5 *моль/л*) достигает нормальной для разложения иодистого водорода цифры 2. Но

в этом последнем случае первичные процессы (1) и (2) осложняются вторичными

$$H + HJ \rightarrow H_2 + J$$
$$H + J^-(H_2O) \rightarrow H_2 + J + (OH)^-.$$

Фотохимические реакции растворов щелочногалоидных солей изучались Бутковым[58], который показал, что в растворах иодидов и бромидов освобождаются иод и бром, и щелочность растворов возрастает. При этом область фотохимической чувствительности растворов совпадает со спектром абсорбции соответствующих ионов. Квантовый выход во всех случаях оказался очень малым, так как обратные реакции

$$J + H \rightarrow J^- + H^+,$$
$$Br + H^+ \rightarrow Br^- + H^+$$

протекают со скоростями, близкими к скорости прямой. У хлоридов вообще не наблюдалось образования свободного хлора, очевидно, потому, что обратная реакция

$$Cl + H \rightarrow Cl^- + H^+$$

имеет вероятность, равную единице.

6. Рассмотрим теперь более сложный, но представляющий особый интерес для интерпретации фотохимических реакций в растворах случай элементарного процесса в спектре электронного сродства. Дело идет о реакции на ионах сульфита SO_3^{--}. Реакция окисления сульфита натрия кислородом является одной из наиболее интересных и детально изученных фотохимических реакций в растворах[59]. Эта реакция имеет типично цепной характер, так как количество молекул сульфита, испытывающих окисление за счет одного поглощенного кванта, составляет $5 \cdot 10^4$; на этой же реакции Бэкштремом впервые было показано тождество цепей в фотохимических и темновых процессах.

Спектр абсорбции растворов сульфита натрия был подвергнут специальному обследованию[60], причем оказалось, что при определенной кислотности раствора (pH $\geqslant$ 7) этот спектр целиком принадлежит ионам сульфита. Спектр этот интерпретируется Франком и Габером как спектр электронного сродства; элементарный процесс, происходящий при этом, (3) в соответствии со сказанным выше, может быть представлен так:

$$SO_3^{--},\ H_2O + h\nu \rightarrow SO_3^- + H + OH^-. \qquad (3)$$

Энергетические соотношения при таком процессе могут быть установлены из следующих соображений. Энергия кванта затрачивается на отрыв одного электрона от иона SO_3^{--} (очевидно, что работа, идущая на этот отрыв, равна сродству к электрону иона SO_3^-, E_{SO_3}) и на разложение молекулы воды на H и OH (энергия диссоциации D_{H_2O}). Но, кроме того, в этом процессе выделяется энергия присоединения электрона к OH (сродство к элек-

трону E_{OH}), и, наконец, возникает еще некоторая потенциальная энергия продуктов распада X. Эта потенциальная энергия обусловлена возможным отталкиванием продуктов распада, если они заряжены одноименно, а также потенциальной энергией окружающих молекул воды, которые стремятся упорядоченным образом расположиться около возникающих ионов (энергия гидротации). Так как, однако, элементарный процесс связан с электронным возбуждением, происходящим мгновенно, а перечисленные источники потенциальной энергии связаны с перемещением тяжелых ядер, которые не успевают изменить свое положение за время, в течение которого завершается электронный процесс, то соответствующая энергия фигурирует только в качестве потенциальной и не может быть использована в самом процессе. Легко видеть, что эти соображения представляют собой видоизменение и расширение рассмотренного выше принципа Франка-Кондона для случая элементарных процессов в растворах.

Энергетический баланс реакции на основании сказанного может быть представлен уравнением

$$h\nu = D_{H_2O} + (E_{SO_3^-} - E_{OH^-}) + X. \qquad (4)$$

Присутствие в этом уравнении слагаемого X, трудно поддающегося оценке, делает самый процесс непригодным для точного определения электронного сродства. Таким образом первоначальная надежда Франка, видевшего в этом процессе возможность для непосредственного определения величины энергии электронного сродства, не оправдалась. Однако с фотохимической точки зрения она будет оправдана, если окажется, что продукты, к которым ведет этот процесс, получаются на самом деле.

Рассмотрим вопрос с этой точки зрения. Первичный акт, как показывает уравнение (3), ведет к возникновению SO_3^-, H и OH^-. Однако уже в следующий момент вследствие равновесия между появляющимся ионом SO_3^- и присутствующими ионами H^+ должны получиться недиссоциированные молекулы HSO_3. Радикал HSO_3, неизвестный в свободном состоянии, Франк и Габер называют монотионовой кислотой и приписывают этому радикалу большую роль в развитии дальнейшего цепного процесса. Итак, мы можем сказать, что на каждый поглощенный квант в элементарном процессе возникают следующие продукты: один атом H, одна молекула HSO_3 и два иона OH^-. Нетрудно убедиться, однако, что окончательный квантовый выход реакции (в отсутствии кислорода) должен быть очень мал. В самом деле, за первичным процессом (1) и возникновением молекулы монотионовой кислоты следует ряд вторичных процессов, которые полностью восстанавливают исходное положение. Во-первых, между H и HSO_3, остающимися в течение долгого времени по соседству, происходит реакция обмена зарядами

$$H + HSO_3 \rightarrow H^+ + HSO_3^-. \qquad (5)$$

Эта реакция имеет характер обычных аналитических реакций передачи заряда. Она происходит практически без энергии активации и потому вероятность ее весьма велика.

Вслед за реакцией (5) возможно возникновение процесса

$$H^+ + HSO_3^- + 2OH^- \rightarrow SO_3^{--} + 2H_2O,$$

полностью восстанавливающего исходное положение.

Часть продуктов первичного фотохимического акта все же избегает обратных реакций и подвергается дальнейшим превращениям. А именно, во-первых, возможны реакции образующихся атомов и радикалов при участии молекул воды (диспропорционирование)

$$H + HOH + HSO_3 \rightarrow H_2O + H_2SO_3,$$
$$H + HOH + HSO_3 \rightarrow H_2 + H_2SO_4,$$

во-вторых, атомы H и радикалы HSO_3 могут испытывать димеризацию, давая устойчивые продукты

$$2H = H_2; \quad 2HSO_3 = H_2S_2O_6.$$

Итак, при освещении сульфита в отсутствии кислорода мы должны ожидать возникновения следующих продуктов: водорода, дитионовой кислоты $H_2S_2O_6$ и серной кислоты. Специальные опыты, поставленные для проверки этой теории, позволили найти все эти продукты и, таким образом, подтвердили теорию Франка и Габера. В присутствии кислорода получающиеся продукты подвергаются дальнейшему окислению, и возникает цепь. Механизм развития этой цепи также был указан Габером и Уонсбро-Джонсом[62] и несколько видоизменен Бэкштремом[62]. Однако, поскольку эти вопросы уже не связаны с первичными фотохимическими процессами, мы на них здесь останавливаться не будем, отсылая интересующихся к оригинальной литературе или цитированному выше обзору автора.

7. К рассмотренным выше примерам следует присоединить еще один интересный и поучительный случай фотохимических реакций на ионах органических кислот. Спектры ионов уксусной, муравьиной и янтарной кислот весьма сходны между собой. Эти спектры Фаркаш и Уонсбро-Джонс интерпретируют как спектры электронного сродства анионов. В таком случае элементарный процесс должен происходить по схеме

$$A^-, H_2O + h\nu \rightarrow A + H + OH^-,$$

где A^- — символ какого-либо аниона. Вследствие обратной реакции

$$A + H \rightarrow A^- + H^+,$$

восстанавливающей исходное положение, окончательный квантовый выход должен быть весьма мал.

Экспериментальное исследование привело к следующим результатам. Уксуснокислый ион в качестве главных продуктов фотохимического разложения дает углекислоту и метан. Квантовый выход, отнесенный к CH_4, как и в случае сульфита, весьма мал. В наи-

более благоприятном случае (pH $\cong$ 8,0) *он равен* 0,065, т. е. 93,5% случаев продукты первичного фотохимического процесса вступают в реакцию, восстанавливающую исходное положение. Образование углекислоты и метана по Фаркашу и Уонсбро-Джонсу является результатом последующей реакции иона CH_3COO^- в момент его возникновения в процессе перезарядки. Этот процесс сопровождается выделением большого количества теплоты, которая в некоторых случаях оказывается достаточной для того, чтобы могла осуществиться реакция с водой по схеме

$$CH_3COO^- \rightarrow \boxed{\begin{matrix} CH_3 \\ \\ H \end{matrix}} + \boxed{\begin{matrix} COO^- \\ \\ OH \end{matrix}}$$

То обстоятельство, что последняя реакция осуществляется не всякий раз, но лишь в небольшом числе случаев, объясняется по мнению Фаркаша и Уонсбро-Джонса быстрым рассеянием избытка энергии: вновь образующийся ион CH_3COO^- тотчас гидратируется и оказывается способным отдать свой избыток энергии нескольким связанным с ним молекулам воды.

Радикал CH_3COO, возникающий в первичном фотохимическом процессе, в незначительном числе случаев избегает перезарядки и остается существовать в течение известного промежутка времени, вступая в побочные реакции. В случае сульфита одной из таких реакций было образование дитионовой кислоты в результате димеризации монотионовой и образование серной кислоты в результате реакции с участием молекулы воды. Первой реакции в рассматриваемом случае отвечает образование янтарной кислоты

$$2CH_3COO \rightarrow COOH - CH_2 - CH_2 - COOH,$$

второй — образование перуксусной кислоты. Образование янтарной кислоты оказалось возможным обнаружить после 28-часового освещения 0,1 *n* раствора уксуснокислого натрия + 0,1 *n* раствор NaOH; образование же перкислоты обнаружено не было, очевидно, потому, что с термохимической точки зрения условия для получения ее значительно менее благоприятны, нежели в случае образования серной кислоты из HSO_3.

Явления, наблюдаемые при освещении ионов муравьиной и янтарной кислот, аналогичны рассмотренным. Единственная разница состоит в том, что в случае формиата наблюдается выделение наряду с CO_2 также и CO. Происхождение CO Фаркаш и Уонсбро-Джонс приписывают реакции

$$HCOO^-,\ H_2O \rightarrow H_2O + CO + OH^-.$$

При димеризации возникающего в первичном акте радикала HCOO, очевидно, должна получиться щавелевая кислота, что и наблюдается на самом деле: при освещении формиата в течение 4,5 час. было обнаружено 0,0068 молей щавелевой кислоты.

Подводя итоги всему сказанному до сих пор, мы видим, что элементарные фотохимические процессы на ионах могут считаться вполне установленными в тех случаях, когда спектр абсорбции иона может быть интерпретирован как спектр электронного сродства.

ЛИТЕРАТУРА

А. Монографии

Бонгефер и Гартек. Основы фотохимии, ОНТИ, 1935.
А. Н. Теренин. *Фотохимия паров солей*, ГТТИ, 1934.
В. Н. Кондратьев. Строение молекул и элементарные химические процессы, ГТТИ, 1934.
В. Н. Кондратьев. Фотохимия, ГТТИ, 1933.
В. Н. Кондратьев и Ельяшевич. Обмен энергии, ГТТИ, 1933.
Mitchell a. Zemansky, Resonance Radiation and excited Atoms. Cambridge 1934.

В. Цитированная в тексте литература

1. Обзор фотохимии кристаллов см. в статье М. В. Савостьяновой, Успехи физич. наук **11**, 451, 1931.
2. A. Einstein, Ann. d. Phys., **17**, 132, 1905; **37**, 832, 1912; J. Starck, Phys. Z., **9**, 898, 1912.
3. Ср., например, К. Бонгефер и П. Гартек. Основы фотохимии, стр. 9—18.
4. Photochemical Processes. Trans. Farad. Soc., **21**, 1925; см. также немецкий перевод Z. physikal. Chem., **120**, 1926.
5. O. Stern u. M. Volmer, Physik. Z., **20**, 186, 1919.
6. I. M. Frank, Acta Physicochimica URSS, **1**, 833, 1935.
7. R. Wood a. Gaviola, Phil. Mag., **6**, 271. 1928.
8. Childs u. Mecke, Z. Physik, **68**, 344, 1931.
9. Kautsky, de Bruijn, R. Neuwirth, Ber., **66**, 1588. 1932.
10. Beutler u. Josephy, Z. Physik, **53**, 747, 1929.
11. Ср. например, W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren, II. Teil.
12. H. Kallmann u. F. London, Z. physik. Chem., B **2**, 207, 1929.
13. A. Terenin, Z. physik, **37**, 120, 1926.
14. J. Franck, Trans. Farad. Soc., **21**, 3, 1925.
15. См. например, Weizel, Bandenspektren.
16. R. Mecke, Ann. d. Phys., **71**, 104, 1923.
17. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, II. Ergänzungsband.
18. Dymond, Z. Physik, **34**, 553, 1925.
19. Bonhoeffer u. Farkas, Z. Physikal. Chem., **132**, 255, 1928.
20. Senftleben, Ann. d. Phys. (5) **2**, 847, 1929.
21. Turner, Phys. Rev., **27**, 396, 1826.
22. Bonhoeffer u. Steiner, Z. physik. Chem., **122**, 287, 1926.
23. F. London, Z. Physik.
24. V. Henri, Structure des Molecules, Paris Hermann, 1926.
25. M. Born u. J. Franck, Z. Physik **31**, 411, 1925.
26. L. De Broglie, Einführung in die Quantenmechanik, Lpz. 1929.
27. V. Henri, Leipziger Vorträge, 1931.
28. L. Turner, Phys. Rev., **41**, 627, 1932.
29. R. de L. Kronig, Z. Physik. **50**, 347, 1928.
30. I. H. VanVleck, Phys. Rev., 1930.
31. Kondratjew u. Polak, Sow. Phys., **4**, 770. 1933.

32. Ср., например, H. Leu, Lichtabsorption und chemische Konstitution (Handb. d. Physik von Geiger u. Scheel, B. XXI).
33. K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt.
34. A. N. Terenin, Acta Physicochimica URSS, 3. 181, 1935.
35. A. Terenin a. H. Heumin, Nature, 134, 255, 1934.
36. J. Franck, H. Sponer u. E. Teller, Z. physik. Chem., B. 18, 88, 1932.
37. R. G. N. Norrish, Acta physicochimica URSS, 3, 171, 1935.
38. Norrish. Crone a. Saltmotsh, J. Chem. Soc. (Lond.) 1934, 1456.
39. Norrisch, J. Chem. Soc. (Lond.) 1927, 761; 1929, 1158; 1604, 1611.
40. Ср. Бонгефер и Гартек, Основы фотохимии, стр. 160, так же указана литература.
41. Kirkbride a. Norrisch, Trans. Farad. Soc., 27, 404, 1931.
42. V. Henri, Leipziger Vorträge, 1931, 132.
43. V. Henri, l. c. p. 134.
44. F. London, Sommerfeld Festschrift,
45. V. Henri, Photochimie, p. 90.
46. Leu u. Arends, Z. physik. Chem., B. 4. 234, 1929.
47. E. Gorin a. H. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 56, 2042, 1935.
48. L. Farkas u. O. H. Wansbrough-Jones, Z. physik. Chem., B. 18, 124, 1932.
49. N. Prileshajewa, Acta physicochimica URSS, 3, 195, 1935.
50. Bernal and Fowler, J. chem. Phys.
51. Я. К. Сыркин, Журнал физич. химии
Acta physicochimica URSS
52. H. Leu, Handb, d. Physik
53. Berthoud et Bellenot, J. d. Chim. phys., 21, 308, 1934; см. анализ этой реакции в статье Э. Шпольского, Журнал физической химии, 2, 468, 1931.
54. Allmand, Cunliffe a. Madison, J. chem. Soc. (Lond.) 127, 822, 1925.
55. G. Scheibe, Z. Elektrochem., 34, 497, 1928; Z. physik. Chem. B. 5, 355, 1929, Fromherz u. Menschik, Z. physik. Chem. 7, 439, 1930. J. Franck u G. Scheibe, Z. physik. Chem. Haber-Band, 22, 1928.
56. J. Franck u. F. Haber, Sitz. Ber. Preuss. Akad. Wissensch. Phys.-Math. Klasse, 1931, XIII.
57. E. Warburg u. Rump, Z. Physik, 47, 305, 1928.
58. K. Butkow, Z. Physik, 62, 71, 1930.
59. Э. Шпольский, Журнал физической химии, 2, 468, 1931.
60. Albu u. Goldfinger, Z. physik. Chem. (B) 16, 338, 1932; там же ссылки на более старые работы.
61. Э. Шпольский, Журнал физич. химии, 6, вып. 2—3, 1935.
62. H. L. Bäckström, Z. Physik. Chem. (B) 25, 122, 1934.
63. H. Leu u. B. Arends, Z. physik. Chem. (B), 17, 177, 1932.