1948 г. Ноябрь Т. XXXVI, вып. 3

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

РАСЩЕПЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА*)

А. Н. Теренин

1. За последние десятилетия всё усиливается взаимное проникновение физики и химии и выявляется общность целей этих двух основных наук о строении и превращениях материи. Такое стремление к сближению ярко засвидетельствовано тем фактом, что химический закон Менделеева о периодических свойствах элементов водружён, как общее знамя, именно в настоящем месте — в физической аудитории Университета и помещён здесь рядом с законами Ньютона и Фарадея.

Моё сообщение посвящено вопросу, разработка которого физиками была начата около 25 лет назад. Вопрос этот заключается в следующем: каким путём энергия кванта света $h\nu$, будучи поглощена молекулой AB, приводит к разрыву валентной связи A — B и распаду молекулы на свободные атомы или радикалы A и B? Схематически эта простейшая фотохимическая реакция может быть записана следующим образом:

$$h\nu + \mathrm{A} - \mathrm{B} \longrightarrow \overleftarrow{\mathrm{A}\cdot} + \overrightarrow{\cdot\mathrm{B}}, \qquad (1)$$

где точки обозначают оставшиеся валентные электроны, участвовавшие ранее в связи, а стрелки над буквами указывают на возможность разлетания частиц с избытком кинетической энергии.

Зарубежные учёные во главе с Джемсом Франком в разрешении этого вопроса пошли по пути теоретической интерпретации уже известных спектров поглощения двухатомных молекул. А именно, бесструктурная сплошная часть, которая наблюдается в спектрах поглощения многих молекул даже в состоянии разрежённого газа, и была приписана изображённому выше процессу (1). В качестве обоснования этого утверждения было выдвинуто то соображение, что сплошной непрерывный вид спектра поглощения свидетельствует о том, что молекула может воспринимать энергию любой величины, начиная с некоторой границы. Такой способностью непрерывного

*) Содержание речи автора, произнесённой на Втором чтении имени Д. И. Менделеева 21 февраля 1947 года в Ленинградском университете на объединённом заседании Ленинградского отделения Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева и Учёного совета университета.

изменения внутренней энергии молекула, особенно простая двухатомная, принципиально не обладает. Согласно квантовой теории, утверждающей дискретность энергетических состояний или уровней, энергия молекул может принимать лишь ряд вполне определённых дискретных значений. Следовательно, заключали эти учёные, энергия квантов света любой величины, поглощаемых в сплошной части спектра, должна приводить к нарушению целостности молекул, к разрыву валентной связи между частями молекулы. Тогда, действительно, любой избыток энергии над работой разрыва связи может быть поглощён молекулой, так как он преобразуется в энергию поступательного движения разлетающихся частей $\overleftarrow{A}$ и $\overrightarrow{B}$; кинетическая же энергия не подвержена тем квантовым ограничениям, которые накладываются на энергетические состояния ненарушенной молекулы.

Разработка указанной выше проблемы была начата нами в Оптическом институте, в здании Ленинградского университета, почти одновременно с зарубежными учёными. Однако, в отличие от них, мы пошли самостоятельным путём непосредственного экспериментального обнаружения продуктов распада в самом акте фотохимической диссоциации или, так сказать, in statu nascendi. Этой теме и посвящается моё сообщение, которое не будет придерживаться хронологической последовательности развития наших исследований.

2. Из простейших двухатомных газов кислород наиболее доступен радиационному воздействию, так как обнаруживает сильнейшее поглощение света в области коротких ультрафиолетовых длин волн. Это поглощение делает воздух непрозрачным для ультрафиолетовых лучей, более коротких, чем 1850 Å.

Подсчёты энергии, требующейся для разрыва связи между двумя атомами в молекуле кислорода, и анализ структуры спектра поглощения кислорода приводят к выводу, что непрозрачность кислорода воздуха обусловлена тем, что, начиная с длины волны 1750 Å, падающий свет расщепляет молекулы O_2 на атомы, согласно процессу:

$$h\nu + \cdot O_2 \cdot \longrightarrow \underset{^3P}{\overleftarrow{\cdot O \cdot}} + \underset{^1D}{\overrightarrow{\ddot{O}.}} \qquad (2)$$

Раздельно написанные точки обозначают, что электроны не спарены. Действительно, молекула кислорода парамагнитна, так как имеет два неспаренных электрона, а атом кислорода в нормальном состоянии обладает двумя свободными валентностями. Пара точек над вторым атомом кислорода обозначает, что в нём валентные электроны спарены. Внизу даны спектральные символы электронных состояний атомов.

Своеобразие действия света по сравнению с другими агентами состоит в том, что молекула кислорода расщепляется им не на два

обычных атома $O + \ddot{O}$, но один из атомов ($\ddot{O}$) получается на более высоком энергетическом уровне и несёт запас энергии в 46 *ккал*. Оба атома кислорода являются реакционно-способными, хотя в валентном отношении второй атом должен был бы обладать меньшей способностью к реакции ввиду спаренности валентных электронов, не имеющей места у первого (нормального) атома кислорода.

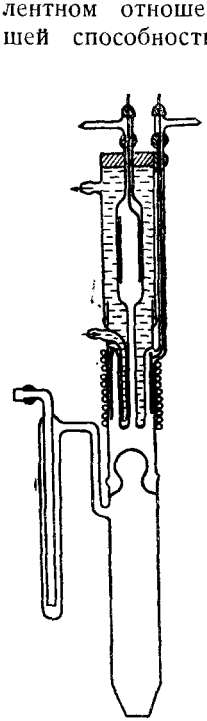

Рис. 1. Кварцевый реакционный сосуд с водородной разрядной трубкой.

Фотопроцесс (2) представляет тот практический интерес, что он разыгрывается в верхних слоях атмосферы под действием короткого ультрафиолетового излучения Солнца. Тем самым происходит поглощение этой радиации, не достигающей более низких слоёв. Образующиеся атомы кислорода, присоединяясь к молекулам кислорода, приводят к появлению в верхних частях атмосферы слоя озона, который служит защитным экраном, не пропускающим до поверхности Земли и более длинные ультрафиолетовые волны, являющиеся также губительными для организмов. Отсюда ясна важность этой простейшей фотохимической реакции для сохранения жизни на Земле.

В наших исследованиях мы поставили себе целью непосредственно обнаружить свободные атомы кислорода по их реакции с другими газами, как, например, H_2 и CO, в условиях малых давлений (порядка 0,01 *мм* рт. столба). При таких давлениях длина свободного пробега атома кислорода настолько велика, что трактовка реакций сильно упрощается. На рис. 1 изображён использованный прибор. Разрядная трубка, наполненная водородом, служила источником короткого ультрафиолетового излучения, расщеплявшего кислород. Это излучение, через тончайший пузырь (стенка толщиной 10 μ) из кварца, прозрачный до длины волны 1500 Å, попадало в нижнюю часть прибора, заполненную кислородом[1].

Давление кислорода, составлявшее несколько сотых миллиметра ртутного столба, измерялось соответствующим чувствительным манометром.

Если сосуд тщательно освобождён от загрязнений органического происхождения, давление кислорода при освещении его короткой ультрафиолетовой радиацией испытывает лишь незначительное изменение, так как образующиеся атомы кислорода быстро рекомбинируют в молекулы на кварцевых стенках, вследствие чего стационарная концентрация свободных атомов в сосуде весьма мала. Однако, если

в сосуд ввести вещества, не реагирующие с молекулярным кислородом, но способные связывать атомы кислорода, например нанести на боковые стенки слой распылённого серебра, то при освещении происходит непрерывное потребление кислорода, обнаруживаемое по падению давления. Весь сосуд погружён в жидкий воздух, так как низкая температура способствует фиксации летучих продуктов на стенках, не позволяя им распространяться в зону освещения и испытывать вторичные фотохимические реакции, которые сильно запутали бы интерпретацию опытов.

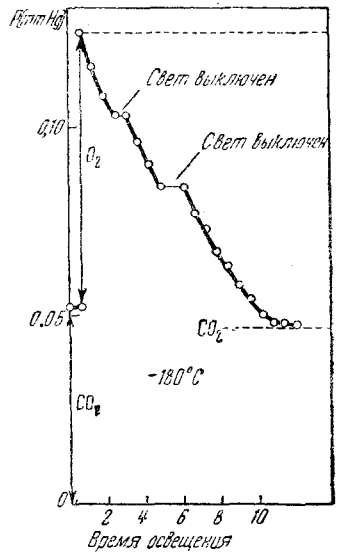

Рис. 2. Окисление адсорбированных на кварце молекул CO атомарным кислородом при температуре жидкого воздуха (вертикальными стрелками обозначены начальные значения давления O_2 и CO, последняя окисляется до CO_2).

Аналогичное падение давления имеет место, если на стенках сосуда присутствуют адсорбированные молекулы CO (рис. 2). Если к кислороду примешать водород при таком же низком давлении, то также имеет место падение давления до исчерпания запаса молекулярного водорода (рис. 3). Подробное кинетическое исследование, проведённое на этой установке моими сотрудниками Г. Г. Неуйминым, Б. В. Поповым и М. М. Павлюченко, на разборе которого здесь останавливаться нет возможности, привело к некоторой, достаточно чёткой картине тех отдельных этапов, через которые развивается реакция атомов кислорода. В частности, из анализа данных можно придти к выводу, что богатый энергией атом кислорода $\ddot{O}$ более легко вступает в реакцию с молекулой H_2, чем нормальный атом. Однако это заключение, основанное на измерении скорости изменения давления, т. е. на обычной методике изучения кинетики газовых реакций, нельзя признать убедительным, как и большинство заключений, базирующихся только на анализе формул кинетических закономерностей.

Применение для расщепления молекулы более коротких длин волн, т. е. квантов большей величины, превышающей пороговое значение $h\nu_0$ (потребное только для разрыва валентной связи), позволяет в некоторых пределах варьировать кинетическую энергию, с которой разлетаются осколки молекулы, т. е. атомы кислорода в результате реакции (2). Однако ограниченность области прозрачности кварца не позволила в данном цикле исследований изменять

кинетическую энергию разлетающихся атомов в достаточно большом диапазоне значений, как это смогло быть сделано в описываемых ниже исследованиях.

В дополнение к манометрическому методу изучения реакций свободных атомов, который обладает тем недостатком, что является суммарным, регистрирующим только общий результат реакции, мы использовали в случае других объектов специфические вещества, являющиеся избирательными индикаторами на свободные атомы или на органические радикалы, появляющиеся в зоне освещения. Такими индикаторами служат: 1) окислы металлов, меняющие или приобретающие окраску при действии свободных атомов, как, например, трёхокись молибдена, синеющая под действием атомарного водорода[2], 2) тонкие слои металлов, исчезающие в результате реакции со свободными алифатическими радикалами[3], и, наконец, 3) разработанный нами метод люминесцентных веществ, испытывающих тушение люминесценции под действием определённых атомов и радикалов[4].

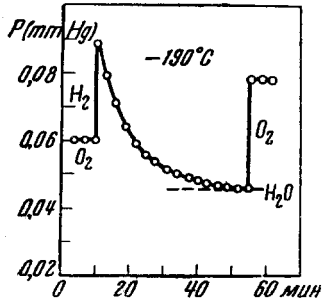

Рис. 3. Окисление водорода атомарным кислородом.

3. Все указанные выше методы являются, в сущности, «слепыми» методами в том смысле, что они позволяют лишь косвенно судить об образовании свободных атомов и радикалов в зоне освещения. Поэтому большое значение приобрело расщепление молекул на светящиеся частицы, обнаруженное нами в Оптическом институте примерно 22 года назад[5].

В этом явлении разлетающиеся части распадающейся молекулы непосредственно наблюдаются не только in statu nascendi, но, что важнее, in statu luminescendi, т. е. делаются видимыми по характерному испускаемому ими свечению.

Сущность явления состоит в следующем фотопроцессе, который схематически изобразится так:

$$h\nu^* + A - B \longrightarrow \overleftarrow{A}^{*} + \cdot\overrightarrow{B} \qquad (3)$$
$$A^{*} \longrightarrow A\cdot + h\nu_A,$$

причём

$$h\nu^* - h\nu_A \geqslant D,$$

где D — энергия диссоциации молекулы AB. Иными словами, под действием кванта света $h\nu^*$ достаточно большой величины молекула AB распадается на две разлетающиеся частицы (атомы или радикалы), из которых одна (A^*) содержит избыток энергии, обозначенный звёздочкой, который затем высвечивается в виде фотона $h\nu_A$, характерного для спектра такой частицы.

Для наблюдения этого явления необходимо действовать короткой ультрафиолетовой радиацией искрового разряда (длины волн короче 2500 Å). В результате, выделяющиеся при распаде атомы или радикалы становятся «мечеными» в том смысле, что допускают непосредственное прослеживание не только их появления, но также дальнейшей их судьбы.

Расщепление молекул на светящиеся частицы положило начало «эмиссионной» фотохимии и дало новый метод изучения фотокинетики реакций в газах. Первоначальными объектами изучения были галоидные соли в парообразном состоянии. Были обследованы летучие соли металлов всех групп периодической системы: галогениды Na, Ag, Tl, Hg, Sb и др. Этот этап нашей работы подробно изложен в брошюре «Фотохимия паров солей», вышедшей в 1934 году [5].

В качестве иллюстрации избирательности действия света при фотораспаде приведу результат, полученный для паров AgJ. Атом серебра отщепляется от молекулы AgJ, согласно схеме (3), в энергетически высоком состоянии Ag^* и испускает спектр, характерный для атома серебра:

$$h\nu^* + AgJ \longrightarrow Ag^* + J,$$
$$Ag^* \longrightarrow Ag + h\nu_{Ag}. \qquad (4)$$

Атом Ag^* может находиться на любом из двух возбуждённых уровней энергии и, соответственно, испускать две спектральные линии 3281 и 3383 Å (составляющие дублета), кванты которых отличаются друг от друга на интервал величиной 0,1 *э. в.*, т. е. всего на 2 *кгкал*. Оказывается, что при расщеплении молекулы AgJ атом серебра можно выделить по произволу в том или ином из этих двух состояний, в зависимости от применяемой длины волны ультрафиолетового света.

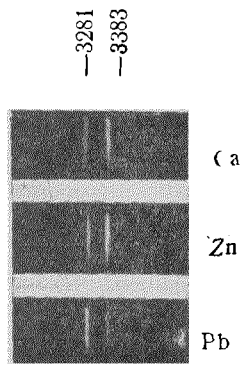

Рис. 4. Спектр испускания атомов Ag, возникающих при фотораспаде паров AgJ.

На фотографиях рис. 4 видно, что при освещении светом искры Ca светятся атомы серебра преимущественно в нижнем из двух возбуждённых состояний, что сказывается в появлении испускания одной спектральной линии 3383 Å, связанной с этим уровнем. Под действием света более коротких длин волн, содержащегося в излучении искры Pb, испускается преимущественно вторая линия атома серебра, 3281 Å, принадлежащая атому серебра на более высоком из двух уровней. Когда же действует свет искры Zn, то происходит расщепление молекулы AgJ на тот и другой возбуждённые атомы Ag^* [6].

Приведённая фотография свидетельствует о весьма тонкой избирательности действия, доступной только оптическому способу воз-

действия на молекулы. В электрическом разряде или при термическом возбуждении мы получили бы одновременно атомы Ag* и в том и в другом состоянии.

Для демонстрации светящегося фотораспада наиболее удобным объектом служат летучие соли ртути, как, например сулема $HgCl_2$, пары которой в вакууме создаются незначительным нагревом (до 60—70°). Под действием короткого ультрафиолетового излучения искры, про-

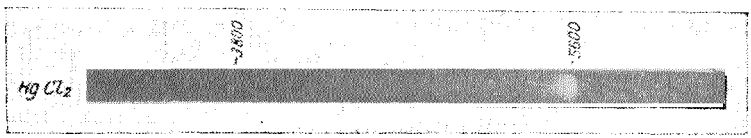

Рис. 5. Спектр испускания радикала HgCl, возникающий при фотораспаде паров $HgCl_2$.

низывающего кварцевый сосуд в виде тонкого пучка, путь этого пучка в парах сулемы становится видимым по яркому зелёному свечению. При спектральном разложении этого свечения получается спектр не атома ртути, а двухатомной молекулы или радикала HgCl (рис. 5).

Аналогичное и по цвету и по спектральному составу свечение наблюдается, если действовать ультрафиолетовым светом на пары ртутно-органического соединения H_3C-Hg-Cl [7] *).

Тождество спектров испускания в этих двух случаях приводит к следующей трактовке процесса фотодиссоциации:

$$h\nu^* + RHgHal \longrightarrow R + Hg\,Hal^*,$$
$$Hg\,Hal^* \longrightarrow Hg\,Hal + h\nu_{Hg\,Hal}, \qquad (5)$$

где Hg Hal* есть возбуждённый в процессе распада светящийся радикал, а $h\nu_{Hg\,Hal}$ — квант испускаемого им спектра.

Зная подводимую энергию $h\nu^*$, воспринимаемую молекулой AB, с одной стороны, а с другой — энергию кванта $h\nu_A$, излученного атомом или радикалом A, мы из разности этих двух величин получаем непосредственную оценку той энергии, которая была затрачена на разрыв валентной связи в молекуле, согласно схеме реакции (3). Такая чисто оптическая оценка прочности связи не даёт точного значения теплоты диссоциации, а лишь верхний её предел. Оказывается, что для разрыва молекулы действием света недостаточно подвести квант, точно соответствующий прочности связи, которая может быть определена из термохимических данных, но всегда необходимо

*) На самом деле опыт был проведён с соединением H_3CHgJ.

сообщить молекуле некоторый, иногда даже значительный, избыток энергии, т. е. подействовать квантом большей величины. Разумеется, что для получения светящегося продукта величина действующего кванта $h\nu^*$ должна быть увеличена по сравнению с квантом $h\nu$ схемы (1) на значение энергии испускаемого кванта, т. е. на величину энергии возбуждения частицы А.

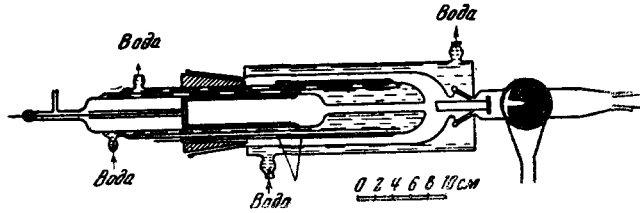

Рис. 6. Мощная водородная разрядная трубка для фотодиссоциации молекул в вакуумной ультрафиолетовой области; в рисунок вмонтирована фотография свечения, наблюдаемого на пути пучка.

Галоидные соли металлов и металло-органические соединения могут распадаться с выделением светящегося радикала под действием доступной ультрафиолетовой радиации искрового разряда между металлическими электродами. Для осуществления светящегося фотораспада прочно построенных молекул обычных соединений требуется ещё более короткая ультрафиолетовая радиация, сильно поглощаемая, как мы упоминали выше, кислородом воздуха.

Продвижение в область столь далёкого ультрафиолетового излучения было осуществлено мною в работе с Г. Г. Неуйминым [8].

Была сконструирована своеобразная «фотонная пушка», излучавшая крупнокалиберные фотоны, каждый из которых был эквивалентен энергии порядка 150—200 *кгкал*. На рис. 6 показана схематически водородная разрядная трубка мощностью в 10 *квт*, служившая источником света. Радиация проходила через тонкое флуоритовое окошко и вступала непосредственно в пространство, заполненное парами исследуемого соединения. В схему рисунка вмонтирована фотография наблюдаемого свечения на пути короткой ультрафиолетовой радиации. Свечение это, как показало спектральное исследование, принадлежит свободным радикалам OH, NH, CN и др., вылетающим из расщепляемых молекул воды, спиртов, органических кислот, аммиака и других газообразных соединений. Таблица, содержащая основные полученные в этом исследовании данные, приводится ниже.

Структура спектра радикалов, выделяющихся при распаде молекул, показывает, что эти двухатомные частицы обладают аномально высокой вибрационной и вращательной энергиями, т. е. что они являются аномально «горячими». Таким образом, часть энергии кванта, поглощённого исходным соединением, трансформируется при распаде не только в энергию возбуждения светящегося радикала, но переходит

Фотораспад	Требующаяся энергия распада $D+E$ в *кгкал* на *моль* *)	Пороговая длина волны действующей радиации в Å
$J_2 \rightarrow J + J^*$	35 + 159 = 194	1470
$H_2O \rightarrow H + OH^*$	115 + 92 = 207	1370
$CH_3OH \rightarrow CH_3 + OH^*$	90 + 92 = 182	1560
$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5 + OH^*$	90 + 92 = 182	1560
$HCOOH \rightarrow HCO + OH^*$	90 + 92 = 182	1560
$CH_3COOH \rightarrow CH_3CO + OH^*$	90 + 92 = 182	1560
$CH_3CN \rightarrow CH_3 + CN^*$	105 + 73 = 178	1580
$NH_3 \rightarrow H + NH_2^*$	117 + 56 = 173	1640
$N_2H_4 \rightarrow NH_2 + NH_2^*$	122 + 56 = 178	1580

также в колебания его атомов и вращение двухатомного радикала как целого. «Температура» такой аномально «горячей» частицы, получающейся в результате распада исходного соединения, составляет несколько тысяч градусов, хотя фотохимическая реакция проводится при комнатной температуре.

Условно этот процесс может быть записан следующей схемой:

$$h\nu + ROH \rightarrow R + \overset{\odot}{\underset{\sim}{OH^*}},$$

где значки $\sim$ и $\odot$ обозначают избыток вибрационной и вращательной энергии в отщепляемой частице.

Метод светящегося фотораспада даёт, следовательно, возможность проследить динамику процессов преобразования поглощённой световой энергии внутри молекулы.

4. Помимо указанного выше применения метода, он даёт также в руки исследователю возможность изучать кинетику элементарных между-молекулярных реакций, путём прослеживания дальнейшей судьбы выделившейся при фотораспаде частицы. Прибавляя к парам, испытывающим фотодиссоциацию, посторонний газ, мы наблюдаем тушение свечения с возрастанием давления примешиваемого газа, причём величина тушения зависит как от природы светящейся частицы, так и от природы прибавленного газа.

Тушение свечения вызывается тем, что возбуждённая частица, вылетевшая из исходной молекулы при фотораспаде, испытывает столкновения с молекулами прибавленного газа. Частота этих столк-

*) D есть энергия диссоциации соответствующей валентной связи, а E — энергия возбуждения светящегося радикала.

новений возрастает с увеличением давления газа. Если возбуждённая частица, получившаяся при фотораспаде, успевает испустить свет в интервале между двумя последовательными соударениями с молекулами газа, то ослабление свечения не будет иметь места. Однако с увеличением давления столкновения учащаются, и возбуждённая частица испытывает соударение до того, как она способна излучить свет.

В зависимости от партнёра, столкновение либо сопровождается дезактивацией частицы, т. е. утратой ею энергии возбуждения, либо нет.

В первом случае энергия возбуждения частицы распределяется между различными видами вибраций, если сталкивающиеся частицы представляют собой молекулы, а также переходит в поступательную энергию частиц. Другими словами, при тушении происходит превращение запаса энергии возбуждения частицы в тепловую энергию. Однако, если прибавленный газ обладает способностью вступать в реакцию с выделившейся при фотораспаде частицей, то тушение свечения следует, несомненно, приписать тому обстоятельству, что светящаяся частица исчезает в результате химической реакции с молекулой прибавленного газа. Такова природа тушения свечения атома натрия, вылетающего из молекулы NaJ в среде газообразного иода[9]. Реакция может быть представлена следующей схемой:

$$\left.\begin{aligned} h\nu + \mathrm{NaJ} &\rightarrow \mathrm{J} + \overrightarrow{\mathrm{Na}}^{*}, \\ \overrightarrow{\mathrm{Na}}^{*} + \mathrm{J}_2 &\rightarrow \mathrm{NaJ} + \mathrm{J}. \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Особо ценным в нашем методе является то обстоятельство, что производя фотораспад молекулы NaJ различными ультрафиолетовыми длинами волн, мы сообщаем атому Na* различную кинетическую энергию, условно обозначенную в (6) короткой стрелкой над атомом Na*. Следовательно, измеряя тушение при изменении длины волны диссоциирующей радиации, мы получаем возможность измерять изменение «выхода» указанной выше реакции в зависимости от поступательной энергии только одного партнёра химического взаимодействия, а именно атома натрия. Другими словами, мы располагаем в этом методе возможностью управлять, и притом весьма тонко, только одним фактором, имеющим значение для активации химического превращения. Такое избирательное управление механизмом химической реакции невозможно при обычном способе проведения реакции путём нагревания реагирующей смеси, так как при таком способе подведения энергии активируются одновременно и хаотически все степени свободы внутримолекулярного и междумолекулярного движения.

Систематическое проведение такого направления исследований показало, для изученных нами систем, что возрастающий избыток кинетической энергии атома способствует его реакции, когда для перегруппировки валентных связей требуется преодолеть некоторый

энергетический барьер. Это наблюдалось в случае тушения свечения Tl* (из TlJ) прибавлением CO_2 (см. рис. 7). С другой стороны, независимость выхода реакции от скорости поступательного движения атома была установлена для тех случаев, когда заведомо между

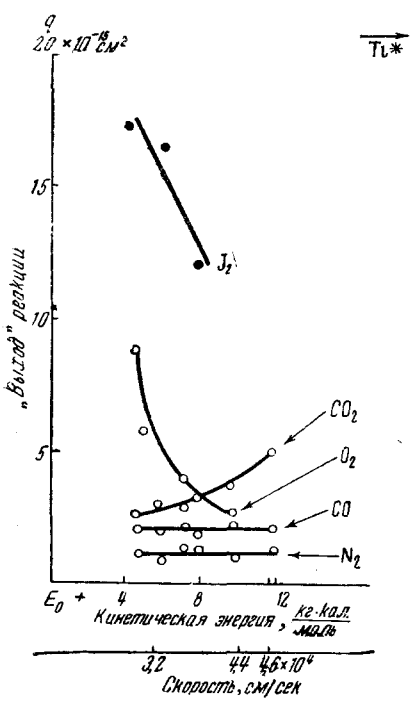

Рис. 7. Изменение выхода реакции тушения светящегося атома Tl* посторонними газами, в зависимости от его кинетической энергии или скорости (E_0 — кинетическая энергия, сообщаемая атому при поглощении порогового значения диссоциирующих квантов).

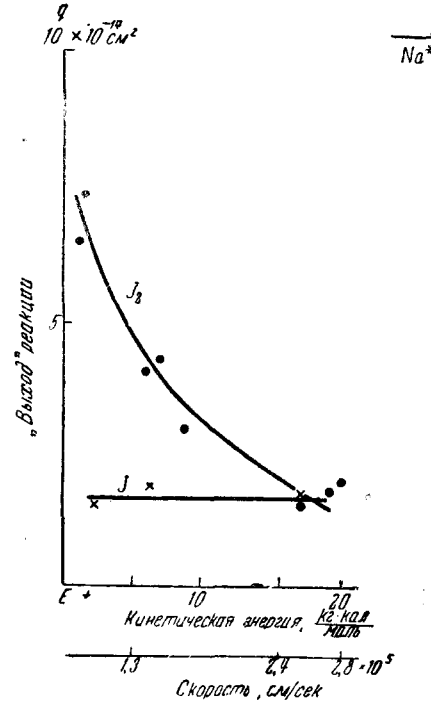

Рис. 8. Изменение выхода реакции тушения светящегося атома Na молекулами и атомами иода, в зависимости от его кинетической энергии.

сталкивающимися частицами нет химической реакции и тушение свечения атома должно быть приписано физическому процессу отвода и рассеяния энергии возбуждения инертным партнёром столкновения. Такой случай имел место для $Na^* + J$ и $Tl^* + N_2$ (или CO) (рис. 7 и 8).

Однако для тех реакций, которые не требуют дополнительной термической энергии активации, как, например, в случае упомянутой выше реакции атома натрия с молекулой иода, нами обнаружено, что выход реакции быстро падает при увеличении кинетической

энергии и скорости поступательного движения атома натрия, получающейся в результате фотораспада NaJ (рис. 8); то же имеет место для реакций $Tl^* + J_2$ и $Tl^* + O_2$ (рис. 7).

Установленное нами спадание выхода реакции с возрастанием скорости поступательного движения одного из партнёров имеет большое принципиальное значение. Этот факт показывает, что для осуществления перегруппировки атомов при химической реакции необходимо соблюдение некоторых оптимальных условий сближения, а также длительности взаимодействия. Если в результате увеличения энергии поступательного движения сближение реагирующих частиц становится чрезмерным и время пребывания на оптимальном расстоянии делается исключительно малым, то, как показывают наши опыты, выход реакции падает, т. е. реакция имеет меньшую вероятность. Эти результаты были получены в цикле исследований при деятельном участии Н. А. Прилежаевой [10].

Не менее интересные результаты были получены тем же методом светящегося фотораспада в том случае, когда выделяется двухатомный радикал, обладающий избытком вибрационной энергии, т. е. энергии колебания составляющих атомов. Изменения, наступающие в спектре радикала при добавлении постороннего газа, дают наглядное представление о роли избытка вибрационной энергии в химическом взаимодействии. С этой целью нами были испробованы светящиеся радикалы $HgHal^*$, получавшиеся при фотораспаде галогенидов ртути в газообразном состоянии. Фотодиссоциация паров галогенидов производилась в присутствии кислорода или газообразного аммиака. Работой С. П. Тибилова, исследовавшего этот объект, было установлено, что радикалы, обладающие избытком вибрационной энергии, полученным при фотодиссоциации, более способны к реакции, чем те радикалы, которые таким избытком не обладают [11]. Одновременно было показано, что наличие большей или меньшей электронной энергии возбуждения у радикала совсем не является решающим для протекания реакции. Действительно, радикал HgJ^* можно получить не только в самом низком возможном для него состоянии возбуждения, но и на более высоком уровне, превосходящем предыдущий на величину энергии в 23 *ккал*; тем не менее, переведённые на такой высокий уровень радикалы оказались значительно менее способными к реакции, чем радикалы, находящиеся на более низком возбуждённом уровне. Отсюда следует, что одно лишь наличие избытка электронной энергии возбуждения не является определяющим фактором в изученных нами реакциях, и что наши выводы применимы и к тем условиям, когда радикалы получаются термическим путём в зоне обычной реакции и не обладают энергией возбуждения.

Проведённое нами исследование дало в итоге возможность разделить и изучить отдельно роль, с одной стороны, поступательной энергии, а с другой — вибрационной энергии при активации химической реакции.

5. Когда мы говорили выше о возможности прослеживания с помощью нашего метода деталей внутримолекулярной динамики, мы имели в виду простейшие двухатомные молекулы, подвергавшиеся расщеплению действием света. Расширение наших исследований на многоатомные молекулы, которое было частично затронуто в предыдущем разделе, привело нас к новому принципиально важному явлению, которое можно назвать внутренней компенсацией дефицита энергии. Свет, поглощаемый молекулой, действует как своего рода спусковой механизм, освобождающий запасы внутренней энергии. В результате малые кванты световой энергии могут произвести значительно бо́льшие действия, чем это следует ожидать из их величины.

Подобные эффекты компенсации недостатка энергии за счёт внутренних ресурсов возможны, например, тогда, когда разрыв одной валентной связи в молекуле под действием света побуждает многовалентный атом, участвующий в этой связи, перейти на низшую ступень валентности. Переход с высшей валентности на низшую, сопровождающийся спариванием валентных электронов, освобождает значительные порции энергии, которые могут быть использованы при внутримолекулярном процессе. Так, например, переход атома углерода из четырёхвалентного состояния ^{IV}C в двувалентное ^{II}C освобождает около 80 *кгкал*, а при переходе $^{IV}Sn \rightarrow {}^{II}Sn$ выделяется 30 *кгкал*. Нами были проведены опыты с галогенидами последнего металла в газообразном состоянии. Было обнаружено, что под действием ультрафиолетового света пары SnJ_4 дают свечение, принадлежащее молекулам J_2[12]. Подробный экспериментальный анализ происхождения этого свечения показал, что мы имеем здесь дело с фотораспадом молекулы SnJ_4, но что в светящемся состоянии выделяется на этот раз не атом, а целая молекула J_2^*, согласно следующей схеме реакции:

$$h\nu + SnJ_4 \rightarrow SnJ_2 + J_2^*. \qquad (7)$$

Этот тип фотораспада имел место только в том случае, когда разрежённые пары иодида олова дополнительно прогревались до более высокой температуры. Из величины температурного коэффициента свечения было установлено, что изображённый выше процесс требовал дополнительной термической энергии активации около 10 *кгкал*. Сам по себе факт выделения готовой молекулы при фотораспаде был не нов, так как уже ранее предполагалась возможность распада ацетона на $H_3C - CH_3$ и CO, на основании заключений косвенного характера. В нашем опыте такой распад демонстрировался непосредственно прямым экспериментом. Однако наш опыт доказывал не только возможность перегруппировки валентных связей в сложной молекуле под действием света. Из величины прочностей валентных связей Sn — J и J — J следовало, что энергия кванта, вызывающего этот процесс, была явно недостаточна. Дефицит составляет примерно

23 *кгкал* и мог быть покрыт только за счёт внутреннего запаса электронной энергии молекулы. Единственным источником внутренней энергии мог быть только переход центрального атома олова в процессе фотораспада из четырёхвалентного в двувалентное состояние, а, следовательно, схема (7) должна быть заменена следующей более точной интерпретацией наблюдаемой фотореакции:

$$h\nu + {}^{IV}SnJ_4 \rightarrow \left(\begin{matrix} J \\ J \end{matrix} \!\!> Sn <\!\!\begin{matrix} J \\ J \end{matrix} \right)^* \rightarrow {}^{II}SnJ_2 + J_2^*. \qquad (8)$$

6. Описанный в разделе третьем фотораспад ионной молекулы Na^+J^- на нейтральные атомы свидетельствует о том, что при фотораспаде произошло перераспределение электронного заряда и внутримолекулярный перенос электрона от аниона J^- к катиону Na^+. Обратный процесс разрыва гомополярной валентной связи с образованием ионов был обнаружен нами при фотораспаде иодидов Tl, Ag и др., представляющих собой в газообразном состоянии молекулы с ковалентной связью[13]. Под действием света, наряду со светящимся фотораспадом, описанным в разделе 3, имела место с большим выходом следующая фотореакция:

$$h\nu + TlJ \rightarrow Tl^+ + J^-. \qquad (9)$$

Выделяющиеся при этом ионы Tl^+ и J^- обнаруживались не только по появлению фотопроводимости в освещаемых парах, но регистрировались масс-спектрографом. Явление было наблюдено на галогенидах таллия, а также парах AgJ и BiJ_3.

Этот цикл исследований подвёл нас значительно позднее к вопросу об ионизации при фотохимических реакциях. Представляло интерес установить возможность отрыва простейшего иона, а именно протона, от сложных органических соединений, обладающих кислотными группами — OH или — COOH. Для отрыва протонов от таких кислотных соединений в условиях газообразного состояния, т. е. от свободных молекул, потребовалось бы затратить значительные кванты света, принадлежащие к короткой ультрафиолетовой области спектра, недоступной эксперименту. Поэтому мы обратились к конденсированной фазе и попытались применить к сложным органическим системам аналогичную методику тонкого анализа механизма реакции с применением светящихся продуктов. Задуманные в годы войны эксперименты были осуществлены с помощью А. В. Карякина в 1946 году[14]. Удалось в связанных водородной связью молекулах ароматических соединений показать возможность отщепления и перемещения протона под действием близкой ультрафиолетовой радиации.

Пусть A — COOH есть органическая кислота, способная отдавать протон H^+, а $:N \leqslant B$ — флуоресцирующее органическое основание, способное воспринять протон с изменением цвета и спектра флуорес-

ценции. В качестве донора протона (A — COOH) были взяты щавелевая, янтарная и терефталевая кислоты, прозрачные в области, где расположен спектр поглощения основания — акцептора протона, в качестве которого был выбран акридин. При совместной сублимации обоих компонентов в вакууме на поверхность, охлаждаемую жидким воздухом, нормальная фиолетовая флуоресценция акридина переходит в яркую зелёную, свойственную молекуле акридина, воспринявшей протон. Этот процесс переноса протона идёт в темноте и не требует фотоактивации. Он изображён на следующей схеме с помощью стрелки, направленной сверху вниз:

$$\begin{array}{ccc} & & \text{фиол. флуор.} \\ A-COO^{-}H^{+}\ldots & & :N\leqslant B \\ & \text{тёмн.}\downarrow & \uparrow h\nu_B \\ A-COO^{-}\ldots H^{+} & & :N\leqslant B \\ & & \text{зелён. флуор.} \end{array} \qquad (10)$$

Если на эту систему, флуоресцирующую зелёным светом, подействовать квантами ультрафиолетового света $h\nu_B$ в области спектра поглощения катиона акридина $H^{+}:N\leqslant B$, то наблюдается возобновление первоначальной флуоресценции фиолетового цвета, принадлежащей исходной молекуле акридина $:N\leqslant B$. При выключении действующего ультрафиолетового света фиолетовая флуоресценция вновь делается зелёной, и это явление может быть повторено многократно без каких-либо остаточных изменений. Измеренные спектры с несомненностью установили, что наблюдаемое явление вызвано обратимым перемещением протона, как представлено на схеме (10).

Замечателен не только факт подвижности под действием света элементарной частицы, более массивной, чем электрон, но, в особенности, тот факт, что это перемещение вызывается малыми ультрафиолетовыми фотонами. Как и в предыдущем вышеописанном фотопроцессе, мы здесь имеем новый пример внутренней компенсации дефицита энергии, возможной в данном случае вследствие сопряжения участников в единое междумолекулярное соединение с общей энергетикой. Недостающая энергия доставляется путём образования ковалентной связи O — H при воссоединении протона с исходным кислотным анионом $A-COO^{-}$.

7. Подводя итог моему изложению, отмечу, что рассмотренные здесь фотопроцессы представляют интерес не только в рамках лабораторной кинетики фотохимических реакций. Я уже упоминал о значении фотораспада кислорода для режима, устанавливающегося в верхних слоях атмосферы.

Не только для современного состояния атмосферы Земли действие ультрафиолетового света Солнца имеет первостепенное значение. Можно предполагать, что радиационное воздействие солнечного излучения на первоначальную атмосферу земного шара, состоявшую из паров воды и углекислого газа и не содержавшую кислорода, было также исключительно сильно. Не исключена возможность, что

простейший углевод — формальдегид, положивший начало органическому миру, был впервые синтезирован именно прямым действием короткой ультрафиолетовой радиации солнца.

Последнее же описанное нами явление фотопереноса протона под действием гораздо меньших квантов ультрафиолетового света имеет отношение к одному из звеньев в той сложной цепочке процессов, которые определяют расщепление молекул воды и присоединение водорода к молекуле CO_2, т. е. к тому процессу фотосинтеза, который разыгрывается в живом листе растения.

Мне представляется, что из сказанного выше делается очевидной непосредственная связь, существующая между затронутым здесь разделом наших изысканий и жизнью в прямом и переносном смысле этого слова. Я должен, кроме того, выразить свою глубокую благодарность за высокую честь, оказанную мне и моим ученикам почётным предложением выступить с докладом на чтении имени нашего великого русского учёного Д. И. Менделеева. Этот почёт я отношу к тому направлению фотохимической науки, которое удалось осуществить в нашей советской стране, создавшей исключительные возможности для научной работы.

Внимание, оказанное мне предоставлением слова в этой почётной и торжественной обстановке, воодушевляет меня и возглавляемый мною коллектив к новым трудам и новым достижениям на славу русской науки и на пользу нашей великой родины!

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Неуймин и Б. Попов, ЖЭТФ **5**, 87 (1935); Б. Попов и Г. Неуймин, там же **5**, 440 (1935); Б. Попов, Дисс. Ин-та. хим. физ. (1940); М. Павлюченко, Ж. физ. хим. **14**, 605, 877 (1940).
2. Г. Неуймин, ДАН **16**, 453 (1937).
3. Н. Прилежаева и А. Теренин, Ж. физ. хим. **8**, 111 (1936).
4. В. Гачковский и А. Теренин, Изв. АН ОМЕН, 805 (1936); Acta phys. chim. URSS **7**, 521 (1937).
5. А. Теренин, Оптическая диссоциация молекул солей, Тр. ГОИ, вып. 40 (1928); А. Теренин, Фотохимия паров солей [Проблемы новейшей физики, вып. XII] ГТТИ, 1934.
6. А. Теренин, Physica **10**, 209 (1930).
7. А. Теренин и Н. Прилежаева, ЖЭТФ **5**, 599 (1935).
8. Г. Неуймин и А. Теренин, Изв. АН ОМЕН, 529 (1936).
9. А. Теренин и Н. Прилежаева. Тр. ГОИ **7**, вып. 66 (1931); Zeits. f. phys. Chem. (B) **13**, 72 (1931).
10. Н. Прилежаева, Ж. физ. хим. **5**, 1239 (1934); Sov. Phys. **2**, 351, 367 (1932); Acta phys. chim. URSS **2**, 647 (1935).
11. С. Тибилов, Ж. физ. хим. **10**, 1 (1937); Acta phys. chim. **7**, 171 (1937).
12. А. Теренин и Р. Чубаров, Ж. физ. хим. **10**, 636 (1937); Acta phys. chim. URSS **7**, 1 (1937).
13. А. Теренин и Б. Попов, Sow. Phys. **2**, 299 (1932); Р. Каган, ЖЭТФ **5**, 811 (1935).
14. А. Теренин и А. Карякин, ДАН **58**, 425 (1947).