

МЕХАНИЗМ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Э. В. Шпольский, Москва.

I.

Первый шаг всякого фотохимического процесса есть поглощение лучистой энергии: действуют только те лучи, которые поглощаются. Поэтому анализ механизма фотохимического действия должен начинаться с анализа процесса поглощения света.

С точки зрения классической физики, все молекулы освещаемого тела равномерно заимствуют энергию у проходящего излучения. Напротив, современная физика с полной несомненностью показывает, что акт поглощения носит прерывный, квантовый характер, и потому не все, но только избранные молекулы получают избыток энергии. Так как каждая молекула поглощает только один квант излучения, то количество этих избранных молекул должно быть равно числу поглощенных квантов. И если каждый элементарный акт поглощения заканчивается химической реакцией, не осложняемой никакими побочными процессами, то и число прореагировавших молекул будет также равно числу поглощенных квантов. В этом и заключается так называемый „фотохимический закон эквивалентности“ Эйнштейна, который впервые дал ключ к истолкованию механизма фотохимических реакций.

Опыт показывает, однако, что если мы сопоставим количество фактически прореагировавших молекул с числом поглощенных квантов, то в такой простой форме закон эквивалентности оправдывается очень редко ¹⁾. На самом деле отношение этих чисел (квантовый выход) часто выражается небольшим числом, близким к единице, например 2; но нередко также и случаи, когда оно выражается либо очень малою дробью, либо огромным числом. В этом, на первый взгляд совершенно обезкураживающем результате, нет, однако, ничего удивительного. Закон эквивалентности применим лишь к элементарным процессам. Избыток энергии, который получает молекула в элементарном акте поглощения, чрезвычайно велик; не-

¹⁾ (м. напр. сводку экспериментальных данных: J. Allmand, Trans. Faraday Soc. 43^a, 1925; ZS f. physik. Chem., 120, 1, 1926.

трудно, например, подсчитать, что поглощение кванта, соответствующего крайним фиолетовым лучам $\lambda = 4000 \text{ \AA}$, эквивалентно нагреванию приблизительно на 25000° . Вполне естественно, что продукты, получаемые в результате первичного процесса оказываются в высшей степени неустойчивыми и вместе с тем весьма активными в химическом отношении. Поэтому за первичной реакцией почти всегда следуют вторичные, вызываемые продуктами первичной реакции. Эти вторичные реакции иногда обрываются быстро и тогда выход имеет небольшие значения; в других случаях получается целая цепь реакций, в результате которой выход приобретает огромные значения (до 10^6 в случае реакции соединения хлора с водородом). Некоторые примеры таких вторичных реакций приведены в последующем; детальное обсуждение вопросов, связанных с применением закона эквивалентности не входит в задачу настоящей статьи¹⁾.

Если таким образом в применении к конечным продуктам реакции закон эквивалентности часто не оправдывается, то для элементарного процесса он всегда справедлив, ибо, как мы видели выше, закон эквивалентности представляет собою неизбежное следствие квантового механизма абсорбции света. Но раз число элементарных процессов фиксировано, естественно возникает дальнейший вопрос — в чем заключается природа этих процессов? По этому поводу до самого последнего времени имелось три различных теории, из которых каждая претендовала на универсальную приложимость во всех случаях.

А. Еще до возникновения квантовой фотохимии, П. П. Лазарев²⁾ высказал гипотезу, согласно которой элементарный фотохимический процесс всегда сводится к ионизации молекулы. Лазарев, при этом, вполне естественно исходил из классических представлений и полагал, что связанные электроны в молекулах постепенно накапливают энергию, заимствуя ее у проходящего излучения. Однако далеко не во всех молекулах этот процесс заканчивается выбрасыванием электрона. Для того, чтобы это произошло, молекула должна находиться в особенно благоприятных условиях, а именно, накопление энергии, достаточной для выбрасывания электрона, должно завершиться в промежуток между соударениями молекулы с окружающими. Тем самым естественно объясняется почему реакция течет с конечной скоростью, а не происходит мгновенно во всех молекулах вещества. С другой стороны, в некоторых случаях, когда связи, удерживающие электроны, таковы, что свет непосредственно не может вызвать ионизацию, последняя может произойти в результате соударения „под-

¹⁾ Ср. цитированный выше обзор Олманда или главу „Photochemie“ в т. XXIII „Handbuch d. Physik“ v. H. Geiger und K. Scheel. Ср. также В. Кондратьев, Н. Семенов и Ю. Харитон. Электронная химия. ГИЗ. 1927.

²⁾ Ср. например: П. П. Лазарев. Выцветание красок и пигментов в видимом спектре (Докторская диссертация). Москва, 1911.

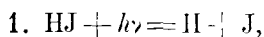
готовленной" молекулы светочувствительного тела с молекулой другого вещества, принимающего участие в реакции (например, с молекулой кислорода при выцветании красок). В этих случаях недостающая энергия добирается за счет энергии термических движений.

Несмотря на то, что для ряда фотохимических реакций можно было обнаружить появление свободных зарядов ¹⁾, в других случаях этого не удавалось сделать. Так, Дж. Дж. Томсон, а впоследствии Леблан и Фольмер ²⁾ весьма убедительно показали, что при образовании HCl из смеси хлора с водородом никакой предварительной ионизации не происходит.

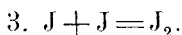
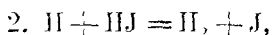
В. Варбург ³⁾ при своих работах над экспериментальной проверкой закона эквивалентности руководствовался другими представлениями. Пусть D означает теплоту диссоциации рассчитанную на грамм молекулу вещества, распадающегося под действием света, и пусть ν — частота поглощаемого света; реакция возможна вообще при условии, что величина соответствующего кванта $h\nu$ больше работы диссоциации, т. е.

$$Ah\nu \geq D,$$

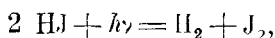
где A — постоянная Авогадро. Если это условие выполнено, то, поглотивши квант света, молекула, по Варбургу, немедленно диссоциирует, ибо — казалось бы, совершенно естественно — молекула не может удержать без распада энергию, превосходящую работу ее разрушения. Таким образом механизм реакции разложения иодистого водорода не только формально, но и по существу должен изображаться уравнением:



причем за этим первичным процессом следуют две вторичные реакции:



Складывая уравнения 1, 2 и 3 имеем:



откуда следует, в согласии с опытом, что на каждый поглощенный квант распадается две молекулы HI.

Однако и эта теория встретила целый ряд трудностей, и прежде всего ее основная предпосылка, согласно которой молекула не может поглотить без распада энергию, большую ее работы диссоциации,—

¹⁾ Примеры и литературу см. у П. П. Лазарева — Основы учения о химических действиях света. Петроград, 1919.

²⁾ M. LeBlanc und M. Volmer, ZS. f. Elektrochemie, 20, 494, 1914.

³⁾ E. Warburg, Ber. d. Preuss. Akad., 1912—1919 г.

эта предпосылка оказалась неверной. Факты, ей противоречащие, сообщены ниже.

С. Основываясь на теории Бора, Штерн и Фольмер¹⁾ обратили внимание на то, что непосредственным результатом поглощения света должно быть возбуждение молекулы, т. е. переводение ее на некоторый высший энергетический уровень. Такая возбужденная молекула сама по себе диссоциировать не может даже в том случае, когда приобретаемый ею избыток энергии превосходит работу диссоциации. Для наступления химического распада необходимо, чтобы возбужденная молекула в тот короткий промежуток времени, в течение которого она пребывает в возбужденном состоянии (10^{-7} — 10^{-8} сек, см. стр. 455) успела столкнуться с другой молекулой.

Что молекула действительно может поглощать без распада энергию, превосходящую ее работу диссоциации,— об этом с полной убедительностью свидетельствуют многочисленные факты. Приведем несколько примеров. При освещении паров иода зеленой линией ртути $\lambda = 5460,7 \text{ \AA}$ эти пары интенсивно флюоресцируют. Спектр флюоресценции имеет своеобразный характер, свидетельствующий, однако, о том, что носителем его является молекула J_2 ²⁾. Теплота диссоциации паров иода равна 1,5 V, между тем при поглощении линии $\lambda = 5460,7$ запас энергии молекулы увеличивается примерно на 2,2 V,— т. е. на величину, в $1\frac{1}{2}$ раза превосходящую работу диссоциации. Молекулярная флюоресценция возбуждается также и в совершенно другой области спектра, а именно при освещении линией $\lambda = 1849$, хотя в этом случае величина поглощаемого кванта превосходит работу диссоциации уже в 5 раз!

Другим примером может служить молекула водорода. Теплота диссоциации молекулы водорода, вычисленная термодинамическим путем, равна 97 б. кал.³⁾, что соответствует 4,2 V. Отсюда можно вычислить обратно (по уравнению $eV = h\nu$), что квант света, соответствующий $\lambda = 2800 \text{ \AA}$ должен бы разлагать молекулу H_2 . Но водород не только не диссоциирует под действием этой длины волны, но и вовсе ее не поглощает. Точно так же и электроны, летящие со скоростью 4,2 V отскакивают от молекул H_2 , испытывая упругий удар. Поглощение в чистом водороде начинается лишь у $\lambda = 1115 \text{ \AA}$, причем спектр поглощения вплоть до $800 \text{ \AA}$ является типичным полосатым, т. е. моле-

¹⁾ O. Stern и M. Volmer, ZS. f. wiss. Photogr. 19, 275, 1920.

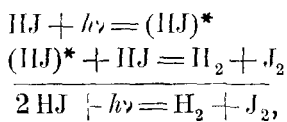
²⁾ Lenz, Phys. ZS. 21, 691, 1920. Обзор обширной литературы в флюоресценции паров иода см. у P. Pringsheim: Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neuen Atomtheorie, Berlin, 1923.

³⁾ J. Langmuir. Gen. El. Review, March 1926; ср. также У. Ф. II., 6, 400, 1926. Это число несколько отличается от ранее найденного Лэнгмюром.

кулярным спектром ¹⁾. Увеличение энергии при поглощении соответствующих квантов уже примерно в 3 раза превосходит работу диссоциации. Равным образом исследование спектров испускания при возбуждении ударами электронов показывает ²⁾, что молекула,— при достаточно низком давлении— может без разрушения поглощать энергии, во много раз превосходящие ее работу распада.

Использование энергии возбуждения для химического процесса, как сказано, возможно при последующем столкновении возбужденной молекулы. Так, флюоресценция паров иода сильно ослабляется при увеличении давления, т. е. при возрастании вероятности соударений между молекулами. Равным образом увеличение давления водорода или подмешивание к нему какого-нибудь инертного газа влечет за собою исчезновение молекулярного „многолинейного“ спектра и появление бальмеровского атомного спектра ³⁾.

С этой точки зрения все полученные ранее результаты также могут быть легко объяснены. Так, механизм распада иодистого водорода представится совершенно понятными уравнениями:



где звездочкой обозначена возбужденная молекула.

При всей своей обоснованности и правдоподобности с физической точки зрения гипотеза Штерна и Фольмера также оказалась в противоречии с некоторыми фактами. Так, весьма трудно объяснить с точки зрения этой гипотезы, почему квантовый выход при диссоциации HI сохраняет постоянную величину, независимо от давления газа и от примесей посторонних газов.

Из всего сказанного явствует, что ни одна из предложенных теорий не в состоянии объяснить всей совокупности фактов. Каждый из них превосходно объясняет некоторую группу явлений, но зато находится в противоречии с рядом других. Совершенно ясно, что вопрос о механизме влияния света на вещество теснейшим образом связан с проблемой строения молекулы. Изучение электронного и оптического возбуждения молекул и существенные успехи, сделанные за последние годы исследованием молекулярных спектров, позволили окончательно распутать создавшиеся противоречия. Однако, прежде чем обратиться к рассмотрению последних работ, необходимо напомнить коротко основные сведения из теории полосатых спектров.

¹⁾ G. Dieke und J. Hopfield, ZS. f. Phys., 40, 299, 1926.

²⁾ V. v. Keussler, ZS. f. Phys., 13, 13, 1923

³⁾ V. Keussler, l. c.

II.

Во избежание недоразумений следует оговориться, что под полосатыми спектрами в дальнейшем мы всюду разумеем спектры, принадлежащие молекулам вещества в газообразном состоянии. Внешне эти спектры характеризуются своей чрезвычайной сложностью, а также тем, что в известных участках спектра линии скопляются, образуя так называемые „полосы“, часто имеющие с одной стороны резкую границу, так называемый „кант“, и постепенно размывающиеся в другую сторону. Чтобы дать некоторое понятие о чрезвычайной усложненности этих спектров по сравнению с атомными, можно указать, что система полос молекулярного спектра, заключающая часто 1000 и больше отдельных линий (например, система полос циана), соответствует одному электронному переходу, т. е. одной только спектральной линии атомного спектра.

Причина этой сложности, очевидно, состоит в том, что даже простейшая молекула обладает целым рядом новых степеней свободы, каких нет у атома. В самом деле, энергия молекулы может быть разделена на следующие составные части: 1) энергия вращения молекулы (E_m); 2) энергия колебаний атомов в молекуле (E_n) и 3) энергия электронных перескоков (E_e). Таким образом:

$$W = E_m + E_n + E_e$$

Все три слагаемые этой суммы квантуются, т. е. каждое из них может иметь не любую величину, но ряд избранных значений, определяемых особыми квантовыми условиями ¹⁾. Поглощение или испускание света молекулой происходит лишь при переходе ее от одного из этих значений энергии к другому, причем частота поглощаемого или испускаемого монохроматического света определяется известным правилом частот Бора:

$$\nu = \frac{\Delta W}{h} = \frac{\Delta E_m}{h} + \frac{\Delta E_n}{h} + \frac{\Delta E_e}{h} = \nu_m + \nu_n + \nu_e \quad (1).$$

Рассмотрим простейшую, совершенно симметричную двухатомную молекулу. Момент инерции такой молекулы относительно оси, перпендикулярной к линии, соединяющей центры ядер, пусть будет I ; момент

¹⁾ Наиболее полную сводку теоретического и экспериментального материала, относящегося к полосатым спектрам, дает обширный (358 стр.) отчет комиссии по излучению в газах при National Research Council, U. S. A.: *Molecular Spectra in Gases*. Washington, 1926. Из более коротких обзоров укажем: R. Mecke, *Phys. ZS.*, 26, 217. 1926; R. Mecke und M. Guillery, *Phys. ZS.*, 28, 479, 514, 1927; A. Sommerferd, *Atombau*, 4 Aufl., S. 703 и сл.; A. Kratzer, *Ergebnisse d. exakt. Naturwiss.*, 7, 315, 1922; В. Кондратьев, У. Ф. II., 6, 1926.

инерции относительно самой этой линии близок к нулю, отвечающая ему кинетическая энергия также близка к нулю и потому мы эти вращения в праве не рассматривать. Мы имеем таким образом:

$$E_m = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{(I\omega)^2}{2I}, \quad (2)$$

где ω — угловая скорость вращения. Но $I\omega$ — момент количества движения молекулы. По правилам теории квантов именно эта величина и должна квантоваться, причем мы можем положить, как обычно:

$$I\omega = m \frac{h}{2\pi},$$

где m — целое число, квантовое число вращения. Принимая это во внимание, получим из формулы (2)

$$E_m = \frac{h^2}{8\pi^2 I} m^2. \quad (3)$$

Соответствующий этой энергии оптический терм получится путем деления ее на h ($E = h\nu$) и будет, поэтому

$$\frac{h}{8\pi^2 I} m^2 = B m^2, \quad \text{где } B = \frac{h}{8\pi^2 I}. \quad (4)$$

Пусть поглощение света меняет только частоту вращения молекулы, т. е. пусть в формуле (1) $\Delta E_n = \Delta E_e = 0$. Если в начальном (нормальном) состоянии молекулы число квантов вращения было m , а в возбужденном — m' , то поглощаемая частота по формулам (1) и (4) будет:

$$\nu = B (m'^2 - m^2).$$

Соответствующий спектр поглощения называется ротационным; он был открыт в 1913 г. Рубенсом и Евой фон-Бар в HCl , HBr и др. Так как кванты вращения молекулы относительно очень малы (частоты обращения молекулы как целого весьма малы по сравнению с электронными частотами), то ротационные спектры лежат в далекой инфракрасной части спектра — около 100—130 μ . Легко видеть, что такие спектры могут иметь только полярные молекулы, ибо если электрический момент отсутствует, то электрическому полю светового кванта не на что оказывать воздействие.

Для изменения квантового числа m мы первоначально не указывали никаких ограничений. Но правила отбора, вытекающие из принципа соответствия, требуют, чтобы m изменялось только на ± 1 :

$$\Delta m = \pm 1.$$

¹⁾ В известных случаях возможен также квантовый переход, соответствующий $\Delta m = 0$. Этих случаев мы здесь, однако, не будем касаться.

В случае чисто ротационных спектров можно говорить только о таких квантовых скачках, при которых происходит изменение m , соответствующее только одному из двух знаков. Так, например, при испускании возможно только уменьшение числа квантов вращения, а при абсорбции — только увеличение этого числа.

Представим себе теперь, что ядра в нашей молекуле совершают колебания относительно друг друга. Если эти колебания будут строго гармоническими, то наша молекула будет представлять собою линейный осциллятор, — тот самый идеализированный объект, с которым оперировал Планк при выводе формулы для распределения энергии в спектре. Энергия такого осциллятора по Планку, как известно, равна $n\hbar\omega_0$, где n — целое число, а ω_0 — частота собственных колебаний. Пусть поглощение света изменяет число квантов колебания молекулы от n к n' . Тогда изменение энергии будет

$$\Delta W_n = (n' - n) \hbar \omega_0,$$

а обусловленная этим изменением частота

$$(n' - n) \omega_0.$$

Если молекула одновременно с колебаниями ее ядер еще и вращается, то мы будем иметь

$$\nu = (n' - n) \omega_0 + B(m'^2 - m^2).$$

Здесь опять-таки на изменения квантовых чисел колебания и вращения принципом соответствия налагаются ограничения. Именно, если молекула является строго гармоническим вибратором, то она может изменять свою энергию лишь на один квант колебания:

$$n' - n = \pm 1.$$

Далее, так как ω_0 значительно превосходит B , то для m в данном случае допустимы изменения того и другого знака, т. е. $m' - m = \pm 1$. Следовательно:

$$\nu = \omega_0 + B(\pm 2m \mp 1).$$

В соответствии с двойным знаком при m мы получаем в каждой полосе, отвечающей определенному состоянию колебания, две серии линий: одна отвечает переходам $m \rightarrow m \pm 1$, а другая — переходам $m \rightarrow m - 1$).

¹⁾ В новой квантовой механике формулы для энергии ротатора и вибратора имеют несколько иной вид. В связи с использованием половинными квантовыми числами энергия вращения будет не Bm^2 , но $Bm(m + 1)$; в формулах для энергии ко-

Если, однако, поглощение света ведет к такому изменению связей, что молекула перестает быть гармоническим вибратором и становится вибратором ангармоническим, то ограничение, налагаемое правилами отбора, перестает действовать и молекула оказывается способной поглощать любое число квантов колебания. Вместе с тем энергия такого негармонического вибратора выражается уже более сложной формулой, куда входят вторая и высшие степени квантового числа n . А именно, в простейшем случае, когда можно ограничиться только второй степенью n , будем иметь:

$$E_n = n\hbar\omega_0 (1 - xn) = \hbar(n\omega_0 - n^2x\omega_0),$$

где малая величина x характеризует степень отступления колебаний от гармоничности. В спектроскопических работах написанную выше формулу обычно представляют в несколько ином виде, отвечающем так называемой формуле Деландра (см. стр. 443):

$$E_n = \hbar(an - bn^2),$$

где, очевидно, $a = \omega_0$, и $b = x\omega_0$.

Спектр, отвечающий частотам формулы, называется ротационно-вибрационным. Он все еще лежит в инфракрасной части, хотя уже в ближней инфракрасной части, около 10—15 μ . Этот спектр представляет собою ряд равноотстоящих линий с разностью частот

$$\Delta\nu = 2B = \frac{h}{4\pi^2 I}.$$

Так же как и чисто ротационный спектр, он принадлежит полярным молекулам, т. е. молекулам, имеющим электрический момент.

Пусть, наконец, к изменению энергии вращения и колебания присоединяется еще и электронный перескок. В таком случае спектр переменяется из инфракрасной в видимую или даже ультрафиолетовую часть. Рассмотрим прежде всего структуру отдельной полосы, т. е. положим, что электронная энергия и энергия колебаний не изменяются, а изменяется только энергия вращений. Так как электронный перескок вызывает уже весьма глубокое изменение молекулы, в частности изменение ее конфигурации, то момент инерции I в начальном и конечном состояниях будет, вообще говоря, различен. Поэтому ротационные частоты уже нельзя вычислять по простой формуле $B (m'^2 - m^2)$, но нужно пользоваться более общей формулой:

$$\nu_m - B'm'^2 - Bm^2 = \frac{\hbar m'^2}{8\pi^2 I'} - \frac{\hbar m^2}{8\pi^2 I} = \frac{\hbar m^2}{8\pi^2} \left(\frac{1}{I'} - \frac{1}{I} \right) + \frac{\hbar m}{4\pi^2 I'} + \frac{\hbar}{8\pi^2 I},$$

колебаний квантовое число n заменяется через $n + \frac{1}{2}$. Мы пользуемся, однако, более привычными формулами „классической“ теории молекулярных спектров тем более, что физический смысл постоянных в том и другом случае остается неизменным.

где I — момент инерции в начальном состоянии, а I' — момент инерции в конечном состоянии, и по предыдущему $m' = m + 1$. Если мы сюда еще прибавим частоты колебательного и электронного происхождения $\gamma_e + \gamma_e$, то мы получим общую формулу:

$$\nu = A \pm 2Bm + Cm^2, \quad (5)$$

где

$$A = \gamma_e + \gamma_s + \frac{h}{8\pi^2 I'},$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I'},$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2} \left(\frac{1}{I'} - \frac{1}{I} \right).$$

Так как m в формуле (5) может иметь ряд целых значений, то каждая полоса распадается на множество отдельных линий. Эти линии образуют две серии, из которых одна отвечает верхнему знаку при

B (переход $m \rightarrow m + 1$) и называется обычно положительной ветвью, другая — отвечает нижнему знаку (переход $m \rightarrow m - 1$) и называется отрицательной ветвью¹⁾.

Диаграмма рис. 1 наглядно показывает, каким образом распределяются линии той и другой ветви в полосе. Из этой диаграммы совершенно ясно видно, каким образом в результате этого распределения возникает скопление линий у головы или канта полосы. Это скопление, следовательно, обусловлено изменением мо-

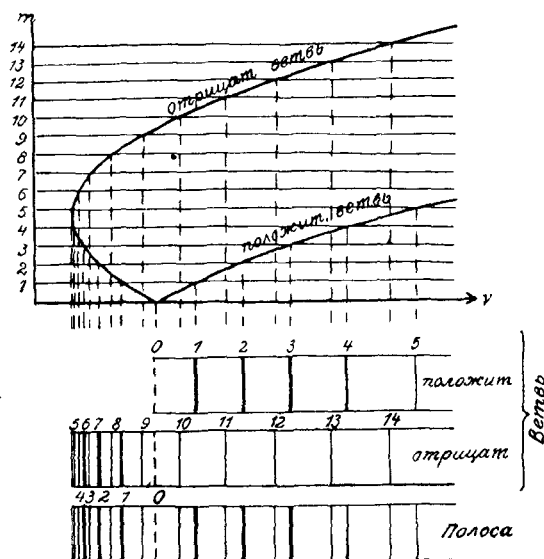


Рис. 1.

мента инерции молекулы. Заметим, что если момент инерции при возбуждении увеличивается, а связи расслабляются, то канты получаются со стороны коротких волн — полосы размываются в красную сторону. Наоборот, при укреплении связей момент инерции уменьшается, полосы

¹⁾ В тех случаях, когда возможен переход $m \rightarrow m$, имеется еще и нулевая ветвь.

кантированы со стороны длинных волн и размываются в фиолетовую сторону.

Если мы представим себе теперь, что изменяется также и частота колебаний ядер в молекуле, то мы получим вместо одной полосы целую систему их, ибо каждому состоянию колебания будет отвечать своя полоса. Частоты колебания кантов этих полос (или, точнее говоря, так называемых „нулевых линий“) подчиняются закону Деландра

$$\nu = \nu_e + (a'n' - b'n'^2) - (a''n'' - b''n''^2),$$

где a , b — постоянные, имеющие уже известное нам значение, а n и n'' — квантовые числа начального и конечного состояния колебаний. Постоянные a и b в начальном и конечном состоянии различны. Это потому, что изменение, вносимое электронным перескоком, настолько глубоко, что, вообще говоря, все постоянные молекулы — момент инерции, частота собственных колебаний, расстояние между ядрами — резко изменяются.

Для того, чтобы дать понятие о численных значениях постоянных, приведем формулу, изображающую канты ультрафиолетовых полос поглощения кислорода:

$$\nu = 49359,3 + (708n' - 13n'^2) - (1565,37n'' - 11,37n''^2).$$

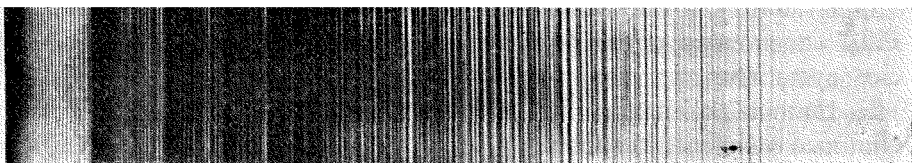


Рис. 2а. Фиолетовые полосы циана.

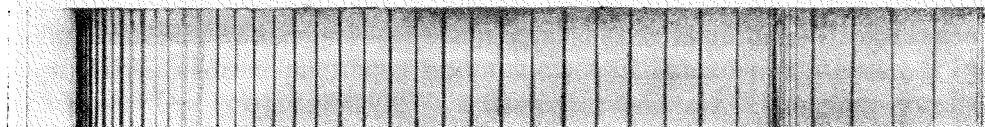


Рис. 2б. Тонкая структура отдельной полосы в отрицательной группе азота.

Здесь квантовые числа n' относятся к возбужденному состоянию молекулы, а квантовые числа n'' — к нормальному состоянию. Мы видим, что постоянная a , равная частоте колебаний ω при бесконечно малой амплитуде, при возбуждении уменьшается почти вдвое. Это свидетельствует о весьма сильном расслаблении связей, вызываемом электронным перескоком.

На рис. 2 приведены для примера система фиолетовых полос циана и отдельная полоса в так называемой отрицательной группе азота при очень большой дисперсии.

III.

Обратимся теперь к вопросу о том, что дает изучение молекулярных спектров для распознавания природы элементарных фотохимических процессов. Из предыдущего мы знаем, что молекулярные спектры могут быть чисто-ротационными, т. е. обусловленными одним только вращением молекул, ротационно-вибрационными, когда вращения налагаются на колебательные движения молекул, и, наконец,— спектрами электронного происхождения, в которых мы имеем дело с электронными перескоками, осложняемыми колебаниями ядер и вращением молекулы, как целого. Чисто ротационные спектры, наблюдаемые только у гетерополярных молекул, с фотохимической точки зрения представляют мало интереса. Принципиально говоря, конечно можно себе представить, что при достаточном увеличении скорости вращения молекула будет разорвана получающимися при этом центробежными силами. Однако на самом деле чисто ротационные спектры поглощения лежат в далекой инфракрасной части, соответствующие им периоды обращения относительно весьма велики, и развивающиеся при вращении центробежные силы совершенно иного порядка величины, нежели связи, сдерживающие молекулу. Кроме того, изменение энергии вращения при абсорбции света, по принципу соответствия, всегда равно только одному кванту, а так как и размеры этого кванта, вообще говоря, очень малы (несколько сотых большой калории на грамм-молекулу), то никаких существенных изменений в молекуле оно вызвать не может.

Наложение вращений на уже имеющиеся электронные и вибрационные частоты, повидимому, может разорвать молекулу¹⁾. Спектроскопически это сказывается в том, что ротационные линии, обуславливающие тонкую структуру полосы, начиная с определенного места, вдруг становятся мало интенсивными, не резкими и, наконец, совсем исчезают. В некоторых случаях (например у гидридов ртути, алюминия и кальция) такой обрыв ротационных серий происходит уже при малых значениях квантового числа m , откуда следует, что эти молекулы уже при относительно малых энергиях вращения становятся неустойчивыми.

Приблизительно то же можно сказать о чисто вибрационных полосах. Совершенно очевидно, что при достаточном увеличении энергии колебаний молекула должна испытать распад: именно таким образом и происходит термическая диссоциация. Но изменение энергии колебаний путем поглощения света также ограничено правилами отбора, и пока молекула еще является гармоническим вибратором она может изменять свою энергию только на один квант. Отсюда следует, что только в том случае, когда молекула уже сильно колеб-

¹⁾ H. Ludloff, ZS. f. Phys., 39, 523. 1926.

лется, новое увеличение запаса энергии колебаний может повести к изменению связей, в результате которого молекула станет вибратором ангармоническим и окажется способной сразу поглощать любое число квантов колебания. Такое изменение связей могло бы закончиться и диссоциацией молекул. Однако при обычных температурах запас энергии колебаний внутри молекул чаще всего равен нулю и во всяком случае не превосходит один-два кванта, и в соответствии с этим вибрационные спектры не дают указаний на такое значительное расслабление связей ¹⁾).

Наиболее существенные изменения в судьбе молекулы вызывают те акты поглощения, которые сопровождаются электронными перескоками. На них мы и сосредоточим в дальнейшем наше внимание.

Франк ²⁾ впервые указал на то, что проблема механизма элементарных фотохимических процессов теснейшим образом переплетается с вопросом о природе химических связей. Следуя его примеру и отчасти историческому развитию вопроса, мы рассмотрим отдельно гомеоплярные и гетерополярные молекулы.

В гомеоплярных молекулах, лишенных электрического момента, наличие электронного перехода является вообще необходимой предпосылкой появления полосатого спектра. Количества энергии, поглощаемые молекулами при таких переходах, настолько велики, что они влекут за собой не только перемещение полосатого спектра из инфракрасной в видимую или даже ультрафиолетовую область, но также и существенное изменение конфигурации молекулы, в результате которого, как мы видели, возникает скопление линий у головы или хвоста полосы.

Возникает естественный вопрос о том, возможна ли передача этого запаса электронной энергии и превращение его в энергию колеблющихся ядер. Ленц ³⁾ впервые поставил эту задачу и указал путь для ее решения, исходя из принципа соответствия. Механизм этого переноса энергии становится, однако, совершенно ясным при помощи следующей чисто механической картины, указанной Франком ⁴⁾).

Пусть поглощение света вызывает электронный перескок. В таком случае связи в молекуле могут измениться. О характере этого изменения мы судим по виду полосатого спектра: если связи ослабляются — расстояние между ядрами и момент инерции увеличиваются — полосы кантированы со стороны коротких волн и размываются в красную сторону; если связи крепнут — полосы размываются в фиолетовую сторону. Каковы бы, однако, ни были знак и величина этого изменения, — раз оно происходит, среднее расстояние между ядрами

¹⁾ Это следует из термического поведения (удельная теплота) газов. Ср., напр., A. Eucken, ZS. Techn. Phys., 1926.

²⁾ J. Franck, Trans. Faraday Soc. 1925; ZS. f. Phys. Chem., 120, 144, 1926.

³⁾ W. Lenz, ZS. f. Phys., 25, 249, 1924.

⁴⁾ J. Franck, l. c.

при равновесии изменяется. Пусть поглощает свет молекула, в которой ядра покоятся относительно друг друга. В момент, когда происходит возбуждение электронной системы, ядра, гораздо более массивные, нежели электроны, занимают еще свои старые положения равновесия и вследствие этого оказываются обладающими избытком потенциальной энергии. В следующий момент они устремляются к новому положению равновесия и начинают колебаться около него, периодически превращая свою потенциальную энергию в кинетическую и обратно. Совершенно естественно, что количественная мера этой передачи энергии электронного возбуждения колеблющимся ядрам определяется величиной

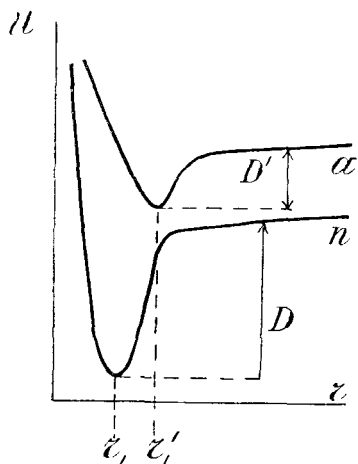


Рис. 3.

изменения связей. При сильном изменении связей в сторону их ослабления увеличение потенциальной энергии ядер, переходящее затем в энергию их колебаний, может оказаться настолько значительным, что молекула распадется в первичном акте, т. е. без всякого последующего столкновения.

Рис. 3 иллюстрирует описанный процесс. Здесь по оси абсцисс отложены расстояния между ядрами, а по оси ординат — потенциальная энергия их. Кривая *n* относится к невозбужденной молекуле, в которой не совершаются колебания. Потенциальная энергия с уменьшением *r* убывает сначала очень медленно, затем быстрее

и, пройдя через минимум, возрастает с большей быстротой, нежели раньше убывала. Последнее обстоятельство объясняется быстрым возрастанием отталкивательных сил при переходе через некоторое критическое расстояние. Величина r_0 , соответствующая минимуму потенциальной энергии, определяет расстояние ядер при равновесии. Если в молекуле произошел электронный перескок и если связи в ней при этом ослабели, то возбужденной молекуле будет уже соответствовать кривая *a*, у которой минимум лежит при $r_1' > r_1$, а работа диссоциации D' будет меньше D . Если перед поглощением в молекуле не происходят колебания, то при возбуждении ядра внезапно приобретут избыток потенциальной энергии $U_1 - U_1'$, и притом, если этот избыток потенциальной энергии окажется больше работы диссоциации молекулы в возбужденном состоянии, то очевидно связи будут разорваны, составные части молекулы разлетятся с кинетической энергией — молекула испытает диссоциацию в первичном акте.

Посмотрим теперь, как отразятся описанные процессы на виде молекулярного спектра, и с этой целью остановимся прежде всего на спектре поглощения паров иода, изученном весьма детально.

Прингсгейм¹⁾ нашел в этом спектре целый ряд систем полос, а Мекке²⁾ удалось распределить все наблюдаемые канты полос в несколько серий, причем во всех сериях расстояние между кантами убывает по мере перехода к коротким волнам. На рис. 4 схематически представлена серия, дальше всего идущая в сторону коротких волн (чтобы не усложнять чертежа, показаны одни только канты полос). Как мы видим, серия простирается от красной до зеленой части спектра; при этом канты первоначально идут на одинаковых расстояниях, но затем все сближаются и, наконец, около $5000 \text{ \AA}$ образуют сгущение, к которому примыкает сплошной спектр поглощения. Франк³⁾ впервые дал остроумное истолкование этому своеобразному спектру. Полосы в спектре иода отненены в красную сторону. Это значит, что при электронном возбуждении связи в молекуле ослабляются. Количественная мера этого ослабления может быть найдена на основании результатов Мекке, из которых следует, что в возбужденном состоянии работа диссоциации вдвое меньше, нежели в нормальном. Таким образом уже электронный перескок в молекуле с покоящимися относительно друг друга ядрами ведет к сильному „разрыхлению“ молекулы. Но хорошо известно, что прочность связей определяет собою механическую частоту: чем крепче связи, тем быстрее колебания и обратно, чем рыхлее молекула, тем медленнее колебания входящих в нее ядер. Если мы с грубым приближением положим, что сила, связывающая ядра в молекуле, — квазиупругая, то частота возникающих под действием этой силы гармонических колебаний выразится известной формулой

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}},$$

где f — постоянная квазиупругой силы, а μ — „приведенная“ масса:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

Рассмотрим схему уровней энергии молекулы для спектра, изображенного на рис. 4. Здесь уровень N (рис. 5) представляет нормальное состояние невозбужденной молекулы с покоящимися ядрами, A — соответствует молекуле, испытавшей электронные возбуждения, но не колеблющейся; A_1 ,

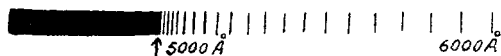


Рис. 4.

$A_2, A_3, \dots, A_n$ изображают возбужденную молекулу с одним, двумя, тремя и т. д. квантами колебания. Расстояние между двумя соседними уров-

¹⁾ P. Pringsheim, ZS. f. Phys., 5, 130, 1921.

²⁾ R. Mecke, Ann. d. Phys., 71, 104, 1923.

³⁾ J. Franck, Trans Faraday Soc., цитата на стр. 445.

ниями приблизительно соответствует механической частоте колебаний. Поэтому для упругого гармонического вибратора уровни должны бы находиться на равном расстоянии. Между тем в нашем случае они постепенно сближаются. Это значит, что, по мере увеличения колебаний ядер, частоты все убывают, а следовательно связи все ослабляются и в конце концов доходят до нуля: уровни энергии сближаются до слияния.

Совершенно аналогичный вид имеют абсорбционные серии в случае атомных спектров: здесь также видно постепенное сближение линий до полного слияния их.

В молекулярном спектре паров иода, как и в атомных спектрах, к месту слияния полос непосредственно примыкает сплошной спектр

поглощения. В случае атомных спектров присутствие континуума объясняется, как известно, процессом распада, ионизацией атома. Действительно, из условия частот Бора

$$h\nu = W_1 - W_2$$

следует, что линейный спектр поглощения может получиться лишь в том случае, когда энергии начального и конечного состояний W_1 и W_2 имеют избранные, квантуемые значения. Если же одна из этих двух

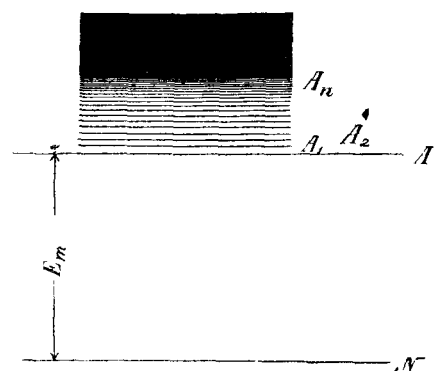


Рис. 5.

величин W_1 или W_2 не подвержена никаким ограничениям, то ν будет изменяться непрерывно. В случае атомных спектров это будет происходить, например, тогда, когда электрон с некоторой квантовой орбиты выбрасывается совсем за пределы атома: при таком условии W_2 будет просто кинетической энергией, на которую никакие квантовые ограничения не распространяются, и спектр поглощения будет сплошным. Совершенно аналогично, по мысли Франка, континуум, примыкающий к месту сгущения кантов, указывает на процесс диссоциации молекулы; ибо как энергия выброшенного электрона, так и кинетическая энергия, с которой разлетаются части разрушенной молекулы, могут иметь непрерывный ряд любых значений.

Это истолкование весьма убедительно подтверждается следующим опытом Даймонда¹⁾. Пары иода последовательно освещались рядом длин волн, лежащих по ту и другую сторону места схождения кантов. Пока длина возбуждающей волны лежала в пределах прерывного, полосатого поглощения ($\lambda > 4995 \text{ \AA}$), пары иода интенсивно флю-

¹⁾ E. Dymond, ZS. f. Phys., 34, 553, 1925.

оресцировали, испуская молекулярный спектр. Напротив, как только возбуждающая волна переходила место сгущения кантов и попададала в область сплошного поглощения,—всякая флюоресценция исчезала. В первом случае в результате поглощения получались возбужденные молекулы иода, которые, возвращаясь в нормальное состояние, испускали свет; во втором случае энергия возбуждения затрачивается на разрыв молекулярных связей и флюоресценции не получалось.

Если это истолкование верно, то на основании молекулярного спектра можно вычислить теплоту диссоциации молекулы. В самом деле, частота места сгущения кантов определяет собою ту границу, начиная откуда, молекула при поглощении света распадается на атомы, разлетающиеся с кинетической энергией. Если бы полосатый спектр сразу давал нам уровни энергии невозбужденной молекулы, то теплота диссоциации равнялась бы просто кванту энергии $h\nu_0$, соответствующему частоте ν_0 места схождения кантов. На самом же деле спектр поглощения гомеоплярной молекулы дает кванты колебания молекулы в возбужденном состоянии. Поэтому для определения теплоты диссоциации нормальной молекулы нужно еще знать, в каком состоянии разделяются атомы при диссоциации. Так, например, теплота диссоциации молекулы иода, найденная термическим путем, равна 1,5 V.; место сгущения кантов лежит у $4995 \text{ \AA}$, чему соответствует работа в 2,47 V. Возникает естественный вопрос: куда идет избыток энергии в 0,9 V.? Франк предположил, что этот избыток затрачивается на возбуждение одного из атомов, получающихся путем диссоциации. Обсуждение величины энергии, необходимой для возбуждения различных состояний атома иода, приводит к выводу, что в данном случае можно говорить только о метастабильном состоянии атома иода (спектроскопический символ соответствующего термина — 2P_1)¹⁾. Нормальное состояние иода соответствует терму 2P_2 ; поэтому разность $2^2P_2 - 2^2P_1$ должна быть равна приблизительно 1 V. Франк независимым путем оценил ее в 0,9 V, а Тёрнер²⁾ впоследствии нашел эту разность спектроскопически из наблюдений над дуговым спектром галоидов и показал, что она равна 0,937 V. Таким образом и с этой стороны объяснение, предложенное Франком, получило превосходную поддержку.

Аналогичное схождение кантов в абсорбционных спектрах и при-
мыкающий к ним континуум были вслед за тем найдены в целом

¹⁾ J. Franck, l. c. Это следует из того, что основной терм всех галоидов представляет собою P —дублет, причем состояние 2P_2 есть устойчивое состояние атома, а состояние 2P_1 — метастабильное. Для возбуждения же следующих ступеней энергии требуются гораздо большие энергии. Ср. Franck und Jordan. Handb. d. Phys. B. XXIII, p. 716.

²⁾ H. Turner, Phys. Rev., 27, 397, 1926.

ряде случаев. Такой вид имеют спектры поглощения хлора и брома¹⁾, кислорода (полосы в крайней ультрафиолетовой части)²⁾, водорода³⁾, серы, селена и теллура⁴⁾. При этом в тех случаях, когда место схождения полос может быть найдено непосредственно, полосатый спектр позволяет найти теплоту диссоциации молекулы со спектроскопической точностью. Но даже и тогда, когда полосы не удается наблюдать до места их слияния и последнее определяется экстраполяцией, для работы диссоциации во многих случаях получаются вполне удовлетворительные цифры⁵⁾. Не останавливаясь здесь на этой стороне вопроса, которая имеет самостоятельный интерес, мы приведем в качестве примера лишь одну таблицу, заимствованную из работы Куна⁶⁾.

ТАБЛИЦА I.

	I	II	III	IV	V	VI
	Длина волны места схож.	$h\nu_e$	$2\ ^2P_2 - 2\ ^2P_1$ Франк	Тернер	$D_{\text{дисс.}}$	$D_{\text{терм.}}$
Иод	4995 Å	2,469	0,9 V.	0,937 V.	1,532 --- 35,2 б. кал	34,5 б. кал
Бром	5107 Å	2,415	0,4 V.	0,454 V.	1,961 = 45,2 б. кал	46,2 б. кал
Хлор	4785 Å	2,577	0,1 V.	0,109 V.	2,538 = = 58,5 б. кал	57 б. кал

Здесь во II столбце приведена полная величина кванта энергии, соответствующего месту схождения кантов, в III и IV — работа, идущая на возбуждение одного из образующихся атомов (вычисленная косвенным путем Франком и непосредственно найденная Тернером), в V — работа диссоциации, найденная отсюда, а в VI — для сравнения та же величина, найденная термическим путем. Совпадение цифр в двух последних столбцах в высшей степени удовлетворительное.

Мы можем, таким образом, из всего сказанного сделать вывод, что гомеополарные молекулы при освещении светом с частотой, превосходящей частоту места схождения кантов, диссоциируют в первичном акте, без последующего столкновения, на атомы, из которых один находится в нормальном, а другой — в возбужденном состоянии.

¹⁾ H. Kuhn, ZS. f. Phys., 39, 77, 1926.

²⁾ R. Birge and H. Sponer, Phys. Rev., 28, 260, 1926.

³⁾ Dieke and Hopfield, ZS. f. Phys., 40, 299, 1926.

⁴⁾ B. Rosen, ZS. f. Phys., 43, 69, 1927. Следует заметить, что в случае последних трех элементов полосы сближаются, но еще до слияния их линейный спектр обрывается и заменяется сплошным спектром.

⁵⁾ R. Birge and H. Sponer, l. c.

⁶⁾ H. Kuhn, l. c.

Обращаясь к рассмотрению гетерополярных молекул, мы будем, следуя Франку, различать чисто-ионные молекулы от атомных молекул, обладающих электрической полярностью. Вообще говоря, молекула может быть названа ионной в том случае, когда при непрерывном разделении ее ядер, например путем постепенного усиления колебаний, молекула адиабатически распадается на два противоположно заряженных иона, и атомной — когда при тех же условиях молекула разделяется на два атома ¹⁾. При этом в последнем случае безразлично, обладает ли молекула, вследствие асимметрии электронной оболочки по отношению к ядрам, электрическим моментом или не обладает.

Возможность оптической диссоциации чисто-ионных молекул была обнаружена одним наблюдением Теренина ²⁾: пытаясь осуществить оптическое возбуждение паров иодистого натрия путем освещения их ультрафиолетовыми лучами весьма короткой длины волны, Теренин обнаружил, что, вместо молекулярной флюоресценции, всегда излучается D-линия натрия. Кондратьев ³⁾ и Теренин ⁴⁾ впоследствии показали, что это явление обусловлено диссоциацией молекулы NaI в первичном акте, т. е. в результате одного только поглощения света, а не путем последующих столкновений возбужденной молекулы, как было предположено первоначально. Теоретически диссоциацию в случае гетерополярных молекул можно истолковать таким образом, что электрон в результате оптического возбуждения перескакивает от аниона к катиону. Совершенно очевидно, что такой переход электрона влечет за собой резкое ослабление связей, и если этот переход, кроме того, сопровождается достаточной передачей потенциальной энергии, — молекула распадается. Как показал Гунд ⁵⁾, подобный процесс не противоречит принципам квантовой механики. — При тех длинах волн, с которыми работали Теренин и Кондратьев, электронный переход происходит от аниона к возбужденным состояниям катиона. Но если возможен такой переход, то, очевидно, в пределе возможен и перескок, ведущий электрон от аниона к нормальному состоянию катиона. В этом случае, при достаточной передаче потенциальной энергии, ионная молекула распадается на два нейтральных невозбужденных атома. Таким образом, в противоположность атомным молекулам, у которых распад происходит всегда на нормальный и возбужденный атомы, первая ступень диссоциации ионных молекул есть распад на два нейтральных невозбужденных атома.

¹⁾ F. Hund, ZS. f. Phys., 40, 742, 1927.

²⁾ A. Terenin, ZS. f. Phys., 37, 98, 1926.

³⁾ V. Kondratjew, ZS. f. Phys., 39, 191, 1926.

⁴⁾ A. Terenin, Naturwiss., 15, 73, 1927; ZS. f. Phys., 44, 713, 1927.

⁵⁾ H. Hund, ZS. f. Phys., 40, 742, 1927.

Все эти рассуждения подтверждаются исследованием спектров абсорбции щелочно-галогидных соединений в газообразном состоянии. Эти спектры, прежде всего, — сплошные, без всяких признаков линейного поглощения ¹⁾. Отсюда уже следует, что электронный переход в подобных гетерополярных молекулах всегда заканчивается диссоциацией. Франк, Кун и Роллефсон ²⁾ показали, кроме того, что первая ступень диссоциации ведет действительно к нейтральным, невозбужденным атомам. В самом деле таблица II показывает, что граница сплошного спектра со стороны длинных волн почти в точности отвечает теплоте диссоциации соответствующих молекул на невозбужденные атомы.

ТАБЛИЦА II

	Начало первой области абсорбции со стороны длинных волн		Работа диссоциации вычислен. из термич. данных
	λ	кал/мол	кал/мол
NaI	>3 900	<73 000	63 000
KI	3 800	75 000	84 000
CsI	3 800	75 000	75 000
NaBr	3 100	91 000	84 000
KBr	3 100	91 000	100 000
KCl	2 800	103 000	103 000

Количественное исследование абсорбции привело к следующим результатам: хлориды щелочных металлов обладают одним максимумом в сплошном спектре поглощения, бромиды — двумя, иодиды — также двумя и, кроме того, повидимому, в более далекой ультрафиолетовой части — еще одним. Детальный анализ показывает, что если первый максимум отвечает распаду на нейтральные невозбужденные атомы, то второй максимум соответствует диссоциации на нормальный атом щелочного металла и возбужденный (метастабильное состояние 2P_1) атом галоида: расстояние между максимумами с большой степенью точности равняется работе возбуждения одного из атомов. Третий максимум, переход к которому намечается в спектре иодистого натрия, по всем признакам отвечает распаду на нормальный атом иода и возбужденный атом натрия. Именно в этой третьей области абсорбции и лежат те длины волн, которыми пользовался в своих опытах Теренин. Есть основание ожидать, что по мере продвижения во все

¹⁾ E. Angerer und A. Müller, Phys., ZS. 26, 643, 1925; L. A. Müller, Ann. d. Phys., 82, 39, 1927.

²⁾ J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson, ZS. f. Phys., 43, 155, 1927.

более далекие ультрафиолетовые области в спектре абсорбции будут появляться максимумы, отвечающие все более высоким ступеням возбуждения натрия и хлора.

Здесь следует указать на еще одно интересное следствие оптической диссоциации. Если частота возбуждающего света несколько превосходит ту, при которой молекулы распадаются, — например NaJ распадается на нормальный атом иода и возбужденный атом натрия, — то избыток энергии кванта, соответствующего этой частоте, очевидно, превращается в кинетическую энергию партнеров: молекула не только диссоциирует, но получающиеся атомы со значительной скоростью разлетаются в разные стороны. Так, например, в случае иодистого натрия можно подсчитать, что скорость, с которой разлетаются возбужденные атомы натрия при освещении NaJ светом $\lambda = 2000 \text{ \AA}$, равна $2,9 \times 10^5 \text{ см/сек}$, между тем как средняя скорость термического движения молекул при температуре опыта (около 650°) составляет 8×10^4 . Такие излучающие атомы со сверхнормальной скоростью должны обнаруживать заметный эффект Доплера. И действительно, Хогнессу и Франку ¹⁾ удалось показать наличие доплеровского смещения при оптической диссоциации NaJ , сопровождающейся излучением D -линии натрия. Тем самым было получено последнее, в высшей степени эффектное, доказательство правильности изложенных представлений.

Сплошные спектры поглощения обнаружили также молекулы иодистого и бромистого серебра ²⁾. В этом случае, однако, уже первая ступень диссоциации есть распад на нормальный атом серебра и возбужденный атом иода. Действительно, работа диссоциации AgJ , найденная термическим путем, составляет $47\,000 \text{ кал}$; работа возбуждения иода (переход $2^2P_2 - 2^2P_1$) равна $22\,000 \text{ кал}$; сумма — $69\,000 \text{ кал}$. Между тем, энергия, соответствующая началу сплошного поглощения, составляет $76\,000 \text{ кал}$. На основании этого признака — распад на нормальный и возбужденный атом — и целого ряда других соображений Франк считает возможным отнести AgJ , AgBr и AgCl в газообразном состоянии не к ионным, но к атомным молекулам, обладающим электрической поляриностью ³⁾.

Спектр поглощения иодистого и бромистого водорода в газообразном состоянии также оказался сплошным ⁴⁾. Соображения и подсчеты, аналогичные только что приведенным, показывают, что и в этом случае диссоциация происходит на нормальный атом водорода и возбу-

¹⁾ T. R. Hogness und I. Franck, ZS. f. Phys., 43, 26, 1927.

²⁾ J. Franck und H. Kuhn, ZS. f. Phys., 43, 164, 1927; 44, 607, 1927.

³⁾ Интересующихся деталями аргументации отсылаем к работам, цитированным на этой и предыдущей страницах.

⁴⁾ K. Bonhoeffer und W. Steiner, ZS. f. Phys. Chem., 122, 287, 1926; Tingley and Gerke, Journ. Am. Chem. Soc., 48, 1838, 1926.

жденный атом иода. Франк и Кун¹⁾ делают отсюда парадоксальный вывод, что в газообразном состоянии иодистый водород образует также атомные, а не ионные молекулы²⁾. Более подробное обсуждение этих в высшей степени интересных результатов отвлекло бы нас, однако, слишком далеко от интересующей нас темы.

IV.

Подведем итог и сделаем те конкретные выводы относительно природы элементарных фотохимических процессов, которые вытекают из всего сказанного. Прежде всего мы должны констатировать, что не существует единого механизма элементарного фотохимического процесса. Не только разные вещества различным образом применяют тот избыток потенциальной энергии, который они получают при поглощении света, но и одна и та же молекула под действием волн различной длины может испытывать различную судьбу.

Полосатые спектры свидетельствуют о том, что в результате поглощения света чаще всего возникают возбужденные молекулы.

Мы видели выше, что даже в том случае, когда величина поглощаемого кванта значительно превосходит работу диссоциации, молекула, вообще говоря, в первичном акте не распадается, но переходит в возбужденное состояние. Таким образом в соответствии с гипотезой Штерна и Фольмера, наиболее часто встречающийся элементарный фотохимический процесс есть возбуждение реагирующей молекулы. Внешним признаком процессов такого типа является спектр поглощения, состоящий из отдельных тонких линий.

Если молекула пришла в возбужденное состояние и давление достаточно низко, то такая молекула чаще всего возвращается в нормальное состояние, отдавая избыток энергии в виде излучения флюоресценции. По мере возрастания давления увеличивается вероятность соударения возбужденной молекулы с окружающими, а вместе с тем флюоресценция ослабевает: наступает известный процесс тушения флюоресценции³⁾. Возмущение, обусловленное ударом, ведет к тому, что молекула возвращается в нормальное состояние без излучения, а избыток энергии она отдает „ударом второго рода“⁴⁾. Результатом такого удара будет либо увеличение кинетической энергии соударяющейся

¹⁾ Цитата на пред. стр.

²⁾ Г. Шпонер (Ergebn. d. exakt. Naturwiss., 6, 75, 1927) находит возможным сделать заключение, что и у газообразного хлористого водорода в основном состоянии колеблются друг относительно друга также атомы, а не ионы.

³⁾ Ср. P. Pringsheim, глава „Anregung von Emission durch Einstrahlung“ в Handbuch der Physik. B. XXIII.

⁴⁾ Ср. Дж. Франк, У. Ф. Н., 4, 62 1924; Д. Костер, У. Ф. Н., 5, 1925.

молекулы, т. е. переход оптической энергии в тепло, либо возбуждение соударяющейся молекулы. Последний случай для нас особенно интересен в связи с вопросом о механизме фотохимической сенсibilизации, к которому мы вернемся ниже. Наконец, возможен и такой случай, когда удар второго рода произойдет внутри самой возбужденной молекулы. Это значит, что под влиянием возмущения со стороны соударяющейся молекулы, энергия возбуждения, оставаясь в той же молекуле, перераспределится по новым степеням свободы,—в частности перейдет в энергию колебания ядер. Если при этом избыток энергии, предварительно поглощенный молекулой, превосходит работу диссоциации, то молекула испытает распад, т. е. произойдет фотохимическая реакция.

Какая судьба постигнет возбужденную молекулу, это прежде всего зависит от соотношения между τ —„временем задержки“ молекулы в возбужденном состоянии, и промежутком между двумя соударениями. Величина τ неоднократно измерялась различными методами и во всех случаях оказалась порядка 10^{-7} — 10^{-8} сек¹⁾. Промежуток времени между двумя соударениями определяется давлением газа. При нормальном давлении он равен приблизительно 10^{-9} сек, и вероятность того, что возбужденная молекула испытает столкновение до того как она отдаст свою энергию путем излучения немногим отличается от единицы²⁾. В этом случае вероятность появления флюоресценции практически равна нулю. Энергия утилизируется либо для фотохимической реакции, либо переходит в тепло.

Наоборот при малых давлениях вероятность фотохимической реакции ничтожна; почти вся поглощенная энергия отдается обратно в виде флюоресценции. Эта конкуренция между фотохимической реакцией и излучением флюоресценции иллюстрируется весьма интересным наблюдением Вейгерта³⁾: при полимеризации антрацена в диантрацен выход зависит от концентрации антрацена. При малых концентрациях наблюдается интенсивная флюоресценция, но медленная реакция; наоборот, при больших концентрациях „выход“ реакции увеличивается, а флюоресценция становится слабой.

Фотохимический закон эквивалентности требует, чтобы число прореагировавших молекул равнялось числу поглощенных квантов излучения. Но даже и в том случае, когда реакция идет при высоких давлениях или больших концентрациях, т. е. когда вероятность последующего столкновения возбужденной молекулы почти равна 1, — далеко не всякий удар будет эффективен в смысле фотохимической реакции. Поэтому, мы заранее должны ожидать, что квантовый выход реакции будет, вообще говоря, меньше единицы, что и наблюдается на самом

1) W. Wien, Ann. d. Phys., 60, 597, 1919; 66, 229, 1921; 76, 104, 1925; Gottling, Phys. Rev., 22, 566, 1923; E. Gaviola, ZS. f. Phys., 35, 748, 1926 и др.

2) V. Henri et R. Wurmser, Journ. d. Phys. 8, 289, 1927.

3) F. Weigert. Naturwiss. 15, 126, 1927.

деле. Разумеется мы исключаем здесь из рассмотрения те случаи, когда первичный фотохимический процесс осложняется цепями побочных реакций; в этих случаях квантовый выход может быть и огромным числом (реакция соединения хлора с водородом).

Лишь по мере перехода ко все более коротким волнам, т. е. к квантам все бóльшей величины, „выход“ должен приближаться к величине, указываемой законом эквивалентности. Действительно, избыток энергии, который приобретает молекулой при поглощении света, вовсе не обязательно должен быть отдан при столкновении целиком. Поэтому, чем больше величина поглощенного кванта, тем больше вероятность того, что несмотря на „бесполезное“ соударение, молекула еще сохранит достаточный запас энергии и испытает распад.

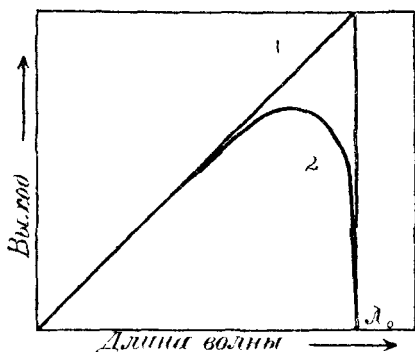


Рис. 6.

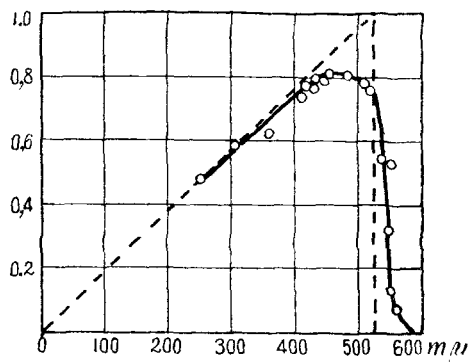


Рис. 7.

Согласно закону эквивалентности, „выход“ реакции, т. е. количество прореагировавших молекул на 1 кал поглощенной энергии, уменьшается с уменьшением длины волны. Таким образом, идеальная кривая зависимости „выхода“ от длины волны должна бы иметь вид, представленный на рис. 6 кривой 1: до некоторой длины волны $\lambda = \lambda_0$, при которой квант становится равным работе диссоциации, реакция не идет вообще; при $\lambda = \lambda_0$ реакция наступает и сразу дает полный выход, который убывает по мере дальнейшего возрастания величины кванта. Реальная зависимость для рассматриваемого случая, когда элементарный процесс заключается в возбуждении молекулы, должна изображаться кривой 2, как это непосредственно вытекает из предшествующих рассуждений. Таким образом, по мере уменьшения длины волны выход относительно увеличивается. В этом, повидимому и заключается, объяснение общеизвестного противоречия между обыкновенными наблюдениями и требованиями закона эквивалентности: всем известно, что фиолетовые лучи действуют сильнее чем красные, между тем как кривая 1 требует обратной зависимости.

К сожалению, ни для одной фотохимической реакции соответствующая кривая полностью не промерена. Но для флуоресценции

имеются интересные наблюдения Вавилова ¹⁾, результаты которых представлены на рис. 7. Здесь пунктиром проведена идеальная кривая (кривая 1 предыдущего рисунка), жирной кривой представлена конкретно наблюдаемая зависимость. Мы видим, что последняя кривая имеет совершенно тот же характер, что и кривая 2 рис. 6. Обратим еще внимание на то, что на самом деле явление начинается при несколько более длинных волнах, т. е. при несколько меньшей энергии кванта, нежели можно было ожидать теоретически. Это может быть объяснено только тем, что недостающая энергия „добирается“ за счет теплового движения: возбужденная молекула флюоресцеина сталкивается с невозбужденной и получает при этом то количество энергии, которого ей не хватает. Совершенно аналогичный процесс наблюдается иногда и при фотохимических реакциях: таков, например, случай распада NH_3 под действием $\lambda = 207 \mu$ ²⁾ или распад озона под действием $\lambda = 253 \mu$ ³⁾. В том и другом случае величина кванта меньше работы диссоциации молекулы на атомы и недостающая энергия заимствуется за счет кинетической энергии термических движений.

Возможен, однако, и такой случай, когда световой квант, соответствующий некоторой длине волн, превосходит работу диссоциации молекулы, но он этой молекулой не поглощается. Подобный случай, как мы видели в начале статьи, имеет место в водороде. Так, например, квант света, отвечающий $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, вполне достаточен для расщепления молекулы водорода, но в чистом водороде распад не происходит потому, что свет этой длины волны водородом не поглощается. Если, однако, к водороду примешаны пары ртути, которые сильно поглощают $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, то диссоциация происходит ⁴⁾: возбужденные атомы ртути передают свою энергию молекулам водорода путем ударов второго рода. Мы имеем таким образом в рассмотренных нами последних двух случаях „сенсibilизированных“ реакций переходную ступень от чисто-фотохимических к чисто-темновым реакциям ⁵⁾. Следует

¹⁾ S. I. Wawilow, *ZS. f. Phys.*, 42, 311, 1927.

²⁾ E. Warburg, *Ber. d. Berl. Akad.*, 1911, S. 746.

³⁾ E. Warburg, *Ber. d. Berl. Akad.*, 1914, S. 881.

⁴⁾ J. Franck und G. Cario, *ZS. f. Phys.*, 11, 16, 1922; 17, 202, 1923. Ср. также Дж. Франк, У. Ф. Н., 4, 62, 1924.

⁵⁾ Следует иметь в виду, что далеко не во всех случаях фотохимическая сенсibilизация объясняется таким простым механизмом. нередки случаи, когда процесс сенсibilизации состоит из двух или нескольких стадий, из которых первая есть фотохимическая реакция сенсibilизатора, а последующие темновой катализ продуктами этой реакции. Таков, например, механизм распада озона, сенсibilизированного хлором или бромом (K. Bonhoeffer, *ZS. f. Phys.* 13, 94, 1926) или механизм сенсibilизации актинометрической жидкости Эдера (Ср. Т. К. Молодой и Э. В. Шпольский, *Журн. Прикл. Физ.* 3, 57, 1926). В случае газовых реакций усло-

отметить, что на возможности существования подобных реакций впервые уже в 1908 г. указал Штарк¹⁾, который предложил для них название „термофотохимических“ реакций.

Предельный случай возбуждения есть ионизация молекулы. Как мы видели, в целом ряде реакций, мы имеем основания ожидать, что элементарный фотохимический состоит в образовании ионов. Как правило, повидимому, первичная ионизация наблюдается во всех тех случаях, когда величина поглощаемого кванта значительно превосходит работу диссоциации и ионизационный потенциал для внешних электронов, — например, в случае действия рентгеновских или γ -лучей.

Следующая возможность для механизма элементарного фотохимического процесса есть диссоциация молекулы в первичном акте, т. е. без последующего столкновения. Примеры такой диссоциации приведены и достаточно подробно рассмотрены в предыдущем. Мы ограничимся поэтому лишь несколькими замечаниями. Условие возможности диссоциации в первичном акте есть сплошной спектр поглощения. Предшествует ли этому спектру прерывный полосатый спектр, завершающийся слиянием квантов, или получается один только сплошной спектр, или, наконец, как раз наоборот, ни слияния квантов, ни сплошного спектра вовсе не наблюдается, — это, конечно, всецело определяется особенностями строения молекулы. Именно от этих особенностей и зависит, какая часть энергии электронного возбуждения будет передана колеблющимся ядрам. Чем больше такая передача, тем длиннее система полос, тем больше вероятность достаточного ослабления связей и последующей диссоциации. И, наоборот, при малой передаче энергии ядрам получается весьма короткая система полос, связи в молекуле почти не изменяются и диссоциации не происходит. Примером молекул последнего типа могут служить молекулы SiN или молекулы циана (фиолетовые полосы)²⁾. Примером молекул первого типа могут служить молекулы галоидов: хлора, брома и иода. Количество энергии электронного возбуждения, передаваемое ядрам возрастает в порядке: иод, бром, хлор. В соответствии с этим максимум абсорбции у иода лежит в сплошной части спектра, недалеко от места схождения кантов (на расстоянии, примерно, $400 \text{ \AA}$), у брома — значительно дальше (расстояние $900 \text{ \AA}$), и, наконец, у хлора — абсорбция в месте схождения кантов ничтожна, а максимума она достигает в сплошной части на расстоянии $14'0 \text{ \AA}$ от начала ее³⁾. Это значит, что в силу особенностей

внем возможности простого механизма сенсibilизации является прерывистый спектр поглощения сенсibilизатора. (Vp. J. Franck u. P. Jordan, Anregung von Quantensprünge durch Stösse.)

1) J. Starck, Phys. ZS. 9, 893, 1908.

2) H. Spöner, Ergebn. d. exakt. Naturwiss., 6, 81, 1927.

3) H. Kuhn, ZS. f. Phys., 39, 77, 1926.

строения молекулы хлора, при возбуждении ее настолько значительная энергия передается колеблющимся ядрам, что молекула с наибольшей вероятностью распадается на атомы, разлетающиеся с большой кинетической энергией. Именно этим, очевидно, объясняется тот факт, что в то время как интенсивная флюоресценция молекулярного иода хорошо известна и легко осуществима, у брома Вуд¹⁾, несмотря на применение сильнейших источников света, мог обнаружить только следы флюоресценции, а хлор вообще никакой флюоресценции не давал. Несомненно, что все эти факты должны быть приняты во внимание при исследовании механизма фотохимических реакций галогидов.

Что касается применимости закона эквивалентности в случае первичной диссоциации, то из того, что каждый элементарный акт поглощения сейчас же заканчивается фотохимической реакцией, следует что закон эквивалентности в данном случае должен выполняться строго. Факты подтверждают это очень хорошо, разумеется, за исключением тех случаев, когда процесс осложняется побочными реакциями²⁾. Равным образом становится совершенно понятным и следующий замечательный факт: квантовый выход для реакции распада I_2 всегда равен 2 совершенно независимо от давления. В интервале от весьма малых давлений, когда соударения между молекулами редки³⁾ до давлений в несколько сот атмосфер — и даже в жидком иодистом водороде⁴⁾, на один поглощенный квант распадаются всегда две молекулы вещества. Этот факт, очевидно, может быть объяснен только тем, что, каково бы ни было давление, непосредственным результатом поглощения света является оптический распад молекулы I_2 . И действительно, спектр поглощения иодистого водорода, как мы уже видели — совершенно сплошной, что вполне подтверждает наше заключение.

Мы рассмотрели таким образом два типа элементарных фотохимических процессов: возбуждение и диссоциацию в первичном акте. В. А. Анри⁵⁾ указывает на возможность еще одного, промежуточного, механизма: переводение молекулы из нормального в особое неустойчивое состояние, которое Анри называет состоянием „преддиссоциации“ (*prédissoociation*). Исследование спектров поглощения большого числа веществ привело Анри к выводу, что в ультрафиолетовой части, по мере перехода ко все более коротким волнам, вид спектра закономерно изменяется: вместо обычных полос, распадающихся на громадное коли-

¹⁾ R. W. Wood, Phil. Mag., 35, 252, 1918.

²⁾ Ср., напр., сводку R. Gerke. J. Am. Chem. Soc., Nov. 1927.

³⁾ B. Lewis, Nature, April 2, 1927, p. 493.

⁴⁾ Bodenstein und Lieneweg, ZS. f. Phys. Chem., 1926.

⁵⁾ V. Henri et R. Wurmser, Journ. d. Phys., 8, 289, 1927.

чество тонких линий, начиная с известной частоты, появляется система закономерно распределенных узких полос ($2-5\text{Å}$), которые оказываются совершенно сплошными. При еще более коротких длинах волн некоторые вещества дают еще систему более широких ($10-15\text{Å}$) полос, переходящих в целые области сплошного спектра шириною до 100Å . Таков, например, спектр поглощения паров акролеина $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{H}$: в интервале от 4130Å до 3375Å

встречаются только обычные полосы, состоящие из тонких линий: от 3375Å до 2780Å расположена система равноотстоящих узких сплошных полос, постепенно переходящих в сплошной спектр; наконец, от 2500 , примерно, до 2000Å тянется обширная область сплошного поглощения. Аналогичный характер имеют спектры поглощения фосгена, тиофосгена, производных бензола и некоторых других веществ.

В. А. Анри приписывает исчезновение тонкой структуры полос и появление сначала узких, а затем широких областей сплошного спектра тому, что при известной величине поглощаемого светового кванта молекула переходит в неустойчивое состояние, которое он и называет состоянием „преддиссоциации“ ¹⁾. В этом состоянии увеличение запаса энергии колебаний происходит квантовым, прерывным путем и вследствие этого получается система равномерно-распределенных полос. Но в каждом из этих состояний колебания молекула настолько рыхла и лабильна, что дальнейшее наложение энергии вращения происходит уже непрерывным путем. Величина квантов колебания (расстояние полос), а следовательно соответствующая частота колебаний ядер, в состоянии „преддиссоциации“ уменьшается по сравнению с нормальным состоянием, что и является внешним признаком разрыхления связей. Зато размеры молекул и, в особенности их химическая активность, значительно возрастают. Так, уксусный альдегид имеет узкие сплошные полосы абсорбции начиная от $\lambda=28000\text{Å}$, а у $\lambda=2350\text{Å}$ начинается широкая полоса абсорбции. В соответствии с этим лучи первой длины волны не разлагают молекулу, но значительно повышают ее химическую активность: молекула становится легко окисляемой; напротив, начиная от $\lambda=23000\text{Å}$, молекулы уксусного альдегида распадаются на молекулы метана и окиси углерода. Здесь, по мнению В. А. Анри, наблюдается совершенно явственная постепенность в разрушении молекулы: она

¹⁾ Аргументация и множество фактических данных собраны в „Structure des Molecules“.

сначала переходит в состояние „преддиссоциации“ и уже при большей величине кванта диссоциирует ¹⁾).

Существование переходных, неустойчивых состояний до настоящего времени, однако, окончательного подтверждения не получило. Исследования Анри относятся, в большинстве случаев, к сложным органическим веществам, теоретическое истолкование спектров которых далеко не закончено. Тем не менее самый факт существования подобных спектров с фотохимической точки зрения представляет огромный интерес.

Мы видим, таким образом, что хотя ни одна из трех теорий, изложенных в первой главе, не может претендовать на универсальную истинность, все процессы, которые ими указываются в качестве элементарных, на самом деле происходят в различных случаях. Дальнейшие успехи в истолковании механизма фотохимических реакций мы должны ожидать как от чисто фотохимических работ, так и от исследования строения молекул — исследования, развивающегося за последние годы с огромной быстротой.

¹⁾ „Structure des Molécules“, p. 100.