

УРОВНИ ЭНЕРГИИ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ ¹⁾).

Дж. Франк, Геттинген.

Тема „Уровни энергии атомов и молекул в их отношении к химической связи“ настолько обширна, что я, на протяжении предоставленного мне времени, смогу рассмотреть лишь отдельные части ее. При этом я позволю себе поступить таким образом, что в первой части моего доклада я остановлюсь на экспериментальных доказательствах квантового характера восприятия и отдачи энергии атомами и молекулами, с тем чтобы во второй части подойти к вопросу о химической связи.

Мы будем исходить от основных представлений модели атома Бора, которые я могу предполагать известными настолько, что достаточно их лишь коротко напомнить. Мы должны, однако, не упускать из виду, как это особенно сильно подчеркивает сам Бор, что всякая модель, которая использует законы классической механики, является лишь приближением к действительности. Для строгих расчетов надо пользоваться новой квантовой механикой, с таким значительным успехом развитой Гейзенбергом, Шрёдингером, Борном, Дираком, Иорданом и др. Однако интересующие нас сегодня вопросы обмена энергии при атомных элементарных процессах можно нагляднее всего изложить при помощи воззрений, называемых более или менее серьезно „классической квантовой теорией“.

¹⁾ Доклад, читанный в заседании Немецкого Физического общества 10 декабря 1927 года, опубликован в Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1928 г., № 3, p. 445.

Атомы и молекулы построены из ядер и электронов. Электроны обращаются вокруг положительных ядер по квантово-избранным планетным орбитам. Переход между различными квантовыми состояниями атомов и молекул может быть вызван путем поглощения или испускания монохроматического света, причем уравнение Бора $h\nu = W_A - W_E$ управляет соотношением между энергией в начальном и конечном состоянии элементарного процесса и частотой поглощаемого или испускаемого излучения. Атомы и молекулы могут существовать лишь в этих избранных квантовых состояниях. В энергетически наиболее устойчивом низшем квантовом состоянии атомы находятся — при низкой температуре — в нормальных условиях. В высших квантовых состояниях атомы и молекулы неустойчивы. Среднюю продолжительность жизни этих состояний можно приблизительно вычислить из классического затухания излучения. По истечении этого времени, которое имеет порядок величины $10^{-8} - 10^{-9}$ сек, атомные образования, находящиеся в высших квантовых состояниях, возвращаются в низшие состояния и, следовательно, в конце концов, в нормальное состояние. Однако квантовые переходы с испусканием и поглощением происходят не между всеми возможными квантовыми состояниями, но вероятность перехода управляется так называемыми принципами отбора, которые теоретически хорошо обоснованы. Это влечет за собой существование возбужденных состояний атомов и молекул, которые не являются в обычном смысле неустойчивыми, но обладают известной устойчивостью. Такие состояния называют метастабильными. В них атомы и молекулы могут существовать более продолжительное время порядка величины 0,1 сек. При помощи этих воззрений можно в принципе объяснить линейные серии атомных спектров и полосатые спектры молекул. Всего проще выглядят спектры поглощения, так как в этом случае начальным состоянием является лишь нормальное состояние атомов или молекул. В спектре поглощения, таким образом, должны иметься все дозволенные переходы от основного состояния к высшим квантовым состояниям. В качестве примера атомного спектра я приведу абсорбционную серию газообразного натрия

(рис 1). На основании этого спектра можно отчетливо установить закономерность переходов и относительное положение уровней энергии атома. Абсорбционная линия с наибольшей длиной волны обладает квантом энергии, которого достаточно, чтобы перевести атом из основного состояния в низшее состояние возбуждения. У натрия это есть дублет D -линий.



Рис. 1.

Следующая линия дает переход ко второму состоянию возбуждения. Так как линии, при возрастании

квантового числа, все теснее сближаются, то ясно, — и вычисление это подтверждает, — что разность энергии между высшими квантовыми состояниями с возрастанием квантового числа становится все меньше, так что для бесконечно высокого квантового состояния энергетически сколь угодно близкие соседние состояния и будут возможными квантовыми состояниями. Этой непрерывной последовательности возможных квантовых состояний по ту сторону места схождения отвечает сплошной спектр поглощения, который на нашем рисунке виден недостаточно хорошо. Если мы изобразим вместо спектральных линий энергетическую диаграмму, в которой положения уровней энергии относительно друг друга изображаются параллельными линиями, то мы получим следующую картину (рис. 2): первая линия изображает основной уровень, вторая — соответствует первому состоянию возбуждения и т. д. Если мы создадим путем поглощения D -линий возбужденный атом в первом состоянии возбуждения, то мы должны, если вследствие столкновения атомов между собой испускание света не будет нарушено, получить флуоресценцию, а именно монохроматическую, так называемую резонансную флуоресценцию, в частности, обратное испускание D -линий. Атом возвращается из первого состояния воз-

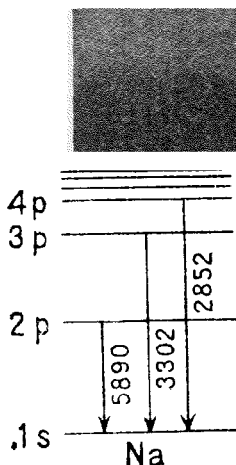


Рис. 2.

будет нарушено, получить флуоресценцию, а именно монохроматическую, так называемую резонансную флуоресценцию, в частности, обратное испускание D -линий. Атом возвращается из первого состояния воз-

буждения с испусканием света в основное состояние. Если мы будем освещать наши пары натрия высшими членами абсорбционной серии, то мы в таком случае получим уже не только испускание возбуждающей линии, но также и возможность перехода между высшими уровнями. Вследствие этого мы получим целый ряд линий, смотря по характеру переходов между этими уровнями. Отсюда уже прямо становится понятным закон Стокса для флуоресценции, согласно которому не может существовать свет флуоресценции, частота которого была бы больше, нежели частота возбуждающего света. До тех пор, пока экспериментируют при низкой температуре и не имеется никаких вторичных процессов, доставляющих энергию, это соотношение полностью выполняется. Далее с теорией Бора согласуется тот факт, что в спектрах флуоресценции встречаются лишь те линии, которые отвечают дозволенным переходам между уровнями, лежащими ниже первоначально возбужденного путем поглощения. По мере перехода ко все более высоким сериальным уровням, спектральное испускание в соответствии со все новыми возможностями переходов становится богаче. Резкое изменение наступает, однако, как только мы переходим границу сгущения и налагаем хотя бы очень слабое электрическое поле. В этом случае наступает вместо испускания света ионизация газа. При освещении светом, длина волны которого равна длине волны границы серии, мы создаем атомы, у которых квантовая орбита электрона бесконечно удалена от положительного остатка атома. В таком случае силы между электроном и положительным остаточным ионом становятся бесконечно малыми. Мы можем при помощи очень слабого электрического поля заставить выделяться оторванные электроны и положительные ионы на соответственно заряженных электродах, т. е. получим электропроводность газа. Если мы будем освещать светом с длиной волны более короткой, нежели длина волны места сгущения, то также наступает ионизация, ионы и электроны разделяются с относительной кинетической энергией, которая равна избытку энергии поглощаемого светового кванта по отношению к световому кванту места схождения. Воссоедине-

ние ионов в атомы происходит на самом электроде. Этот процесс, повидимому, происходит без свечения, причем освобождающаяся энергия большей частью превращается в тепло. Таким образом в данном случае на смену флуоресценции появляется фотоэлектрическая ионизация газов. При исследовании паров щелочных металлов, в соответствии с предсказанием теории Бора, рядом исследователей было обнаружено появление ионизации при освещении светом с длиной волны более короткой, нежели длина волны места сгущения. Если выбрать концентрацию ионов и электронов достаточно большой и не налагать электрического поля, то при воссоединении носителей зарядов в газе наступает свечение, в котором находятся все спектральные линии, соответствующие переходам между изображенными уровнями энергии; в таком



Рис. 3.

случае сплошные спектры на конце серии появляются в спектре испускания. Подобный спектр у земных источников недавно был обнаружен Пашеном.

Рассмотрим таким же беглым образом спектры молекул, причем мы, ради простоты, будем рассматривать двухатомную молекулу. В этом случае спектр является гораздо более сложным, как это видно из рис. 3, изображающего полосатый спектр иода. Весь спектр, который изображен на этом рисунке, возникает вместо одной единственной спектральной линии атома, обусловленной переходом электронной системы от низшего уровня возбуждения к основному состоянию. Усложнение вызвано тем, что у молекулы не только электронная система может существовать в квантово-избранных состояниях, но также и энергия колебания атомов относительно друг друга и энергия вращения ядер молекулы друг около друга обладают квантовыми состояниями, могущими изменяться при поглощении или испускании света, подчиняясь условию частот Бора.

Сделаем теперь, удобства ради, допущение (не отвечающее действительности), что край („кант“) наиболее длинноволной полосы — так называют те группы линий, которые видны на снимке, — вызывается квантовым изменением одной только электронной системы, без одновременного изменения энергии вращения и колебаний. В таком случае следующий кант в спектре поглощения возникает при том же изменении электронной системы, на которое налагается еще увеличение колебательной энергии на один квант колебания; третий кант — отвечает увеличению энергии колебаний на два кванта и т. д.

Таким образом закономерность серии кантов в данном случае позволяет установить закономерность системы квантов колебания, отвечающих одному электронному перескоку. Строение отдельной полосы определяется квантами вращения молекулы. Кванты вращения обладают

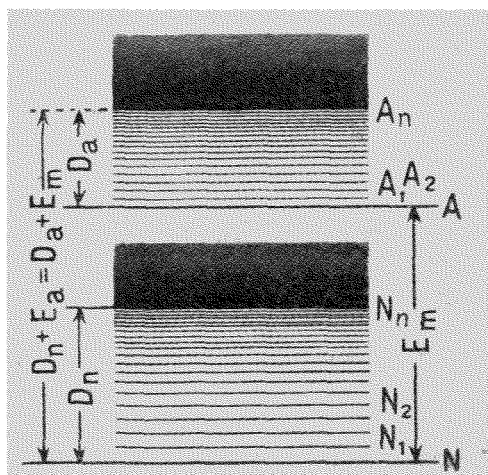


Рис. 4.

наименьшими размерами, ввиду относительной медленности соответствующих периодов вращения. Уже при нормальной температуре молекулы газа находятся в весьма большом числе различных состояний вращения. Согласно принципу отбора, число квантов вращения путем поглощения или испускания света может изменяться на ± 1 . Структура отдельной полосы в спектре поглощения обусловлена тем, что молекулы, которые находятся в самых различных состояниях вращения, изменяют свое электронное состояние, свою энергию колебаний и в то же время свою энергию вращения на ± 1 квант вращения. Ясно, что если бы мы захотели нанести на одной диаграмме все уровни энергии молекулы, как это мы делали у атома, то мы получили бы совершенно ненаглядную схему. Поэтому

я приведу здесь (рис. 4) упрощенную схему, на которой некоторые уровни электронной энергии изображены длинными параллельными черточками, а системы соответствующих квантовых состояний колебания — более короткими штрихами. Уровни вращения — опущены. Мы видим, что в соответствии с тем фактом, что канты полос на приведенной спектрограмме (рис. 3) разделены почти одинаковыми расстояниями, величина первых квантов колебания почти постоянна.

Скажем несколько слов о флуоресценции двухатомной молекулы соответствующей резонансной флуоресценции одноатомного газа. По нашей энергетической диаграмме можно ясно установить, чего следует ожидать. Если мы будем освещать молекулу монохроматическим светом, то, в зависимости от выбора длины волны этого света, мы создадим не-



Рис. 5.

которое совершенно определенное состояние возбуждения молекулы. Если мы произвольно выберем это последнее, то при возвращении электронной оболочки в нормальное состояние будет испущена не только та линия, которая вызвала возбуждение, но и другие линии, соответствующие возможностям перехода молекулы как в нормальное состояние без колебаний, так и в большое число состояний колебания основного состояния. Так как энергия вращения может изменяться лишь на ± 1 квант, то мы получим в этом случае ряд дублетов, у которых расстояние между линиями соответствует разности в ± 1 квант вращения, между тем как из расстояния соседних дублетов можно вычислить энергию квантов колебания. На рис. 5 мы видим результаты, которые получил Вуд при монохроматическом освещении паров иода. Эти результаты полностью совпадают с теоретическим предвидением. Таким образом мы приходим к следующему заключению: опыты с абсорбцией дают нам систему кван-

тов колебания невозбужденной молекулы, опыты с флуоресценцией — систему квантов колебания основного состояния. Этими фактами мы часто будем пользоваться в дальнейшем.

После того как планкова гипотеза световых квантов получила многочисленные подтверждения и после того как было установлено описанное в общих чертах совпадение спектральных свойств атомов и молекул с теорией Бор^а, не могло уже оставаться сомнений в дискретности энергетических уровней атомов и молекул. Однако очень важно, что существуют независимые методы обнаружения как раз этой дискретности. Чтобы не терять много времени, я приведу в качестве примера последних лишь некоторые результаты исследования электронных соударений. В этих исследованиях квантовая потеря энергии ударяющих электронов или же квантовое приобретение энергии подвергаемых ударам атомов и молекул устанавливается на основании „характеристики“ (диаграммы тока и напряжения) электронного тока. Электроны при этом, вообще говоря, испускаются накалированной проволокой с малыми скоростями; путем наложения соответствующим образом выбранных полей электронам можно сообщить любую кинетическую энергию, после чего им предоставляется возможность вступать в соударения с молекулами исследуемого газа. Путем исследования характеристики электронных ударов можно установить величину потери энергии, которая имела место при соударении, а путем изучения продуктов удара — обнаружить, возбуждается ли при соударении излучение или же происходит ионизация. Наконец, определяя e/m образовавшихся ионов, можно установить природу последних и таким образом, например, узнать, связана ли с процессом ионизации диссоциация молекул.

После того как эти исследования были начаты, они были разработаны различными исследователями и различными методами. Для того чтобы показать, как отражается квантовое поглощение энергии на „характеристиках“ электронных токов, я приведу несколько кривых. Прежде всего мы видим (рис. 6), как соответствующим образом выбранное расположение может сделать видимым возбуждение низшего кван-

тового скачка одноатомного газа. В данном случае дело идет о возбуждении ртути. Мы видим, что при малых напряжениях кривая идет как обычная характеристика тока

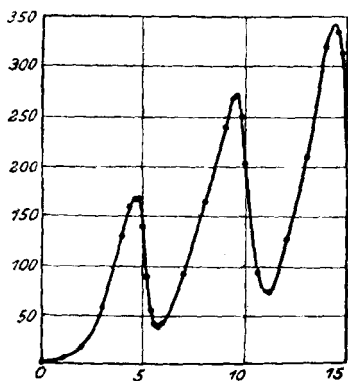


Рис. 6.

и напряжения: примерно так же, как характеристика термоэлектронной эмиссии. При некотором критическом ускоряющем поле электроны приобретают такой запас энергии, что они при соударении с атомами ртути переводят их в ближайшее высшее квантовое состояние. Здесь электроны теряют свою энергию. Они уже не могут теперь достигнуть слабо отрицательно заряженного электрода, так как по-

следний отталкивает медленные электроны. Поэтому ток резко падает. Если повысить приложенное напряжение, то с возрастанием скорости электронов ток снова возрастает до тех пор, пока электроны не приобретут вторично достаточную энергию для того, чтобы при столкновении с атомами Hg возбудить первый квантовый переход последних. Этот процесс периодически повторяется в местах, которые являются целыми кратными потенциала возбуждения.

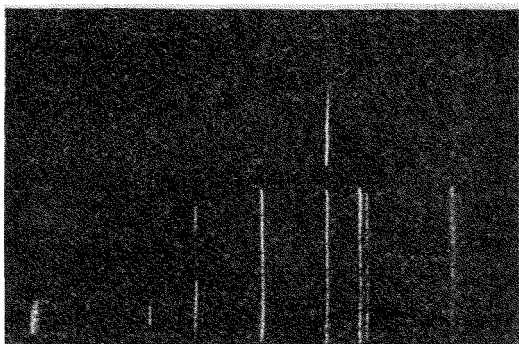


Рис. 7.

Доказательства того, что в таких случаях атомы переводятся на первую ступень возбуждения, можно получить спектроскопически. В тех местах трубки, где электроны отдают свою энергию атомам, должно испускаться характерное

для данного сорта атомов резонансное излучение, т. е. должен появляться так называемый однолинейный спектр, состоящий из одной только резонансной линии.

На рис. 7 мы видим, что действительно излучается только одна спектральная линия, хотя в дуговом спектре соответствующего элемента, который приведен внизу, имеется много ярких линий. Диаграмма рис. 8 показывает, как кривые тока-напряжения, при соответствующей схеме опыта, позволяют обнаруживать появление высших ступеней возбуждения. Многочисленные изломы на кривой, которая также получена для ртути, показывают как постепенно, с возрастанием энергии возникают все новые ступени возбуждения. Этому отвечает постепенное присоединение дальнейших спектральных линий. Наконец, рассмотрим еще одну кривую, которая покажет нам, каким образом на этих кривых зависимости тока от напряжения можно демонстрировать ионизацию. Эта кривая (рис. 9) получена также в одноатомном ртутном паре. Мы видим, что ток остается слабым до некоторого критического напряжения, при котором наступает ионизация. Получается такое впечатление, что при найденном таким образом ионизационном потенциале число вновь освобожденных электронов очень велико. В действительности же этого нет. Резкий излом кривой обусловлен

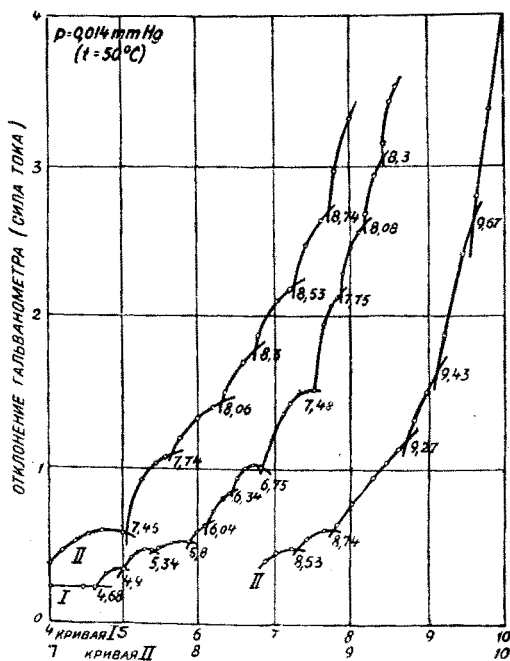


Рис. 8.

тем, что уже очень немногочисленные вновь образованные положительные ионы, вследствие их малых скоростей, нарушают облако пространственного заряда электронов. — Таким путем для большого числа одноатомных газов определены уровни возбуждения и ионизационные потенциалы, причем полученные величины оказываются в полном совпадении с теми, которые можно предсказать на основании спектрограммы по Бору. В некоторых случаях, особенно тогда, когда абсорбционная серия исследуемого вида атомов лежит

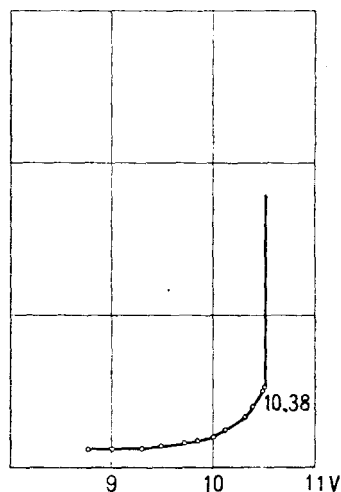


Рис. 9.

настолько далеко в ультрафиолетовой части, что спектроскопически ее можно осуществить лишь очень слабо, метод электронных соударений позволяет предварительно установить положение уровней энергии; затем спектроскопические методы, конечно, гораздо более точные, позволяют подтвердить результат. Равным образом, при исследовании электронных ударов впервые были обнаружены метастабильные состояния. При соответствующем расположении опыта, возбуждение этих состояний резко отзывается на кривых зависимости

тока от напряжения, несмотря на то, что эти переходы, которые под действием света практически никогда не наступают, также и под действием электронных ударов возбуждаются значительно реже других.

Исследования электронных соударений с молекулами, естественно разработаны не так далеко, как в случае одноатомных газов. Независимо от технических трудностей (появление продуктов разложения и пр.), в этом случае выступает принципиальное осложнение, которое состоит в том, что вместе с переходом электронной оболочки молекулы в другое состояние естественно изменяется энергия колебаний, а также — хотя и незначительно — энергия вращения.

Мы имеем здесь аналогию с теми результатами, которые мы видели ранее при рассмотрении полосатых спектров. Поэтому, грубо говоря, из кривых зависимости тока от напряжения можно определить лишь приблизительное положение области сильной абсорбции. Существенные результаты относительно процессов ионизации у молекул были получены в недавнее время путем определения e/m образовавшихся ионов. Аппаратура в этих опытах сходна с той, которой Астон пользовался при изучении изотопов. Эти исследования показали, что путем электронного удара молекула не может быть ионизирована без того, чтобы более или менее значительная часть энергии не была отдана на увеличение колебаний молекулы. В связи с этим находится тот факт, что на основании исследований электронных ударов можно выводить некоторые заключения о работах диссоциации молекулярных ионов и молекул.

Вместо электронных ударов для возбуждения квантовых скачков можно, естественно, воспользоваться соударениями атомных образований между собой. Температурное свечение газов, а также температурная ионизация последних, с таким успехом использованная Шаха (M. N. Saha) для объяснения испускания горячих звездных атмосфер, принадлежат именно к этому классу явлений.

Если взять в качестве примера земные источники, то можно назвать свечение пламен. Если химики оказываются в состоянии определять с большой чувствительностью щелочные и щелочно-земельные металлы и аналогичные вещества в пламени бунзеновской горелки, то это по тому, что пламя бунзеновской горелки — если твердые частички углерода отсутствуют — содержит лишь газы, у которых видимые спектральные линии возбуждаются с трудом. Относительная кинетическая энергия соударяющихся атомов и молекул при температуре бунзеновской горелки недостаточна для возбуждения этих газов. Напротив, щелочные и щелочно-земельные металлы имеют низко расположенные уровни энергии с переходами, ведущими к появлению видимых спектральных линий. Наиболее известным примером таких линий могут служить D -линии натрия.

Мы переходим теперь к краткому рассмотрению вопроса о том, каким образом применяется энергия возбуждения атомов и молекул. Клейн и Росселанд впервые указали на то, что из чисто термодинамических соображений следует, что процессам соударений, при которых возбуждаются квантовые скачки, отвечают обратные процессы, так называемые удары второго рода, при которых возбужденные атомы и молекулы в результате удара превращают свою энергию возбуждения в энергию поступа-

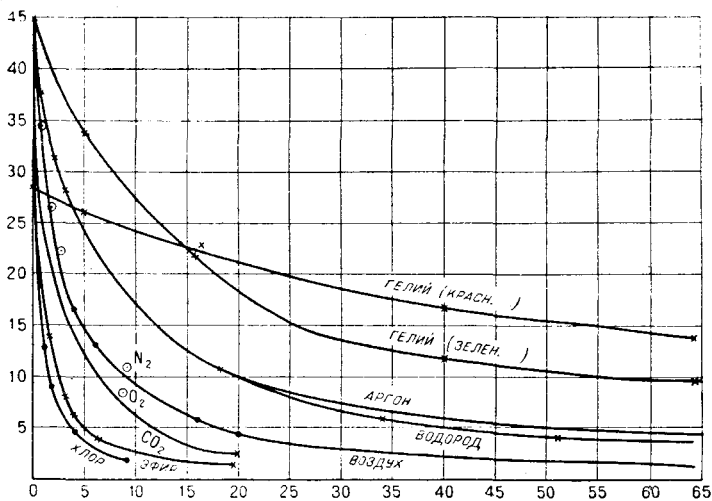


Рис. 10.

тельного движения и в другие степени свободы теплового движения. В качестве примера таких ударов второго рода можно назвать изменение флуоресценции одно- и многоатомных молекул, которое наблюдается, когда давление при исследовании флуоресценции газов берется настолько большим, что молекулы и атомы испытывают удары в течение „времени жизни“ возбужденных состояний. На следующей диаграмме (рис. 10) мы видим, каким образом изменяется интенсивность флуоресценции иода при прибавлении посторонних газов. При подмешивании благородных газов, как гелий, влияние этих газов при ударах оказывается незначительным, и потому мы получаем гораздо более слабое тушение флуоресценции,

нежели при подмешивании активных газов. Зато мы видим, что самый спектр флуоресценции изменяется (рис. 11). Под действием благородного газа возбужденная молекула при соударении отдает малые части своей энергии соударяющемуся партнеру, который приобретает соответствующее количество энергии поступательного движения. Вследствие этого мы уже не получаем чистые системы резонансных линий, которые мы видели раньше, но возбужденная молекула переходит во все близкие соседние состояния, при

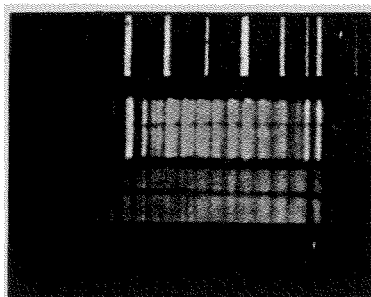


Рис. 11.

которых энергия вращений изменяется на более или менее небольшие величины. Таким образом получается практически целый полосатый спектр испускания, показанный на нижней спектрограмме рис. 11. (Верхняя спектрограмма дает резонансный спектр чистых паров иода).

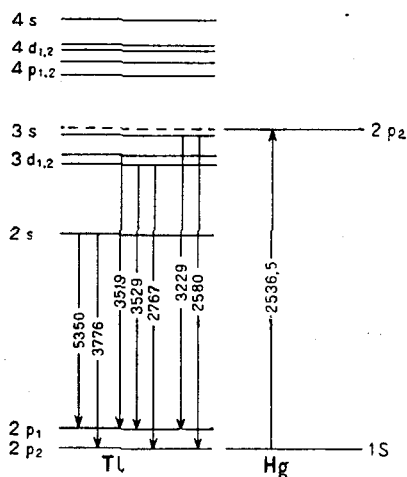


Рис. 12.

Флуоресценция иода дала нам пример перевода энергии возбуждения в тепловое движение. Другая возможность применения энергии возбуждения состоит в том, что возбужденный атом при соударении с невозбужденным использует свою энергию для того, чтобы возбудить этот последний. Возьмем в качестве примера возбужденные атомы ртути

в низшем состоянии возбуждения и заставим их соударяться с атомами паров другого металла, у которых ступени возбуждения меньше, нежели у ртути (см. рис. 12). Мы будем

наблюдать в таком случае сенсibilизированную флуоресценцию, при которой испускаются все линии, отвечающие переходам между всеми уровнями энергии, лежащими ниже первоначально возбужденного уровня энергии ртути. В некотором произвольно выбранном случае, например, в таком, когда для возбуждения требуется половина энергии возбуждения первоначально возбужденного атома, оставшаяся половина должна распределиться между соударяющимися партнерами в качестве их энергии движения. Линии, обусловленные переходами с этого уровня, должны, таким образом испускаться быстро движущимися атомами и, вследствие этого, должны обнаруживать доплеровское расширение. Это и можно наблюдать в действительности.

Видоизменением сенсibilизированной флуоресценции служит явление, которое я позволю себе назвать сенсibilизированной ионизацией. Если дать возможность сильно возбужденному атому сталкиваться с другими атомами и если притом работа возбуждения первого атома больше работы ионизации второго, то последний будет ионизирован. Это обстоятельство можно особенно хорошо установить при помощи упомянутого метода определения e/m .

Теперь мы переходим, наконец, к применению энергии возбуждения в химических процессах. Чтобы непосредственно связать этот переход со сказанным ранее, приведем в качестве примера превращение энергии возбуждения ртути, находящейся на первом уровне возбуждения, в энергию диссоциации молекул, с которыми эти молекулы ртути соударяются. Будем освещать смесь паров ртути и водорода резонансной линией паров ртути. Мы получим в таком случае разложение водорода: возникают водородные атомы, обнаруживающие все те восстанавливающие, абсорбционные и др. действия, которые характерны для H-атомов. Так как резонансная линия ртути чистым водородом не поглощается, то, естественно, что при освещении ею чистого водорода фотохимической реакции не происходит. В последнее время подобные фотохимические реакции, сенсibilизированные ртутью, изучены для большого числа веществ. Я позволю себе указать на то, что эти реакции получили даже техническое применение.

Исследования подобного рода позволяют произвести определение верхней границы работы диссоциации соответствующего типа молекул. В нашем случае работа диссоциации H_2 не должна превосходить работу возбуждения ртути. Чистым обращением рассмотренных процессов являются случаи хемилюминесценции, впервые изученные Габером и его сотрудниками. Если, например, водородные атомы сталкиваются в достаточном количестве с атомами металла, которые имеют невысокие уровни возбуждения, то должен наступить случай, когда при таком тройном ударе между двумя атомами водорода и атомом металла атомы водорода соединятся в молекулу, а освобождающаяся теплота соединения будет использована для возбуждения атома металла. И на самом деле, подобные случаи наблюдались многократно, хотя иногда процесс не является простым элементарным процессом. В качестве примера я упомяну, что Бонгёфер получил возбуждение резонансной линии ртути при посредстве рекомбинирующих водородных атомов, хотя работа диссоциации водорода меньше энергии, необходимой для испускания этой линии. Очевидно, возбуждение происходит здесь в две стадии, причем, повидимому, играет роль образование метастабильных молекул ртути, которые обладают более низкими уровнями возбуждения, нежели атомы. Можно себе представить, что при тройном ударе между молекулой Hg_2 и двумя H-атомами возникает метастабильно возбужденная молекула ртути, которая при втором тройном ударе распадается на возбужденный и нормальный атом. Ближе в рассмотрении примера я, однако, входить не буду.

Из области обычной, хорошо разработанной фотохимии, которая служит превосходнейшим школьным примером использования энергии возбуждения для химических процессов, я назову лишь некоторые отдельные случаи из числа тех, в которых можно указать первичные процессы.

Фотохимический закон эквивалентности Эйнштейна утверждает, что на всякий поглощенный световой квант возникает первично одна реагирующая молекула при условии, что квант излучения больше или равен тепловому эффекту реакции. При этом мы не считаемся со вторичными реакци-

ями. Варбург впервые показал справедливость этого закона на некоторых легко доступных для детального анализа процессах. В настоящее время, повидимому, возможно при фотохимических процессах диссоциации по виду абсорбционного спектра заключать, в каких случаях закон эквивалентности Эйнштейна в первичном процессе должен быть справедлив и в каких случаях мы — опять-таки, отвлекаясь от вторичных процессов, — должны ожидать отступлений выхода от теоретической величины. Для этого мы используем те результаты относительно природы полосатых спектров, которые мы уже частично обсуждали выше. Если мы возбуждаем молекулы путем поглощения света, то воспринятая энергия, вообще говоря, по большей части используется для возбуждения электронной системы, относительно меньшая часть идет на повышение энергии колебаний молекулы и практически ничтожная часть — на увеличение энергии вращения. Но для того чтобы осуществить диссоциацию, нужно как раз энергию колебаний или вращения молекулы сделать большей, нежели работа диссоциации. Поэтому не приходится удивляться тому, что молекула может воспринимать без распада в качестве энергии возбуждения количества энергии, во много раз превосходящие работу диссоциации. При отсутствии возмущений, как мы видели, поглощенная энергия преимущественно отдается назад в виде света флуоресценции. Если же нужно производить фотохимическое исследование, то уже для того, чтобы количество превращающегося вещества можно было проследить аналитически, давление беруг настолько большим, что возбужденные молекулы, прежде чем наступит излучение, успевают претерпеть неоднократные столкновения. Вследствие столкновения энергия возбуждения превращается в другие формы, при этом в числе многих возможностей использования этой энергии имеется и возможность наступления процесса диссоциации. Отсюда следует, что при описанных обстоятельствах первичный выход фотохимической реакции, вообще говоря, ниже того, который бы можно было ожидать на основании фотохимического закона эквивалентности Эйнштейна.

Наряду с только что рассмотренным имеются и такие случаи, когда, в результате поглощения света, одновременно с электронным скачком такое количество энергии передается колебаниям ядер, что молекула диссоциирует. В этом случае для первичного фотохимического процесса должен быть справедлив закон эквивалентности. Получается такое впечатление, что практически во всех случаях, где Варбург нашел подтверждение закона эквивалентности, происходят как раз аналогичные процессы. Для отнесения фотохимической реакции к тому или к другому классу необходимо исследование спектра абсорбции, из которого можно найти законы кантовых серий. Мы должны поэтому еще раз обратиться к рассмотрению структуры молекулярных спектров. На рис. 9 мы видели часть серии кантов в молекулярном спектре иода. На рис. 13 представлена схема всей серии кантов,

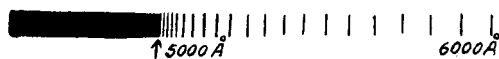


Рис. 13.

найденная из ряда фотографий спектров, снятых при различных условиях опыта. Для простоты на этом рисунке нанесены одни только канты. Мы видим, что первоначально они идут почти на одинаковых расстояниях, затем сближаются и в конце концов стремятся к месту сгущения, к которому примыкает сплошной спектр. Истолкование подобных мест сгущения полос совершенно аналогично тому, какое мы дали местам сгущения в сериальных спектрах атомов. В то время как в последнем случае происходит диссоциация на электрон и ион, в первом случае происходит диссоциация на два атомных компонента. Зная частоту места сгущения полос и пользуясь квантовым соотношением, можно вычислить соответствующую работу диссоциации, подобно тому, как можно вычислить работу ионизации из атомных сериальных спектров. Однако следует иметь в виду, что не всегда по месту схождения полос можно найти работу диссоциации на нормальные атомы, но в каждом случае следует проверить, на какие части распадается молекула. Мы это уясним себе, если воспользуемся

ранее приведенным рис. 4. Самому нижнему электронному уровню отвечает система квантов колебания нормальной молекулы. Примем сначала, что эта система принадлежит обычной гомеополярной молекуле, каковой, например, является молекула иода. Если мы, сохраняя нормальное состояние электронной оболочки, будем все увеличивать энергию колебаний, то мы, в конце концов, придем к двум нормальным атомам. Расстояние от места схождения кантов до начального уровня не колеблющейся молекулы равно нормальной работе диссоциации молекулы. Но мы не имеем никакой возможности увеличивать энергию колебаний молекулы путем поглощения света, сохраняя притом неизменной электронную систему; мы можем увеличивать энергию колебаний на достаточно значительные количества лишь при одновременном электронном переходе. Если электронный скачок в нашем случае будет соответствовать наименьшему квантовому переходу, то мы перейдем к системе колебаний возбужденной молекулы. В пределе такая возбужденная молекула распадается не на нормальные атомы, так как электронная система находится уже не в нормальном состоянии, но составными частями молекулы теперь будут нормальный и возбужденный атом. В таком случае мы получим из места сгущения полос работу диссоциации нормальной молекулы, если мы вычтем из величины, полученной на основании $h\nu$ -соотношения, энергию возбуждения, которая остается в одном из атомов.

Так как уровни возбуждения атомов в большинстве известны, то вычисление можно на самом деле произвести. Можно, однако, получить работу диссоциации молекулы в основном состоянии непосредственно, если только из исследования флуоресценции можно проследить систему квантов колебания основного состояния вплоть до места сгущения. Тот и другой метод часто применяется, и я в дальнейшем приведу таблицу, содержащую полученные таким образом результаты. К сожалению, не всегда возможно проследить серию кантов до предела. В этих случаях можно поступать таким образом, что найти закономерность серии кантов из большого числа членов ее и затем определить положение границы экстраполяцией. Конечно, такая экстраполяция

с известной точностью возможна лишь в том случае, когда наблюдению доступно достаточно большое количество кантов. В некоторых случаях при исследовании спектров испускания или абсорбции обнаруживается лишь малое количество кантов. Эти случаи отвечают переходам, при которых энергия колебаний испытывает лишь малые изменения. Наоборот, существуют случаи, в которых получается настолько значительное изменение энергии колебаний, что получаются лишь одни только сплошные спектры. В таких случаях вообще не возникают возбужденные молекулы, но всегда получается распад на компоненты, которые удаляются друг от друга с избытком кинетической энергии. Если один из компонентов представляет собою возбужденный атом, который испускает свет, то сверхнормальную скорость можно обнаружить по эффекту Доплера.

Причина больших различий в структуре полосатых спектров выясняется из обсуждения строения молекулы. Молекула состоит из колеблю-

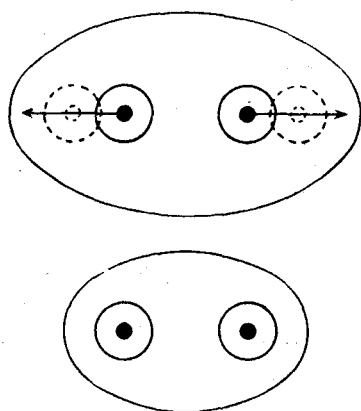


Рис. 14.

щихся друг относительно друга тяжелых ядер и из легких электронов. При переходе в новое квантовое состояние система легких электронов может испытать изменения своего пространственного распределения, которые происходят настолько быстро, что тяжелые ядра не успевают за ними следовать. Допустим, что расстояние ядер в течение квантового перехода практически совсем не изменяется. Если теперь в результате перехода электронной системы в новое состояние происходит изменение сил связи, то ядра окажутся в положении, которое не соответствует их новому положению равновесия, как это схематически показано на рис. 14 (где нижняя часть чертежа представляет нормальную молекулу, а верхняя — возбужден-

ную). Вследствие этого ядра приобретают более или менее значительный запас потенциальной энергии по отношению к их новому положению равновесия, и эту потенциальную энергию они могут превратить в энергию колебаний. Если приобретенная таким образом потенциальная энергия превосходит работу диссоциации молекулы в новом квантовом состоянии, то происходит распад молекулы. Я приведу теперь таблицу работ диссоциаций, найденных упомянутыми выше оптическими методами. Получающаяся точность по вышеприведенным причинам различна. В тех случаях, когда известны цифры, полученные термодинамическим путем, — они приведены в таблице (см. стр. 531).

В заключение я скажу еще несколько слов о том, каким образом по характеру происходящего процесса диссоциации можно судить о природе химической связи. Мы будем здесь проводить различие между ионными соединениями и атомными соединениями. При ионной связи в основном состоянии друг относительно друга колеблются положительные и отрицательные ионы, и если энергию колебаний такой молекулы усилить до величины равной работе диссоциации, не допуская квантового перехода электронной системы, то молекула в пределе распадется на ионы. Напротив, атомное соединение при усилении колебаний, осуществляемом, как говорят, адиабатически в отношении электронной системы, распадается в пределе на нормальные атомы. Обладают ли соответствующие молекулы электрическим моментом или нет, или, — пользуясь обычной терминологией, — относятся ли они к полярным или не-полярным соединениям — это с точки зрения приведенного разделения на атомные и ионные молекулы несущественно. Ибо и атомное соединение в результате поляризации может обладать электрическим моментом. Установление закономерности серии кантов путем исследования флуоресценции должно в этом случае показать, имеем ли мы дело с атомным или с ионным соединением. В тех случаях, когда исследование флуоресценции не ведет к цели, можно выводить заключение из опытов с абсорбцией. При этом нужно только иметь в виду, что атомное соединение представляет собою возбужденное состояние ионного,

	<i>D</i> спектроскопически		<i>D</i> химически		Примечание
	Volt	Cal	Volt	Cal	
Cl ₂	2 538	58 500	2,47	57 000	Физич. круговой процесс.
Br ₂	1 961	45 200	2,00	46 200	
I ₂	1 532	35 200	1,5	34 500	
O ₂	7,06	162 000			
O ₂	6,5	150 000			
Hr	4,38	101 000	3,04—4,34	70 000—101 000	
H ₂	1,8	41 600			
N ₂	11,4	263 000			
N ₂	11,75	272 000			
N ₂	прибл. 9	208 000			
CO	11,2	258 000	10,8*	249 000	Химич. круговой процесс со значением $D_{O_2} = 7,02$ V.
CO	9,8	226 000			Химич. круговой процесс со значениями $D_{O_2} = 7,02$ V и $D_{N_2} = 11,4$ V.
NO	7,9	182 000	8,3*	191 000	
S ₂	прибл. 5,2	прибл. 120 000	3,9	90 000	
Se ₂	» 3,7	» 85 000			
Te ₂	» 3,0	» 70 000			
AgI	2,3	54 000	2,05	47 000	
HI	2,9	66 000	3,0	69 300	
KCl	4,5	103 000	4,5	103 000	
KBr	3,9	91 000	4,3	100 000	
NaIrr	3,9	91 000	3,6	84 000	
Cs I	3,3	75 000	3,3	75 000	
KI	3,3	75 000	3,6	84 000	
NaI	3,2	73 000	2,7	63 000	
TH	2,6	61 000	2,6	602 000	

и наоборот, ионное соединение — возбужденное состояние атомного. Но в таком случае из диаграммы рис. 4 следует, что если основное состояние принадлежит ионному соединению, то место сгущения возбужденной молекулы может отвечать распаду на нормальные атомы. Таким образом истинные ионные соединения должны разлагаться в результате поглощения света на нормальные атомы, что и обнаружено у всех щелочно-галогидных соединений. Наоборот, галогидно-серебряные соли оказались при исследовании — как флуоресценции, так и абсорбции — атомными соединениями, покуда их исследуют в газообразной форме. Однако заключения о свойствах одного и того же соединения в твердом состоянии или в растворе нельзя выводить непосредственно из природы связи в газообразном состоянии, ибо от окружения может зависеть, какой из термов — ионного или атомного соединения — будет наиболее устойчивым. Типичными примерами в этом отношении мне представляются хлористый водород и бромистый водород: по исследованиям Бонгёфера и Штейнера по абсорбционному спектру их несомненно нужно отнести к атомным соединениям, между тем как в водном растворе они являются весьма сильными кислотами. Время не позволяет мне обосновать заключение, что в различных состояниях возбуждения работы диссоциации молекулы могут быть совершенно различны. В случае благородных газов мы в основном состоянии до сих пор вообще не имели возможности обнаружить соединение, между тем как в возбужденном состоянии таковое осуществляется, как можно без труда заключить из спектра. Я думаю, однако, что возможность подобных случаев совершенно понятна, если исходить из общепринятого представления, что характер и сила возможного соединения целиком определяются электронной оболочкой, так как последняя в различных состояниях возбуждения совершенно различна. Отсюда уже непосредственно вытекает различие в поведении молекул и атомов в различных состояниях возбуждения.
