

УСПЕХИ

В. Н. КОНДРАТЬЕВ

ФОТОХИМИЯ

ФИЗИКИ

УСПЕХИ ФИЗИКИ

В. Н. КОНДРАТЬЕВ

ФОТОХИМИЯ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА 1933 ЛЕНИНГРАД

Редакционную работу по этой книге провел Ф. Ф. Волькенштейн. Издание оформил А. И. Архангельский, корректуру держала Ф. О. Фейсельман. Наблюдал за выпуском Н. А. Сахаров. Рукопись сдана в производство 17 июля 1932 г., листы подписаны к печати в феврале, книга вышла в свет в мае 1933 г., печатных знаков в листе 38000, листов в книге 4¹/₄.
Заказ № 5871. Тираж 3000 экз. ГТТИ 611. Уполномоченный Главлита № В-25592.

Третья фабрика книги ОГИЗа РСФСР треста «Полиграфкнига» «Красный пролетарий».
Москва, Краснопролетарская, 16.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Введение

Глава I. Некоторые вопросы методики фотохимических исследований.

- § 1. Источники света 9
- § 2. Абсолютные измерения интенсивности света 19

Глава II. Спектры поглощения и элементарные фотохимические процессы.

- § 1. Структура спектров поглощения 23
- § 2. Флуоресценция и квантовый выход 36
- § 3. Первичные фотохимические процессы 40
- § 4. Роль фотохимической активации 42

Глава III. Кинетика фотохимических реакций.

- § 1. Скорости фотохимических реакций 46
- § 2. Фотохимическое равновесие¹ 52
- § 3. Зависимость квантового выхода от длины волны 55
- § 4. Цепные реакции и температурный коэффициент фотохимических реакций 59

- Библиография 66
- Именной указатель 67
- Предметный указатель 67



Введение

Благодаря применению новых физических методов исследования развитие теоретической фотохимии за последние годы ознаменовалось рядом крупных успехов. На примере фотохимии с особенной ясностью выступает плодотворность того нового направления в химии, которое именуется химической физикой и которое в основном характеризуется применением новейших достижений теоретической и экспериментальной физики в области химии. Своими успехами фотохимия в значительной мере обязана спектроскопии молекул, широкое развитие которой особенно характерно для физики наших дней. Благодаря последней в основном и главным удалось выяснить природу элементарных фотохимических процессов, являющихся главным, решающим звеном, определяющим весь дальнейший ход большинства фотохимических реакций. Знание элементарных процессов наряду с новыми представлениями об активации молекул позволило вплотную подойти к установлению механизма большого, с каждым днем увеличивающегося числа фотохимических реакций — последнему этапу всякого исследования в области химической кинетики. С новым этапом фотохимии связано также выяснение истинной природы основного фотохимического закона — закона Эйнштейна, с многочисленными исключениями из последнего, оказавшимися в результате детального исследования кинетики и механизма фотохимических реакций и лишь подтверждающими этот закон.

Всякий фотохимический процесс связан с возбуждением светом той или иной длины волны таких химических реакций, которые в темноте или вовсе не идут или идут с крайне малой скоростью. При этом химически активным является свет таких длин волн, которые поглощаются молекулами данного вещества, т. е. которые производят те или иные изменения (возбуждение, диссоциация) в молекулах. Нужно, однако, сказать, что обратное положение, что всякий свет, поглощаемый данным веществом, способен вызвать ту или иную химическую реакцию, неверно, как это следует из целого ряда фактов и как это теоретически совершенно очевидно.

Поглощательная способность любого вещества количественно характеризуется его коэффициентом поглощения α , входящим в формулу закона Ламберта:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (1)$$

которая определяет интенсивность света I , прошедшего слой поглощающего вещества толщиной x , при первоначальной интенсивности I_0 (интенсивность падающего света). Иногда вместо коэффициента поглощения α пользуются показателем поглощения κ , связанного с первым соотношением:

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa, \quad (2)$$

где λ — длина волны поглощаемого света. Как α , так и κ являются функциями длины волны. Для всех без исключения веществ эта зависимость α (или κ) от длины волны выражается графически в виде кривой ($\lg \alpha - \lambda$), обладающей одним или несколькими максимумами. Кроме того, эти величины зависят от парциального давления p или концентрации c (в случае растворов) поглощающего вещества, причем в случае большинства веществ эта зависимость заключается в прямой пропорциональности между α или κ и p (или c). Во всех этих случаях относительное изменение интенсивности света, проходящего сквозь данную поглощающую среду, при $p \cdot x = \text{const}$ (или $cx = \text{const}$) не зависит от отдельных значений p и x (закон Бэра).

Отклонения от закона Бэра, наблюдающиеся в некоторых веществах, объясняются различными побочными обстоятельствами (например изменением степени диссоциации при различных концентрациях в случае некоторых растворов). Наибольший интерес для фотохимии представляют, однако, отклонения от закона Бэра в случае газов, где истолкование этих отклонений проливает свет на природу элементарных фотохимических процессов.

Всякая молекула, поглотившая квант света фотохимически активной длины волны, становится активной, т. е. способной к реакции. Это положение было сформулировано Эйнштейном [1]¹ в 1912 г. в его законе эквивалентности — основном

¹ Цифры в прямых скобках здесь и в дальнейшем обозначают ссылку на библиографический указатель, помещенный в конце книги, в отличие от цифр в круглых скобках, обозначающих ссылку на формулу. (Прим. ред.)

законе фотохимии, согласно которому число прореагировавших молекул N должно равняться числу поглощенных квантов $h\nu$, т. е.

$$N = \frac{Q}{h\nu}, \quad (3)$$

где Q — полное количество поглощенной лучистой энергии*

Этот закон является до сих пор руководящим законом для всякого фотохимического исследования несмотря на громадное количество отклонений от него. Эти отклонения связаны с рядом причин физического и химического свойства, так или иначе воздействующих на активированные светом молекулы. Одни из этих причин замедляют реакцию, дезактивируя активные молекулы. В этих случаях квантовый выход η , определяемый отношением числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов, т. е. к числу активированных молекул:

$$\eta = \frac{N}{Q/h\nu} \quad (4)$$

становится меньше (иногда значительно меньше) единицы. Из причин, уменьшающих квантовый выход, мы здесь назовем обратное испускание поглощенного света активированной (возбужденной) молекулой и дезактивацию, т. е. потерю энергии возбуждения при столкновении активной молекулы с молекулой постороннего вещества, не принимающего участия в реакции (удар второго рода, см. ниже). Первая из этих причин играет решающую роль при низких давлениях, когда промежутки времени между столкновением активной молекулы с реагирующим с нею партнером больше средней продолжительности жизни активной молекулы. Действие второй причины проявляется обычно в присутствии таких посторонних веществ (например растворителя при фотохимических реакциях в растворах), молекулы которых способны воспринимать энергию активных молекул (при столкновениях с последними), которая может быть ими излучена, или же в результате последующих столкновений обесценена путем превращения в тепло. Увеличение квантового выхода, наоборот, обуславливается факторами, благоприятствующими реакции. Здесь единственной причиной, приводящей к квантовым выходам, большим единицы, являются вторичные или побочные процессы, идущие вслед за первичным процессом, вызванным непосредственным воздействием света, и приводящие к восстановлению активных молекул за счет

Таблица 1

Реакция	Квантовый выход
Окисление хирина кислородом	0,05
$C_6H_4NO_2CHO \rightarrow C_6H_4NOCOOH$	0,1
$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	0,25
Окисление хирина хромовой кислотой	0,7
$3O_2 \rightarrow 2O_3$	1
Гидролиз хлороплатиновых кислот	1
$2HJ \rightarrow H_2 + J_2$	2
$C_2H_4J_2 + J_2 \rightarrow C_2H_4 + 2J_2$	25
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	200
$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	100
Гидролиз ацетона	100
$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$	100 000
$4HJ + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2J_2$	1 000 000
$Br_2 + C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2Br + HBr$	1 000 000

энергии экзотермических превращений. Таковы в частности цепные реакции и поэтому квантовый выход, значительно превышающий единицу, всегда является безошибочным критерием цепного характера реакции. В качестве иллюстрации того, насколько колеблется величина квантового выхода в случае различных реакций, мы приводим табл. 1, частично заимствованную из книги Кистяковского «Фотохимические процессы» [2].

Из приведенной таблицы видно, что наряду с реакциями, квантовый выход которых значительно меньше единицы, имеют место реакции, в которых в результате поглощения одного кванта света реагируют до 10^6 молекул. Подробное изучение действия всех факторов, влияющих на величину квантового выхода, приводит к установлению механизма данной реакции. В этом механизме основным исходным звеном является первичный процесс, связанный с поглощением света, и только к этому процессу и применим закон Эйнштейна. Поэтому наиболее правильной формулировкой этого закона будет следующая: число активированных молекул равно числу поглощенных квантов света. Дальнейшая же судьба активных молекул, следовательно и величина квантового выхода определяются действием различных физико-химических факторов, которые чужды закону Эйнштейна.

Основным вопросом, возникающим при попытке определить роль света, возбуждающего данную химическую реакцию, является вопрос о характере воздействия света на молекулу

реагирующего вещества. В классической химии на этот вопрос существовало два диаметрально противоположных ответа. Первый из них вытекает из теории Варбурга [3], согласно которой первичный фотохимический процесс, имеющий место в момент поглощения активного света молекулой, заключается в диссоциации последней. Таким образом, согласно этой точке зрения активная молекула, возникшая в результате поглощения светового кванта, является молекулой, диссоциировавшей на составные части. Второй ответ на поставленный выше вопрос дает теория Штерна и Фольмера [4], утверждающая, что активная молекула является возбужденной молекулой. Нужно, сказать, что в настоящее время обе эти теории, претендовавшие на всеобъемлющий охват всей области фотохимических процессов, представляют собою в значительной мере анахронизм. Правильное решение вопроса, как очень часто наблюдается в подобных случаях, является компромиссным для обеих теорий. Наряду с фотохимическими реакциями, где первичное действие света заведомо закрепляется в расщеплении поглощающих молекул на составные части (разложение NH_3 , Cl_2O , реакции хлорирования углеводородов и др.), нам с достоверностью известны реакции, в которых первичный фотохимический процесс является обычным возбуждением молекулы (разложение NOCl видимым светом, образование озона из кислорода и др.). Подробному рассмотрению этого важного вопроса в свете современных физических представлений посвящен конец главы II и глава III настоящего очерка.

Глава I

Некоторые вопросы методики фотохимических исследований

§ 1. Источники света

Мне представляется не лишним вкратце коснуться здесь некоторых вопросов методики фотохимических исследований, поскольку в научной литературе на русском языке эти вопросы совершенно не освещались.

Одним из основных вопросов фотохимической методики является вопрос об источниках света. Все источники света можно разделить на два класса: источники, обладающие сплошным спектром, и источники, дающие линейчатый спектр. К числу первых относятся солнечный свет, лампы накаливания, неоновый штифт, различные вспышки, подводная искра; источниками линейчатого спектра являются различные дуги, искры,

из них особенно часто употребляется ртутная дуга. Краткой характеристике каждого из этих источников света и будут посвящены нижеследующие строки.

В случае большинства источников сплошного спектра распределение энергии по длинам волн более или менее приближается к распределению энергии в спектре абсолютно черного тела. В этом последнем, как известно [5], количество энергии в области спектра от $\lambda - \frac{1}{2} d\lambda$ до $\lambda + \frac{1}{2} d\lambda$, испускаемой единицей поверхности, выражается законом испускания Планка:

$$E d\lambda = c_1 \lambda^{-5} \left(l \frac{c_2}{\lambda T} - 1 \right)^{-1}. \quad (5)$$

Здесь c_1 и c_2 — постоянные, связанные со скоростью света c , постоянной Планка h и болтцмановской постоянной k следующими соотношениями:

$$c_1 = c^2 h \quad \text{и} \quad c_2 = \frac{ch}{k}$$

и имеющие следующие числовые значения:

$$c_1 = 5,9 \cdot 10^{-6} \frac{\text{см}^2 \text{эрг}}{\text{сек}} \quad \text{и} \quad c_2 = 1,430 \text{ см} \cdot \text{град}.$$

Путем простого дифференцирования по λ из формулы (5) получается следующее соотношение между длиной волны λ_m , на которую приходится максимум интенсивности излучения абсолютно черного тела, и его температурой T (закон смещения Вина):

$$\lambda_m T = \frac{c_2}{\beta}, \quad (6)$$

где β имеет следующее числовое значение: $\beta = 4,9651$. Подставляя это значение в формулу (6), мы получаем:

$$\lambda_m T = 0,288 \text{ см} \cdot \text{град}. \quad (6')$$

Распределение энергии в спектре абсолютно черного тела при различных температурах изображено на рис. 1. Как это видно из приведенного рисунка, с повышением температуры наряду с увеличением количества испускаемой энергии, приходится на каждую длину волны, происходит смещение максимума испускания в сторону коротких длин волн.

Интегрирование выражения $E_\lambda d\lambda$ по всей области спектра (от $\lambda = 0$ до $\lambda = \infty$) дает полное количество энергии, испускаемой абсолютно черным телом при температуре T . Для этого количества энергии таким путем получается следующее выражение (закон Стефана-Больцмана):

$$w_a = \sigma T^4 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \text{сек}}, \quad (7)$$

где $\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 c^2 h^3}$ имеет следующее числовое значение:

$$\sigma = 5,764 \cdot 10^{-5} \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \text{сек град.}^4}$$

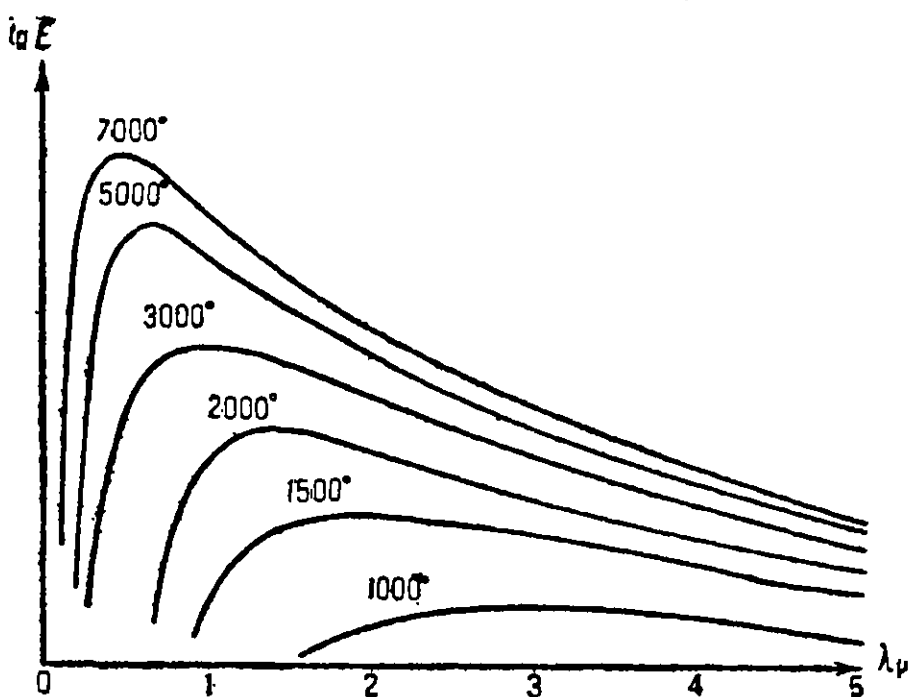


Рис. 1.

Таким образом на основании законов излучения абсолютно черного тела мы можем вычислить как полное количество энергии, так и распределение интенсивности в спектре последнего.

Однако излучение существующих источников света отличается от излучения абсолютно черного тела, в отдельных случаях более или менее приближаясь к последнему. И все же законы абсолютно черного излучения имеют то практическое значение, что они позволяют грубо оценить общее количество испускаемой лучистой энергии и характер распределения энергии в спектре большинства источников света. Вообще интенсивность излучения любого источника света всегда меньше интенсивности излучения абсолютно черного тела, имеющего ту же тем-

пературу. Ближе всего к последнему приближается излучение печи, снабженной небольшим отверстием: излучение, исходящее из этого отверстия, можно считать практически абсолютно черным. Этот факт имеет то важное практическое значение, что мы можем путем сравнения интенсивностей излучения данного тела и нашей печи (в определенном спектральном интервале) определить экспериментально абсолютную интенсивность первого (см. ниже). Укажем еще как на экспериментальный факт, что излучение всякого источника света тем ближе к излучению абсолютно черного тела, чем выше его температура и чем короче длина волны этого излучения.

Одним из наиболее употребительных источников света при фотохимических и других исследованиях является солнце. Распределение энергии в спектре солнца показано на рис. 2 (спектр дневного света). Это распределение, в основном напоминающее распределение энергии в спектре абсолютно черного излучения,

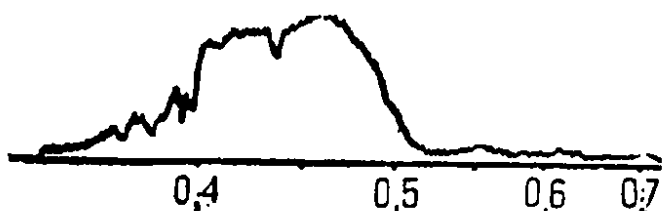


Рис. 2.

отличается от последнего в различных отношениях. Главные причины этого различия сводятся к следующему. Прежде всего, несмотря на его сравнительно высокую температуру (около

6000°C), солнце, конечно, нельзя считать абсолютно черным телом. Кроме того, различные части солнца имеют различную температуру и воспринимаемое нами излучение является результатом наложения излучений, исходящих из различных частей солнца. Далее, спектр солнца испещрен темными линиями и полосами поглощения (фраунгоферовы линии), обусловленными наличием поглощающих веществ как в наружном слое самого солнца (хромосфера), имеющего более низкую температуру, так и в земной атмосфере. Фраунгоферовы линии отчетливо видны на микрофотограмме дневного света, изображенной на рис. 2. В частности значительное ослабление солнечного спектра в красной его части вызвано поглощением красных лучей атмосферным кислородом («атмосферные полосы» кислорода). С другой стороны, резкий обрыв солнечного спектра в близкой ультрафиолетовой части (около 3000 \AA) обусловлен поглощением озона, имеющегося в значительном количестве в верхних слоях атмосферы (на высоте около 50 км). Наконец, укажем еще на изменения распределения энергии в спе-

ктре солнечного света, связанные с рассеянием света в земной атмосфере (это рассеяние является в частности причиной голубого цвета неба). И все же, применяя законы абсолютно черного излучения к солнечному излучению, мы получаем довольно близкие значения его температуры. Так, если производить определение температуры солнца по формуле Стефана-Больцмана (7) на основании измеренного количества полной энергии, падающей на 1 см^2 земной поверхности (перпендикулярной к лучам), равной $2,5 \frac{\text{кал}}{\text{см}^2 \text{ мин}}$, — получается $T = 6300^\circ \text{ К}$. Из максимума излучения, приходящегося приблизительно на 4600 \AA (рис. 2) на основании формулы Вина (6) получается $T = 6260^\circ \text{ К}$. Наиболее точные астрофотометрические измерения дают для эффективной температуры солнца, т. е. для температуры, которую должно иметь абсолютно черное тело, обладающее таким же спектральным распределением энергии, какое наблюдается в солнечном излучении, — величину 5740° К .

Другим, не менее употребительным в фотохимической практике источником света являются лампы накаливания. Испускательная способность (монохроматическая) нити последних, определяемая как отношение приходящейся на данную длину волны интенсивности света, испускаемого металлом нити (E_λ), к интенсивности соответствующего излучения абсолютно черного тела, имеющего ту же температуру ($E_{\lambda a}$):

$$e_\lambda = \frac{E_\lambda}{E_{\lambda a}} 100\% \quad (8)$$

является сложной функцией длины и температуры. Поэтому абсолютное количество энергии, испускаемой данным металлом при какой-либо температуре в определенной спектральной области, может быть определено лишь эмпирическим путем. В нижеприводимой таблице (табл. 2) мы даем значения измеренной испускательной способности (монохроматической) вольфрама — металла, наиболее употребительного в лампах накаливания, для двух длин волн: 4670 и 6650 \AA и для различных температур. Кроме того, в той же таблице приведены значения полной испускательной способности вольфрама (e_t), определяемой отношением

$$e_t = \frac{W}{W_a} 100\% \quad (9)$$

($W_a = \sigma T^4$), а также количество энергии, испускаемой единицей поверхности вольфрама (в ваттах), при различных температурах.

Таблица 2

Испускательная способность, монохроматическая (e_λ) и полная (e_t) вольфрама (в %) и полное количество испускаемой энергии ($I \frac{W}{\text{см}^2}$).

$T^\circ_{\text{абс}}$	e_{4670}	e_{6650}	e_t	I	$T^\circ_{\text{абс}}$	e_{4670}	e_{6650}	e_t	I
300	50,5	47,0	3,2	0,0015	2200	46,6	43,1	27,9	37,18
500	49,8	46,6	5,3	0,019	2400	46,3	42,7	29,6	55,8
800	49,0	46,0	8,8	0,206	2600	46,0	42,3	31,1	80,8
1000	48,6	45,6	11,4	0,654	2800	45,8	41,9	32,3	112,9
1200	48,2	45,2	14,4	1,691	3000	45,5	41,5	33,4	153,9
1400	47,8	44,8	17,4	3,82	3200	45,2	41,1	34,1	203,0
1600	47,5	44,3	20,7	7,77	3400	45,0	40,7	34,8	264,0
1800	47,2	43,9	23,6	14,22	3655	44,7	40,2	35,4	360,0
2000	46,9	43,5	26,0	23,72					

Приведем еще некоторые данные для угля, платины, вольфрама и нернстова штифта — также довольно употребительного источника света. Нернстов штифт представляет собою стерженек из твердого окисла одного или нескольких редких элементов (чаще всего 99,1% ThO_2 и 0,9% CeO_2), через который пропускается ток (для чего стерженек или штифт предварительно нагревается). При прохождении тока через штифт окисел электролитически разлагается на кислород и металл, причем последний на воздухе снова окисляется. Количество излученной энергии определяется в основном выделяющимся при прохождении тока джоулевым теплом.

В табл. 3 приведена температура яркости для длины волны 6650 Å, т. е. температура абсолютно черного тела, при которой в области этой длины волны последнее имеет ту же яркость, что и данное тело, имеющее температуру, указанную в первом столбце таблицы, а также цветная температура, т. е. температура, при которой цвет (кажущийся) абсолютно черного тела совпадает с цветом данного тела при температуре первого столбца. Эта таблица дает некоторые представления об излучении приведенных в ней источников света. Мы видим, что распределение энергии в спектре раскаленных металлов и окислов заметно разнится от распределения энергии в спектре абсолютно черного тела (разница между T_B и T_C и T). В этом отношении ближе всего к излучению абсолютно черного тела находится излучение угля.

Из источников сплошного спектра укажем еще на вспышки алюминия и магния (смешанных с окислителем типа KClO_3 ,

Таблица 3

Температура яркости (T_B) и цветная температура (T_C), соответствующая истинной температуре $T^{\circ}_{\text{абс}}$.

$T_{\text{абс}}$	T_B				T_C			
	C	Pt	W	Нернст. штифт	C	Pt	W	Нернст. штифт
1000°	995	950	966	1065	—	1011	1006	—
1200	1189	1124	1149	1277	—	1222	1210	—
1400	1382	1296	1330	1491	1396	1435	1414	—
1600	1574	1466	1509	1705	1590	1649	1619	1631
1800	1766	1634	1684	1922	1785	1865	1825	1857
2000	1958	1800	1857	2140	1984	2083	2033	2074
2200	2150	—	2026	2361	2187	—	2242	2265
2400	2340	—	2192	—	—	—	2452	2426
2600	—	—	2356	—	—	—	2663	—
2800	—	—	2516	—	—	—	2878	—
3000	—	—	2673	—	—	—	3094	—

или KMnO_4). Эти источники удобны в том отношении, что они позволяют легко дозировать количество света. Распределение энергии в спектре вспышек то же, что в спектре калящихся металлов. Сплошной спектр вспышки в случае алюминия в зеленой части прерывается полосами поглощения AlO . Наконец, следует указать еще на дугу, горящую при высоком давлении (несколько десятков атмосфер), и на искру, проходящую между электродами, погруженными в жидкость (например воду). При нормальном давлении спектр дуг и искр является прерывистым (линейчатым). Однако при больших давлениях или в жидкой среде происходит расширение линий и спектр становится сплошным. Распределение энергии в спектре дуг и искр определяется условиями разряда (главным образом плотностью тока). Характерной особенностью спектра этих источников света является отсутствие резкого максимума интенсивности, наблюдающегося в спектре раскаленных тел. Впрочем, последнее не относится к спектру дуги, горящей при большом давлении в условиях, когда температура дуги достигает нескольких тысяч градусов (до 6000°C). В этом последнем случае распределение энергии приближается к распределению энергии в спектре солнца (Луммер).

Из источников линейчатого спектра в фотохимической практике обычно употребляются дуги и искры. Спектр дуг и искр между металлическими электродами состоит из многих сотен

линий, более или менее равномерно распределенных по длинам волн. Однако среди всей массы линий обычно значительно выделяются своей интенсивностью определенные группы линий, расположенных в небольшом спектральном интервале. Так, в спектре медной дуги, имеющем в области 8100—1200 Å более 1000 линий, в условиях отсутствия самообращения¹ по их большой яркости резко выделяются линии 3274,0 и 3247,55 Å. Аналогичные группы интенсивных [линий] наблюдаются и в спектрах других дуг.

Такие группы линий особенно характерны для искр, где явление самообращения практически отсутствует, так как линии искрового спектра испускаются ионизированными атомами и

Таблица 4

Fe 2400 (группа линий)	Cd 2320—2144
Tl 2380	Zn 2139—2026
Sb 2311	Mg 2026
Ki 2300 (группа линий)	Al 1990

поэтому не поглощаются нейтральными атомами. Концентрация же ионов на периферии разряда недостаточна для того, чтобы вызвать заметное самообращение.

В приводимой вверху этой страницы таблице (табл. 4) указаны области нахождения групп наиболее интенсивных линий в случае различных металлических искр.

Что касается питания дуг и искр, то обычно дуги горят при рабочем напряжении в несколько десятков вольт и при силе тока в 5—10—20 ампер, для чего напряжение в 110—220 вольт подводится к электродам через соответствующее сопротивление. Искра обычно питается напряжением от 10 000 до 100 000 вольт, источником которого служит трансформатор или индуктор. Параллельно электродам искры включается емкость, присутствие которой значительно усиливает линии искрового спектра.

Наиболее употребительным источником линейчатого спектра является ртутная дуга. Преимущества последней заключаются

¹ Самообращение заключается в том, что линии, излучаемые при переходах атомов в нормальное состояние (резонансные линии) и обычно являющиеся в дуговых спектрах наиболее интенсивными, поглощаются атомами, находящимися в периферических частях дугового разряда. Самообращение наиболее сильно при больших плотностях тока, когда имеет место заметное испарение электродов.

в том, что спектр ртутной дуги небогат линиями, вследствие чего выделение отдельных, наиболее интенсивных линий сравнительно легко осуществимо. Что касается распределения интенсивности между линиями ртутного спектра, то в зависимости от условий горения дуги (ее мощности и температуры), а также в зависимости от ее конструкции относительные интенсивности отдельных линий колеблются в довольно значительных пределах. Особенно значительны колебания интенсивности линии

Таблица 5

λ	I	λ	I	
2537	1,0	4339	4,88	
3123 } 3131 }	6,24	4348 } 4359 }		
3650 } 3654 } 3663 }		9,00		4916 } 5461 }
4047 } 4078 }	2,65		5679 } 5769 } 5790 }	12,8

2536,7 Å — резонансной линии ртути, единственной самообращающейся линии в области длин волн, больших 1900 Å. В табл. 5 приведены относительные интенсивности (по отношению к интенсивности линии 2536,7 Å, принятой за единицу) отдельных наиболее ярких линий и групп линий спектра обычной кварцевой ртутной дуги (по Ладенбургу рабочее напряжение — 85 V, ток — 2A).

Как видно из таблицы, в обычной дуге резонансная линия (2537 Å) имеет незначительную интенсивность по сравнению с другими линиями спектра. Причиной этого является ее самообращение. Для избежания самообращения этой, одной из наиболее эффективных в фотохимическом смысле линий ртутного спектра, обычно дугу искусственно охлаждают для уменьшения плотности паров. Кроме того, очень часто с помощью электромагнита приближают разряд к оконку через которое выходит испускаемый дугою свет, уменьшая тем самым толщину поглощающего слоя. Особенно удачной является конструкция ртутной дуги, предложенная Кеном и Бек-

Таблица 6

Материал	Толщина слоя в мм	Область прозрачности
Флуорит	1—2	90 000 — 1270 Å
Каменная соль	2	180 000 — 1770 Å
Кристаллич. кварц	9	40 000 — 1850 Å
Плавленный кварц	—	40 000 — 2100 Å
Парафин	0,01	— 2300 Å
Желатин	0,07	— 2440 Å
Увиоль	1—0,5	— 2500 Å
Целлулоид	0,08	— 2700 Å
Слюда	0,01	— 2800 Å
Обычн. стекло	1—0,5	20000 — 3500 Å
Эбонит	0,3	— 8200 Å

кером и усовершенствованная Франкенбургером [6]. Эта дуга горит при низком давлении и отличается большой относительной интенсивностью линии 2537 Å. Ее отличительная особенность, кроме указанной значительной интенсивности резонансной линии (для уменьшения плотности ртутного пара разрядное пространство иногда окружается коаксиальной трубкой, внутри которой — между нею и собственно дугой — пропускается струя воды), состоит в том, что дуга монтируется внутри реакционного сосуда, что обуславливает максимальное использование света.

Подробное описание этой конструкции дуги имеется в цитированной выше работе Франкенбургера.

Для выделения определенной линии или спектральной области, кроме монохроматоров, описание которых не входит, однако, в нашу задачу, пользуются обычно светофильтрами. Хотя монохроматоры дают возможность изолировать очень узкие спектральные участки, по сравнению с фильтрами их большим недостатком является незначительная светсила, так как применение щелей, а также потери при отражении в оптической системе монохроматора сильно ослабляют свет. Вверху этой страницы мы приводим таблицу (табл. 6) наиболее употребительных материалов с указанием области спектра, для которой эти материалы являются прозрачными.

Экраны или приборы, сделанные из этих материалов, позволяют выделить широкую спектральную область (например, отделить видимую часть спектра от ультрафиолетовой). Для выделения же более узких областей спектра или отдельных линий обычно пользуются цветными фильтрами или комбинацией фильтров. Эти фильтры представляют собою обычно тонкий слой желатины (нанесенный на стекло), насыщенной той или иной краской, или же раствор краски или вообще окрашенного вещества. В последнее время для выделения резонансной ртутной линии (2537 \AA) особенно часто пользуются слоем газообразного хлора определенной толщины, поглощающего почти все видимые и ультрафиолетовые линии ртутного спектра, за исключением линии 2537 \AA и более коротких, которые, однако, при отсутствии самообращения имеют ничтожную интенсивность по сравнению с этой линией и которые, кроме того, могут быть в свою очередь отфильтрованы.

§ 2. Абсолютные измерения интенсивности света

В целях определения величины квантового выхода при фотохимических исследованиях необходимы измерения абсолютного количества поглощенного света. Так как количество поглощенной энергии равно

$$Q = (I_0 - I)t,$$

то для измерения величины Q необходимо измерить в отдельности величину падающей лучистой энергии I_0 и величину энергии прошедшего через поглощающий слой света I . Всякое абсолютное измерение требует предварительной градуировки измерительного прибора, для чего необходимо иметь источник света, для которого известна как абсолютная величина излучаемой энергии, так и распределение энергии по спектру. Одним из наиболее употребительных нормальных источников света является лампа Гефнера. Последняя представляет собою латунный вылуженный внутри цилиндрический стакан объемом около 0,25 л, снабженный нейзильберовой фитильной трубкой длиной 25 мм и внешним и внутренним диаметром в 8,3 и 8 мм. Фитиль состоит из мягких бумажных нитей, заполняющих всю фитильную трубку. Горючим в лампе Гефнера является амилацетат (азоамилацетат $C_7H_{14}O_2$). При длине пламени в 40 см лампа Гефнера излучает одну гефнеровскую свечу. При этих условиях (одна свеча) лампа Гефнера на расстоянии 1 м от нее излучает количество энергии, рав-

ное $900 \frac{\text{эр}^2}{\text{см}^2 \text{сек}}$. Что касается распределения энергии в лампе Гефнера по длинам волн, то для видимой области спектра распределение энергии следует закону:

$$E_{\lambda} = \text{const} \lambda^{-6,4} e^{-\frac{1,4300}{1,75} \frac{1}{\lambda}} \quad (10)$$

Другим нормальным источником света может служить уже упомянутая нами печка с небольшим отверстием, излучение которой очень близко к абсолютно черному излучению, так что для определения интенсивности мы здесь можем применять законы абсолютно черного излучения.

Не останавливаясь на других нормальных источниках света, мы перейдем непосредственно к краткому описанию некоторых из наиболее употребительных методов измерения интенсивности света. Мы здесь рассмотрим методы болометрический, термоэлектрический, фотоэлектрический и фотографический. Болометрический метод заключается в том, что свет, энергию которого необходимо измерить, фокусируется на очень тонкую (несколько десятых микрона толщиной) платиновую пластинку, покрытую сажей или платиновой чернью в целях возможно более полного поглощения падающих на пластинку лучей. Вследствие происходящего при этом нагревания пластинки меняется ее сопротивление и, измеряя это изменение сопротивления с помощью моста Уитстона, можно найти абсолютную величину лучистой энергии (производя предварительную градуировку болометра при помощи нормального источника света). Чувствительность современных болометров доведена до 10^{-7} градусов (вакуумные болометры). Термоэлектрический метод основан на применении термостолбика, включенного в цепь чувствительного гальванометра и также предварительно проградуированного с помощью нормального источника света. Нужно, однако, сказать, что этот метод, как и болометрический, пригоден лишь для измерения лучистой энергии в более или менее широкой спектральной области. В этом отношении по сравнению с обоими методами большим преимуществом обладает фотоэлектрический метод, особенно пригодный для измерения энергии источников монохроматического света. Другим преимуществом этого метода является строгая пропорциональность между количеством лучистой энергии и фототоком. Фотоэлектрический метод особенно пригоден при измерении малых интенсивностей света, так как он допускает почти неограниченные возможности усиления тока.

Однако по своей точности фотографический или фотометрический метод далеко превосходит все остальные методы и поэтому за последние годы получает все более и более широкое применение. Кроме того, этот метод пригоден для измерения интенсивности света любой длины волны как монохроматического, так и в широкой спектральной области (различные сорта современных фотографических пластинок чувствительны к свету, начиная от очень коротких рентгеновых лучей вплоть до приблизительно $12\ 000\ \text{Å}$; инфракрасные лучи длин волн, больших $12\ 000\ \text{Å}$, для фотохимии практически не представляют никакого интереса). Этот метод применяется обычно таким образом, что два пучка света — один непосредственно от источника света, а другой после прохождения через реакционный сосуд — фокусируются на фотографическую пластинку. Путем фотометрического определения почернений, получившихся на пластинке в результате действия обоих пучков света, определяют относительное уменьшение интенсивности света, прошедшего через поглощающую среду. Для этого, однако, необходимо знать кривую почернения данного сорта пластинок. А так как почернение пластинки, определяемое величиной (закон Шварцшильда-Штарка):

$$S = I^q t^p \quad (11)$$

(где I — интенсивность света, t — время экспозиции, а q и p — некоторые константы, зависящие от сорта пластинок, а также от проявителя и времени проявления), сложным образом зависит как от интенсивности света, так и от условий фотографического процесса, то определение кривой почернения представляет собою довольно кропотливую задачу. Поэтому очень часто сравнивают (фотометрическим путем) не различные почернения, вызванные светом прямого и ослабленного поглощением в реакционном сосуде пучков, а искусственным образом ослабляя интенсивность прямого пучка, добиваются того, чтобы почернения пластинки, вызванные обоими пучками за одно и то же время, были одинаковы. Тогда степень ослабления прямого пучка $\frac{1}{n}$ дает непосредственно относительную интенсивность второго, так как из равенства почернений

$$\left(\frac{I_0}{n}\right)^q t^p = I^q t^p$$

в этом случае следует, что

$$\frac{1}{I_0} = \frac{1}{n}$$

Здесь специфичность показателей q и p не играет никакой роли, так как условия проявления и время экспозиции одинаковы для обоих почернений. Искусственное ослабление прямого пучка можно осуществить различными способами. Обычно на пути этого пучка ставится решетка с определенной относительной площадью просвета или же определенное поглощающее вещество, коэффициент поглощения которого для данной длины волны или спектральной области известен: меняя толщину поглощающего слоя, можно легко добиться равенства интенсивностей обоих пучков. Что же касается определения абсолютной величины поглощенной энергии, т. е. величины $Q = I_0 - I$, то здесь, как и во всех предыдущих методах, необходимо сравнение интенсивности данного источника (также путем получения одинаковых почернений) с интенсивностью одного из нормальных источников света.

В заключение этой главы укажем еще на один химический способ определения абсолютной интенсивности света, разработанный Франкенбургером [6] специально для определения интенсивности линии 2537 \AA ртутного спектра, которая, как мы уже отмечали выше, представляет исключительный интерес для фотохимии. По своей простоте этот химический метод оставляет далеко за собой все прочие методы. Идея этого метода заключается в том, что пучок монохроматического света или света узкой спектральной области направляют в поглощающую этот свет среду, способную реагировать под влиянием этого света, причем толщину слоя подбирают так, чтобы весь падающий свет нацело ею поглощался. Для определения интенсивности света необходимо точно знать величину квантового выхода той фотохимической реакции, которая идет в этой среде. Тогда, измеряя количество прореагировавшего за определенное время вещества, из величины квантового выхода нетрудно найти число поглощенных квантов $N \frac{1}{\eta}$, следовательно и величину поглощенной энергии $Q = h\nu N \frac{1}{\eta}$. В случае линии 2537 \AA для определения количества поглощенной энергии по этому методу особенно удобна реакция гидролиза монохлоруксусной кислоты



квантовый выход которой (для линии 2537 \AA) в большом интервале концентраций в точности равен единице. Количество

прореагировавшей кислоты определяется здесь простым титрованием образующегося HCl с помощью AgNO_3 .

Читателя, желающего более подробно познакомиться с методикой и техникой фотохимических исследований, мы отсылаем к книге Вейгерта «Optische Methoden der Chemie», Leipzig, 1928.

Глава II

Спектры поглощения и элементарные фотохимические процессы

§ 1. Структура спектров поглощения

В зависимости от природы поглощающего вещества и характера электронных уровней, возбуждаемых актом поглощения света, спектры поглощения могут быть линейчатыми, линейчато-полосатыми и сплошными. Линейчатые спектры наблюдаются в случае одноатомных газов и паров. При не очень высоких температурах эти спектры связаны с переходами электрона внутри атома с нормального уровня на один из возбужденных уровней. Частота поглощаемого при этом света связана с поглощенной энергией W , равной разности энергии атома в нормальном и соответствующем возбужденном состояниях, соотношением

$$W = h\nu. \quad (12)$$

Получившийся таким образом возбужденный атом существует в качестве такового обычно в течении 10^{-8} сек. (отметим, что нередки случаи, когда продолжительность жизни возбужденного атома достигает 10^{-7} и 10^{-6} сек.), после чего атом возвращается в нормальное состояние, испуская поглощенную им энергию в виде кванта света $h\nu$. Это обратное испускание поглощенного света называется флуоресценцией. В зависимости от условий, в которых находится возбужденный атом, поглощенная им энергия может быть вся испущенной в виде флуоресценции или же частично. Так, если возбужденные атомы за время их существования успевают претерпеть такие столкновения с окружающими их атомами или молекулами (или стенкой сосуда, в котором производится опыт), при которых их энергия возбуждения трансформируется в энергию возбуждения сталкивающихся с ними частиц или же в кинетическую энергию (удары второго рода, см. ниже), то флуоресценция оказывается в большей или меньшей степени ослабленной (явление

тушения флуоресценции). Это ослабление или тушение флуоресценции тем больше, чем меньше промежуток времени между двумя последующими столкновениями возбужденного атома с какой-либо посторонней частицей, т. е. чем больше парциальное давление тушащего газа.

Линейчато-полосатые спектры наблюдаются в случае молекул (с числом атомов, большим одного) как в газообразном, так и в жидком и в твердом состояниях. В отличие от спектров одноатомных веществ эти спектры состоят из отдельных более или менее узких полос, которые как правило в свою очередь состоят из отдельных линий (тонкая структура полос). Так спектр поглощения двуокиси азота (3 полосы) [7] состоит из отдельных тонких линий (относительно размытости линий в третьей полосе см. ниже). Кроме того, эти линии сгущаясь образуют резкую границу (кант) полосы. Впрочем, наличие резкого канта не является характерным для полос, особенно в случае сложных молекул. Полосатая структура молекулярных спектров связана с присущей двух- и многоатомным молекулам колебательной энергией. Для уяснения себе основных черт структуры молекулярных спектров нам здесь достаточно рассмотреть спектры двухатомных — наиболее простых молекул. Так как каждая молекула, находясь в определенном электронном состоянии, может иметь больший или меньший запас колебательной энергии и так как колебательную энергию двухатомной молекулы с большим приближением можно представить в виде двучлена:

$$W_v = h\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (13)$$

где ω_e и $\omega_e x_e$ — некоторые постоянные (ω_e называется частотой собственных колебаний молекулы, постоянная $\omega_e x_e$ характеризует степень ангармоничности колебаний), а v — целое число ($v = 0, 1, 2, \dots$) — колебательное квантовое число, — то, обозначая электронную энергию молекулы через W_e , для полной энергии молекулы W (вращательную энергию молекулы мы пока не принимаем во внимание) мы получаем следующее выражение:

$$W = W_e + W_v = W_e + h\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (14)$$

Так выражается энергия двухатомной молекулы в любом устойчивом электронном состоянии. Отмечая штрихами входящие в формулу (14) величины, относящиеся к возбужденному состоянию молекулы, на основании соотношения (12) для частот ν

полос поглощения, отвечающих переходу из ν (нормального) в ν' (возбужденное) состояние, мы получаем следующее выражение:

$$\nu = \nu_e + \omega_e' \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e' x_e' \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (15)$$

где

$$\nu_e = \frac{W_e' - W_e}{h}.$$

Если поглощающие молекулы находятся в нулевом ($\nu = 0$) колебательном состоянии (не колеблются), что имеет место при низких температурах, то выражение (15) принимает следующий более простой вид:

$$\nu = \nu_e' + \omega_e' \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e' x_e' \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (15')$$

где

$$\nu_e' = \nu_e - \frac{1}{2} \omega_e + \frac{1}{4} \omega_e x_e.$$

В этом наиболее простом случае спектр поглощения состоит из ряда полос, расстояния между которыми равны:

$$\Delta\nu = \frac{d\nu}{d\nu'} = \omega_e' - 2\omega_e' x_e' \left(\nu' + \frac{1}{2} \right), \quad (16)$$

т. е. убывают с возрастанием колебательного квантового числа ν' (и частоты ν). Таким образом полосы поглощения, сближаясь с увеличением ν , образуют серию полос, сходящихся к некоторой определенной границе (ν_c), положение которой приблизительно (поскольку формула (15) сама является приближенной) можно определить, положив $\frac{d\nu}{d\nu'} = 0$. Отсюда для максимального значения колебательного числа ν'_{max} получаем:

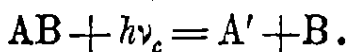
$$\nu'_{max} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2x_e'}. \quad (17)$$

Подставляя это значение в формулу (15), находим значение частоты ν_c , отвечающей границе схождения полос:

$$\nu_c = \nu_e' + \frac{\omega_e'}{4x_e'}. \quad (18)$$

Выясним физический смысл границы схождения полос. Для этого обратимся к рис. 3 (стр. 26), изображающему потенциальную

энергию (U) молекулы, в нормальном и возбужденном состояниях (кривые n и a) как функцию расстояния (r) между атомами, составляющими молекулу. D и D' обозначают теплоту диссоциации соответственно нормальной и возбужденной молекул. Короткие горизонтальные линии соответствуют колебательным уровням молекулы. Эти уровни сходятся к определенным границам (прямые $A+B$ и $A'+B$ на рис. 3), отвечающим состоянию диссоциации нормальной и возбужденной молекул. Схождение уровней v' и отображается в спектре поглощения в схождении полос к границе ν_c . Таким образом эта граница соответствует диссоциации молекулы AB в результате поглощения света частоты ν_c согласно схеме:



Исследование спектров поглощения целого ряда двухатомных газов (J_2 , Br_2 , Cl_2 , O_2 и др.) показали, что поглощение не исчезает при $\nu = \nu_c$, но продолжается в область больших частот, однако в этой области спектр поглощения является сплошным. На рис. 3 поглощение в этой области соответствует переходу на участок кривой a , лежащей выше асимптоты $A'+B$.

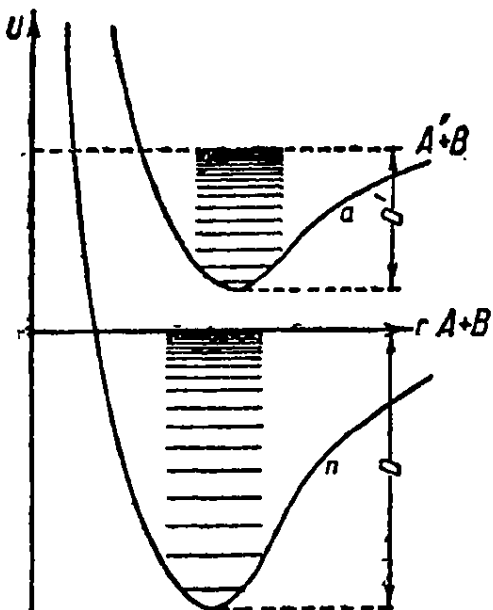
Это значит, что поглощение в этой области всегда приводит к диссоциации молекулы на атомы $A'+B$, причем, в зависимости от величины поглощаемой частоты, разлетающиеся атомы получают ту или иную кинетическую энергию. Эта кинетическая энергия определяется из соотношения:

$$\frac{m_A v_A^2}{2} + \frac{m_B v_B^2}{2} = h(\nu - \nu_c), \quad (19)$$

причем на основании закона постоянства центра тяжести ($m_A v_A = m_B v_B$) получается, что эта энергия следующим образом распределяется между обоими атомами:

$$\begin{aligned} T_A &= \frac{m_A v_A^2}{2} = \frac{m_B}{m_A + m_B} h(\nu - \nu_c), \\ T_B &= \frac{m_B v_B^2}{2} = \frac{m_A}{m_A + m_B} h(\nu - \nu_c). \end{aligned} \quad (20)$$

Рис. 3.



Таким образом мы видим, что при поглощении света в сплошной области спектра возникают атомы, обладающие в момент возникновения тем или иным запасом кинетической энергии, и тем большим, чем больше разница между частотой поглощающего света и частотой, отвечающей границе схождения полос. Так при фотохимической диссоциации иодистого водорода (HJ) в области $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ образуются атомы H и J, между которыми избыточная кинетическая энергия распределяется следующим образом ¹:

$$T_H = 22,33 \frac{\text{б.кал.}}{\text{моль}}; \quad T_J = 0,17 \frac{\text{б.кал.}}{\text{моль}}.$$

Свободные атомы, появляющиеся в результате поглощения света молекулами (в области сплошного поглощения), в целом ряде случаев удалось непосредственно обнаружить тем или иным методом. Особенно наглядны в этом отношении опыты Тернера [8], которому удалось констатировать спектроскопическим путем (по спектру поглощения) появление атомов иода при освещении парообразного молекулярного иода угольной дугой.

Однако в случае большинства газов спектр поглощения является или сплошным или же линейчато-полосатым. В первом отсутствует область дискретного, во втором — область сплошного поглощения. Это обстоятельство находит себе объяснение в принципе Франка-Кондона, определяющем распределение интенсивности в спектре поглощения. Согласно этому принципу максимальной интенсивностью обладают полосы поглощения, которые связаны с такими квантовыми переходами, при которых расстояния между ядрами атомов в молекуле не меняется. Для уяснения этого принципа обратимся к рис. 4 и 5 (стр. 28), на которых изображены два случая взаимного расположения потенциальных кривых (аналогичных кривым, изображенным на рис. 3) нормального и возбужденного состояний молекулы (a и n). На рис. 4 изображены кривые для такого случая, когда равновесные расстояния между атомами в нормальной и возбужденной молекулах (r_e и r'_e) близки между собою. Как это явствует из

¹ Энергия, отвечающая границе схождения ($\lambda = 3200 \text{ \AA}$), вычисленная из энергии диссоциации молекулы HJ, на H и J, в этом случае равна $89,5 \frac{\text{б.кал.}}{\text{моль}}$; энергия же $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ — $112 \frac{\text{б.кал.}}{\text{моль}}$; $M_H = 1$, $M_J = 127$. M_H и M_J — атомные веса водорода и иода.

рисунка, в этом случае наиболее вероятными переходами (в смысле принципа Франка-Кондона) с невысоких колебательных уровней нормальной молекулы будут переходы на такие участки (уровни) кривой возбужденного состояния, которые лежат ниже асимптоты $A' + B$. Отсюда видно, что в этом случае спектр поглощения будет состоять из дискретных полос, сплошная же часть спектра будет совершенно отсутствовать. Другими словами, в этом случае действие света сведется к простому возбуждению молекулы без ее распада на атомы (о возможности диссоциации молекулы в этом случае см. ниже). Такой именно характер имеют спектры поглощения H_2 , C_2 , N_2 , P_2 , Cs_2 , ClO_2

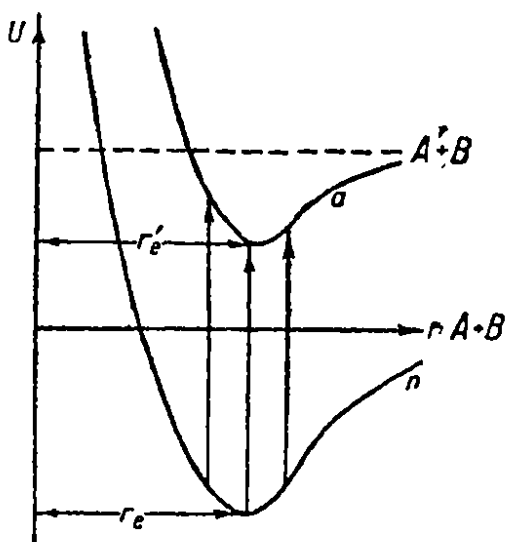


Рис. 4.

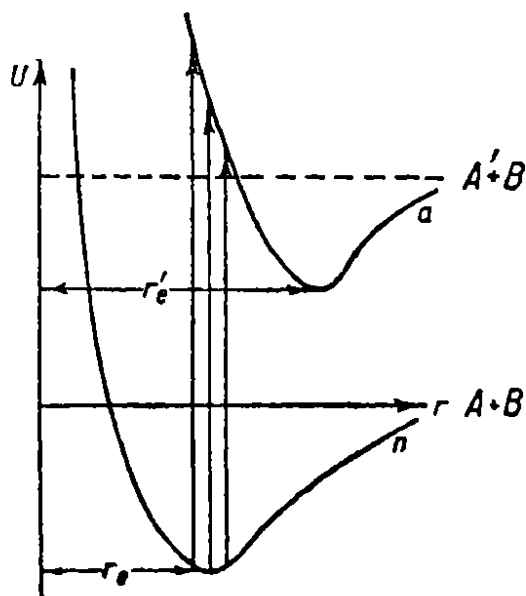


Рис. 5.

и целого ряда других веществ. На рис. 5 изображены потенциальные кривые, соответствующие другому крайнему случаю, когда расстояние между атомами в возбужденной молекуле значительно превосходит то же расстояние в нормальной молекуле ($r'_e > r_e$). В этом случае главная интенсивность в спектре поглощения приходится на такие частоты, которые соответствуют переходам на неквантованный участок верхней кривой, лежащей выше асимптоты $A' + B$, т. е. на сплошную часть спектра поглощения. При большой разнице между r'_e и r_e дискретная часть в спектре поглощения может совершенно отсутствовать. Таковы спектры поглощения HCl , HBr , HJ , H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te , N_2O , Cl_2O , ацетона и др. Во всех этих случаях первичное действие света заключается в непосредственном расщеплении молекулы на те или иные составные части. Таким образом мы видим, что оба только что рассмотренных

случая являются частными случаями наиболее общего вида спектра поглощения, состоящего из ряда дискретных полос, сходящихся к некоторой границе, к которой со стороны коротких длин волн примыкает сплошное поглощение.

Далее, мы видим, что во всех случаях, когда спектр поглощения какого-либо газа является сплошным, можно с полной уверенностью сказать, что в этой области поглощения действие света на молекулы нашего газа сводится к их непосредственному расщеплению. Нужно, однако, отметить, что в случае жидкостей и твердых тел к этому критерию нужно относиться с осторожностью, так как вследствие близости других молекул, а следовательно вследствие сильных молекулярных полей, происходит настолько сильное размытие отдельных полос поглощения в спектре конденсированного вещества, что эти полосы, сливаясь в одну широкую полосу, создают впечатление сплошного спектра (сказанное относится также и к спектрам поглощения газов при очень больших давлениях или высоких температурах). Поэтому в случае конденсированных веществ на основании одного только вида спектра поглощения не всегда можно сделать то или иное определенное заключение относительно первичного фотохимического процесса. В этих случаях обычно необходимы дополнительные более детальные исследования спектра поглощения, в основном сводящиеся к изучению тех изменений, которые происходят в спектре поглощения при понижении температуры, или же исследование флуоресценции. Так в целом ряде случаев оказалось, что при понижении температуры до температуры жидкого воздуха (-183°C) или жидкого водорода (-253°C) спектры поглощения приобретают дискретную полосатую структуру, приближаясь к спектру поглощения соответствующего вещества в газообразном состоянии (например, C_6H_6). Совершенно очевидно, что во всех подобных случаях сплошное поглощение, наблюдающееся при комнатной температуре, является кажущимся и на основании его никоим образом нельзя вывести заключение, что действие света здесь заключается в диссоциации молекулы. В действительности же при поглощении света в этих случаях возникают возбужденные молекулы, убедительным доказательством чего является флуоресценция этих веществ (флуоресценция красок, растворов, масел и т. д.).

Для понимания дальнейших деталей фотохимического действия света нам необходимо рассмотреть тонкую структуру полос поглощения. Как это было уже указано выше, тонкая структура полос заключается в том, что каждая полоса, вообще

говоря, состоит из большого числа отдельных тонких линий (ротационные линии). Расщепление каждой полосы на отдельные линии связаны с квантованием вращательного движения молекул, оставленного нами без внимания в наших предыдущих рассуждениях. Согласно современной квантовой теории вращательная энергия двухатомной молекулы может быть с известным приближением выражена следующей формулой:

$$W_K = \frac{h^2}{8\pi^2 I} K(K+1), \quad (21)$$

где I — момент инерции молекулы и K — целое положительное число — вращательное квантовое число. Таким образом, учитывая вращательную энергию молекулы, для полной энергии молекулы (кинетическую энергию поступательного движения молекулы мы не принимаем во внимание, так как она оказывает заметное влияние на спектры лишь при температурах, значительно превосходящих даже температуры пламен, что для нас не представляет никакого практического значения) вместо формулы (14) мы получаем выражение:

$$W = W_e + W_v + W_K. \quad (22)$$

Для выяснения природы, а также распределения вращательных линий в каждой полосе рассмотрим тонкую структуру какой-либо из полос в спектре поглощения двухатомной молекулы, связанном с определённым электронным переходом. Так как каждая отдельная полоса характеризуется определенной парой колебательных квантовых чисел (v и v'), то, задавшись этой парой чисел, мы можем считать для данной полосы постоянными соответствующие значения колебательной энергии W_v и $W_{v'}$, равно как и значения электронной энергии W_e и $W_{e'}$. Вращательная же энергия молекулы как в нормальном, так и в возбужденном ее состояниях при этом может принимать различные значения, соответственно различным значениям вращательных квантовых чисел (K и K'). При этом каждой паре последних в спектре будет соответствовать определенная тонкая линия, совокупность же этих линий и составит полосу. Напишем следующее выражение для частоты определенной вращательной линии:

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{(W_{e'} + W_{v'} + W_{K'}) - (W_e + W_v + W_K)}{h} = \\ &= \nu_0 + \frac{h}{8\pi^2 I'} K'(K'+1) - \frac{h}{8\pi^2 I} K(K+1), \end{aligned} \quad (23)$$

где ν_0 , определяемое формулой (15), мы можем считать для данной полосы постоянной величиной. Для простоты вычисления будем считать моменты инерции, определяемые формулами

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_e^2 \quad \text{и} \quad I' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_e'^2,$$

одинаковыми, что соответствует одинаковости r_e и r_e' , как это видно из приведенных выражений для моментов инерции. Для этого частного случая мы можем переписать выражение (23) в виде:

$$\nu = \nu_0 + \frac{h}{8\pi^2 I} [K'(K' + 1)] \quad (23a)$$

Так как, далее, вращательное квантовое число при поглощении и испускании света может изменяться лишь на ± 1 , или же совсем не меняться, то, подставляя в формулу (23a) $K' = K + \delta$, где δ равно 0 или 1, мы получаем:

$$\nu = \nu_0 + \frac{h}{8\pi^2 I} (\delta^2 \pm \delta \pm 2\delta K). \quad (23b)$$

Отсюда для $\delta = 1$ мы получаем две следующие серии линий

$$\left. \begin{aligned} \nu_+ &= \nu_0 + \frac{h}{4\pi^2 I} (K + 1), \\ \nu_- &= \nu_0 - \frac{h}{4\pi^2 I} K \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

с постоянным расстоянием между двумя соседними линиями (определяемыми двумя соседними значениями K) в каждой серии равным ¹:

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi I^2}. \quad (25)$$

Из последней формулы мы видим, что расстояния между линиями в полосе тем меньше и, следовательно, линии тем гуще, чем больше момент инерции молекулы, т. е. чем тяжелее молекула. Поэтому тонкая структура полос сравнительно легко разрешается уже приборами с малой дисперсией лишь в случаях молекул элементов первого и второго ряда периодической

¹ Третья серия, отвечающая $s = 0$, в этом случае вырождается в одну единственную линию с частотой ν_0 .

системы, а также в случае молекул гидридов. В случае же более тяжелых молекул тонкую структуру удастся обнаружить далеко не во всех случаях.

Конечно, только в специальном случае $I = I'$ тонкая структура так проста. В общем же случае частоты вращательных линий выражаются квадратичной формулой (парабола) и полоса распадается на три серии полос, отвечающих трем параболическим ветвям (так называемые P -, R - и Q -ветви) $\nu = \nu(K)$. В этом случае и расстояния между линиями в каждой серии не остаются постоянными, причем очень часто линии, сгущаясь около вершины параболы, образуют капт полосы.

Так как вращательную энергию двухатомной молекулы мы можем написать в виде

$$W_K = \frac{I\Omega^2}{2},$$

где Ω — угловая скорость вращения, то, сравнивая эту формулу с выражением (21), мы можем вычислить для определенного вращательного состояния молекулы (K) период ее вращения T_K , для которого, таким образом, получается следующее выражение:

$$T_K = \frac{2\pi}{\Omega} = \frac{4\pi^2 I}{h} \frac{1}{\sqrt{K(K+1)}}.$$

Подставляя в эту формулу, например, величину момента инерции молекулы NO (в нормальном состоянии), равную $16,29 \cdot 10^{-40} \text{ см}^2$, для периода вращения этой молекулы в ее первом квантовом вращательном состоянии ($K=1$) мы получаем величину: $7 \cdot 10^{-12}$ сек., т. е. порядка 10^{-11} сек., в то время

как для периода колебания той же молекулы $T_v = \frac{1}{\omega_v}$ из $\omega_v = 5,68 \cdot 10^{13}$ находим $1,75 \cdot 10^{-14}$ сек., т. е. величину порядка 10^{-14} сек., — в 1000 раз меньшую периода вращения. Таким образом мы видим, что вращательное движение молекулы является значительно более медленным, чем колебательное — результат, которым мы воспользуемся при выяснении природы явления преддиссоциации, в рассмотрению которого мы непосредственно переходим.

Явление преддиссоциации, открытое Анри, внешним образом проявляется в том, что, начиная с некоторой длины волны, отдельные вращательные линии в спектре поглощения сильно размываются и полосы поглощения теряют тонкую структуру, становясь вследствие этого диффузными (сплошными). Это

размытие полос в некоторых случаях появляется в спектре поглощения внезапно, в других же случаях резкая граница между резкими и диффузными полосами отсутствует и размытость полос, слабо намечаясь при некоторой длине волны, постепенно усиливается в сторону коротких длин волн. Резкая граница преддиссоциации наблюдается, в частности, в ультрафиолетовом спектре поглощения двухатомной серы S_2 и NO_2 . Диффузная полоса (третья) в части спектра поглощения NO_2 как раз обусловлена преддиссоциацией. За границей преддиссоциации тонкая структура полос совершенно отсутствует. В противоположность этому спектру в видимом спектре поглощения NO_2 преддиссоциация начинается едва заметным размытием полос, приблизительно с 4100 \AA , становясь совершенно отчетливой лишь около 3800 \AA .

Сущность явления преддиссоциации заключается в возможности самопроизвольной диссоциации возбужденных молекул. Для выяснения механизма этого рода диссоциации обратимся к рис. 6. Здесь наряду с обычными

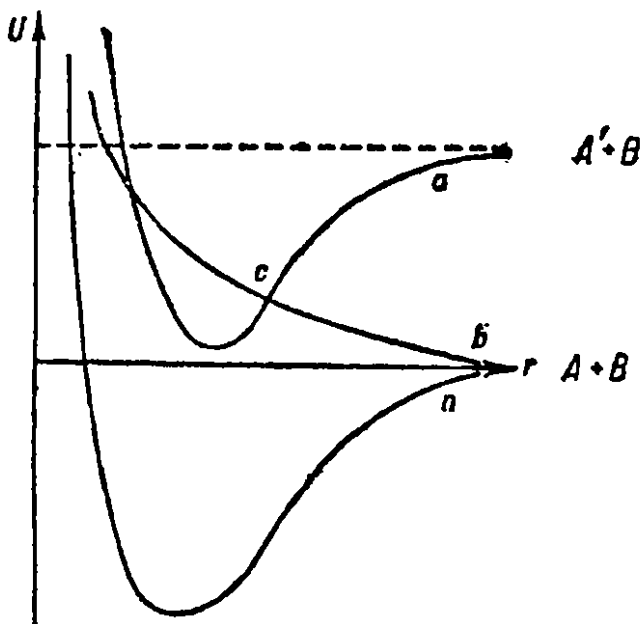


Рис. 6.

кривыми потенциальной энергии молекулы в нормальном и возбужденном состояниях (n и a) изображена кривая (b), отвечающая неустойчивому состоянию молекулы AB . Наличие такого рода неустойчивых состояний, вытекающее из теоретических работ Лондона и других, со всей достоверностью доказано также и опытным путем (сплошной водородный спектр, спектры преддиссоциации индуцированная преддиссоциация). В результате обычного возбуждения, поглотив определенный квант лучистой энергии, молекула оказывается на одном из дискретных уровней кривой a , где она пребывает обычно 10^{-8} сек. За это время молекула успевает совершить около $10^{-8}:10^{-14} = 10^6$ колебаний (10^{-14} сек. — период колебания) и около $10^{-8}:10^{-11} = 10^3$ поворотов. Спектр поглощения в этом случае представляет собою систему полос с тонкой ротационной структурой. Однако, если точка потенциальной кривой, куда попадает молекула в результате погло-

щения света, лежит выше точек пересечения с кривых a и b , движение молекулы в возбужденном состоянии оказывается возмущенным: совершив несколько колебаний, молекула переходит с кривой a на кривую неустойчивого состояния b , — процесс, который заканчивается диссоциацией молекулы. Так как продолжительность нескольких колебаний значительно (в 100—1000 раз) меньше периода вращения, то за время пребывания молекулы на кривой a вращательное движение не сможет проквантоваться и тонкая вращательная структура полос будет отсутствовать: полосы поглощения сделаются размытыми.

По поводу вероятности перехода с кривой a на кривую b (диссоциация) нужно сделать следующие замечания. Не вдаваясь в вопросы систематики молекулярных термов, мы укажем только, что переход $a \rightarrow b$ не всегда оказывается возможным.

Здесь, как и в случае переходов, связанных с поглощением или испусканием света, имеют место определенные правила отбора, запрещающие переходы между термами определенных классов. Обычно наблюдаемая преддиссоциация связана с переходом $a \rightarrow b$, не являющемся запрещенным. В случае же запрещенного перехода преддиссоциация обычно не наблюдается. Однако в этом случае преддиссоциация (переход $a \rightarrow b$) может быть стимулирована внешним воздействием, нарушающим данный запрет. К такого рода воздействиям относится действие внешнего электрического или магнитного поля, действие молекулярного поля. Преддиссоциацию в этом случае естественно назвать индуцированной. Такая индуцированная преддиссоциация наблюдается при действии магнитного поля на молекулы J_2 , а также при действии молекулярного поля при повышении давления на молекулы J_2 и Br_2 . Воздействие внешних факторов, по видимому, облегчает переход $a \rightarrow b$ также и в случае обычной преддиссоциации, как это следует из усиления поглощения в области преддиссоциации NO_2 , наблюдаемого в присутствии кислорода. Благодаря преддиссоциации, индуцируемой молекулярными полями, нужно ожидать, что в конденсированной фазе даже при дискретном поглощении в большинстве случаев значительная часть молекул диссоциирует.

Далее, необходимо указать, что согласно представления и волновой механики переход с кривой a на кривую b не обязательно происходит в точке с пересечения кривых: этот переход может иметь место и с точек кривой a , лежащих ниже c ; однако вероятность такого перехода, будучи не равной нулю, все же очень мала. Тем не менее возможность этого перехода

делает границу преддиссоциации более или менее размытой (случай преддиссоциации NO_2 в видимой области спектра). Наконец, вероятность перехода $a \rightarrow b$ зависит также от того, какую скорость имеют колеблющиеся атомы в точке c . Вычисления показывают, что чем больше скорость атомов в этой точке, т. е. чем быстрее атомы через нее „проскакивают“, тем меньше вероятность перехода. Таким образом мы должны ожидать, что с увеличением частоты поглощенного света, т. е. с увеличением разности уровней той точки на кривой a , куда первоначально попадает молекула, и точки c , преддиссоциация должна ослабевать, чтобы при некоторой достаточно большой частоте окончательно исчезнуть. Такого рода явление действительно наблюдается в ряде спектров и, в частности, в спектре поглощения двухатомной серы, где область преддиссоциации ограничивается довольно узким интервалом частот, вне же этой области как со стороны длинных, так и со стороны коротких длин волн, полосы поглощения имеют ясно выраженную тонкую линейную структуру.

Итак, благодаря явлению преддиссоциации возможна фотодиссоциация молекул и в области дискретного поглощения. Эта диссоциация происходит или самопроизвольно (обычная преддиссоциация) или же лишь в результате воздействия внешних факторов (индуцированная преддиссоциация). Это обстоятельство делает понятным тот факт, что в некоторых случаях фотохимическая реакция протекает одинаково легко под действием света длин волн, лежащих как в области дискретного, так и в области сплошного поглощения, почти с неизменяющимся квантовым выходом.

Отметим, что явление преддиссоциации дает прекрасный метод определения теплот диссоциации молекул особенно в тех случаях, когда граница преддиссоциации является резкой. Как это явствует из рис. 6, теплота диссоциации, определяемая из границы преддиссоциации, всегда несколько больше действительной величины, так как точка c всегда лежит выше асимптоты $A + B$. Следовательно, граница преддиссоциации дает несколько повышенное значение теплоты диссоциации (D), причем ошибка в определяемой таким образом величине D тем больше, чем выше точка c над асимптотой, т. е. чем круче поднимается кривая b . Однако в случае резкой границы преддиссоциации мы должны ожидать, что здесь ошибка в величине D будет минимальной в силу того обстоятельства, что резкая граница может появиться лишь тогда, когда переход $a \rightarrow b$ из точек кривой a , лежащих ниже точки c , будет мало вероятен; последнее же, согласно принципу Франка-Кондона, справедливо также и в

Таблица 7

Процесс	D (предис.) б. кал.	D (термохим.) б. кал.
$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	70,8	72
$\text{S}_2 \rightarrow \text{S} + \text{S}$	102,4	103

случае переходов, не сопровождаемых поглощением или излучением света, имеет место тогда, когда расстояние между кривыми a и b в точке перехода велико, т. е. когда кривая b является пологой: в этом случае точка c незначительно возвышается над асимптотой $A + B$ и, следовательно, граница преддиссоциации должна дать весьма близкое к действительному значению величины D . Насколько это так, можно судить по приведенным в табл. 7 значениям D , найденным из границы преддиссоциации, которые сопоставлены с величинами D , найденными иным путем:

§ 2. Флуоресценция и квантовый выход

Прежде чем мы перейдем к обзору первичных фотохимических процессов на основе структуры молекулярных спектров поглощения, нам необходимо остановиться на вопросе о флуоресценции и тушении флуоресценции, связанного с ударами второго рода, так как эти явления в целом ряде фотохимических реакций являются решающими для дальнейшей судьбы активированных светом (возбужденных) молекул и поэтому влияют самым непосредственным образом на величину квантового выхода. Как уже это отмечалось выше, флуоресценция заключается в обратном испускании поглощенного молекулой (или атомом) света, следующим за актом поглощения в среднем через 10^{-8} — 10^{-7} сек. Таким образом флуоресценция, будучи связана с потерей энергии активированной молекулой, является дезактивирующим фактором, естественным образом уменьшающим квантовый выход. Однако активная молекула может быть использована по назначению, если за время ее жизни (10^{-8} сек.) она испытает такие столкновения с другими молекулами, которые приведут к реакции. Это приведет к ослаблению флуоресценции и, следовательно, к увеличению квантового выхода. Ослабление (тушение) флуоресценции, наблюдаемое в целом ряде случаев, обусловлено именно реакцией возбужденных молекул с сталкивающимися с ними молекулами. Такого рода реакция имеет место, на-

пример, в случае тушения флуоресценции ртути водородом или кислородом.

В этом случае процесс протекает по схеме:



Таким образом в присутствии реагирующего с ним газа возбужденные атомы ртути могут испытать двоякого рода превращение: их энергия возбуждения или может быть ими испущена в виде флуоресценции, или же может быть использована на реакцию. Поэтому квантовый выход реакции в этом случае должен быть, вообще говоря, меньше единицы (если только идущие вслед за первичным фотохимическим процессом вторичные реакции не имеют цепного характера).

При вычислении квантового выхода необходимо, однако, учесть также и те столкновения возбужденных атомов, которые не оканчиваются реакцией, но действуют дезактивирующим образом. В результате таких столкновений энергия возбуждения в конечном итоге превращается в кинетическую энергию теплового движения и, таким образом, обесценивается. В этом последнем случае имеет место также тушение флуоресценции, однако это тушение является вредным для реакции. Тушение флуоресценции с переходом энергии возбуждения в форму тепловой энергии с особенной отчетливостью наблюдается в случае флуоресценции натрия¹. Столкновения возбужденных атомов с посторонними частицами, не приводящие, однако, к реакции, уменьшают продолжительность жизни возбужденных атомов. Так как число атомов, излучающих свет за время t , согласно классической теории равно:

$$N = N_0 (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}), \quad (26)$$

где N_0 полное число возбужденных атомов, и τ — средняя продолжительность жизни, то вероятность испускания за время Δt , малое по сравнению с τ , мы можем выразить следующим образом:

$$\alpha \Delta t = \frac{N_0 \int_0^{\Delta t} e^{-\frac{t}{\tau}} dt}{N_0 \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau}} dt} = \frac{\Delta t}{\tau}. \quad (27)$$

¹ Тушение флуоресценции ртути в этом отношении является менее доказательным, так как здесь в основном тушение сводится к переводу возбуждения атомов Hg' (3P_1) в метастабильное состояние Hg' (3P_0) (см. ниже), так что в кинетическую энергию в этом случае переходит лишь ничтожная часть энергии возбуждения, равная разности $^3P_1 - ^3P_0 = 112 - 107 = 5 \text{ б. кал}$ на граммом.

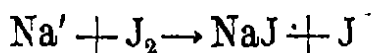
Обозначая, далее, число столкновений, ведущих к реакции, которое испытывает один возбужденный атом за то же время через $zp\Delta t$, где p — парциальное давление газа, реагирующего с нашими возбужденными атомами, квантовый выход, отвечающий первичному фотохимическому процессу, мы можем выразить следующим образом:

$$\eta = \frac{zp\Delta t}{a\Delta t + zp\Delta t} = \frac{\tau zp}{1 + \tau zp}. \quad (28)$$

Из этой формулы мы видим, что квантовый выход, максимальное значение которого равно единице, изменяется с давлением таким образом, что от малых значений, пропорциональных p при малых давлениях, он растет с увеличением давления, асимптотически приближаясь к единице. Давление p_x , при котором квантовый выход практически равен единице и перестает при дальнейшем изменении p зависеть от последнего, определяется из условия $\tau zp_x \gg 1$. Это предельное давление тем меньше, чем больше средняя продолжительность жизни возбужденного атома и чем больше эффективность столкновений z . Последняя величина, равная

$$z = 2 \sqrt{2\pi} \sigma^2 N \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} \sqrt{\frac{1}{RT}}, \quad (29)$$

где σ — эффективный диаметр молекул, N — число Авогадро, m_1 и m_2 — массы сталкивающихся молекул, R — газовая постоянная и T — абс. температура, в основном зависит от эффективного сечения πz^2 , которое в различных реакциях может значительно превышать газкинетические сечения, т. е. сечения, вычисляемые из внутреннего трения или из размеров молекул [9]. Так определенное экспериментальным путем эффективное сечение реакции



оказывается в 14 раз большим газкинетического [10].

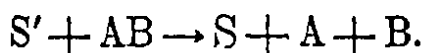
Что касается величины τ , то, как было указано выше, эта величина обычно равна 10^{-8} — 10^{-7} сек. Однако в случае метастабильных атомов эта величина может иметь значение 10^{-2} — 10^{-1} сек. Благодаря большой продолжительности жизни метастабильных атомов и молекул увеличивается относительная вероятность реакции (в результате столкновений), что повышает величину квантового выхода. Благодаря этому метастабильные атомы и молекулы играют в фотохимии исключительно важную роль. Кроме упомянутых уже метастабильных атомов ртути

(3P_0 , запас энергии 107 б. кал на моль) отметим здесь метастабильные молекулы кислорода) $^1\Sigma_2$ — 37 б. кал (и азота) (190 б. кал). Однако метастабильный азот не имеет в фотохимии никакого практического значения, так как возбуждение этих молекул возможно лишь в трудно доступной спектральной области (1500 Å).

Особенно важное значение имеют метастабильные атомы и молекулы в так называемых сенсibilизированных фотохимических реакциях. Фотохимическая сенсibilизация заключается в том, что к реагентам примешивается сенсibilизатор, не принимающий непосредственного участия в реакции, однако способный поглощать свет в данной спектральной области. Роль этого сенсibilизатора заключается в том, что он служит передатчиком поглощенной им энергии: сталкиваясь с молекулами реагирующих веществ, возбужденный атом или молекула сенсibilизирующего вещества тем или иным путем передает им свою энергию возбуждения, активируя их к реакции. Такая передача энергии от одной частицы другой носит общее название ударов второго рода. В зависимости от той формы, в которую переходит энергия возбуждения сенсibilизатора, удары второго рода могут иметь большую или меньшую эффективность в смысле возбуждаемой ими реакции. Прежде всего энергия возбуждения сенсibilизатора может переходить в результате ударов второго рода в кинетическую энергию теплового движения. Это случай обычного тушения флуоресценции. Химическая эффективность таких ударов вследствие их сравнительно малой вероятности практически равна нулю. Далее, в результате удара второго рода за счет энергии сенсibilизатора могут возбуждаться сталкивающиеся с ним молекулы. Спектроскопически это проявляется в появлении в спектре флуоресценции наряду с линиями или полосами сенсibilизатора линий и полос сталкивающихся с ними частиц (сенсibilизированная флуоресценция). Как теоретические, так и экспериментальные исследования сенсibilизированной флуоресценции показывают, что вероятность возбуждения молекул при столкновении с возбужденным атомом или молекулой сенсibilизатора тем больше, чем ближе друг к другу энергетические уровни обеих сталкивающихся частиц, т. е. чем меньшая часть энергии возбуждения сенсibilизатора при такой передаче энергии переходит в кинетическую энергию. Если последняя величина, являющаяся мерой близости уровней, порядка средней энергии теплового движения, то можно говорить об энергетическом резонансе обоих уровней.

В этом случае эффективность ударов второго рода особенно велика и соответствующее эффективное сечение во много раз превышает газкинетическое, другими словами, передача энергии в этом случае происходит на значительном расстоянии (например на расстоянии, равном 5—10 молекулярным диаметрам) между обменивающимися энергией частицами. Особенное значение для фотохимии должны иметь такие случаи возбуждения молекул путем удара второго рода, когда вновь возникающие возбужденные состояния являются метастабильными, т. е. способными к продолжительному существованию, что увеличивает вероятность реакции.

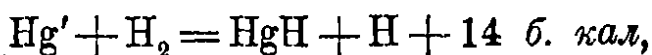
Третьим возможным исходом удара второго рода может быть диссоциация молекулы АВ, сталкивающейся с молекулой сенсibilизатора S:



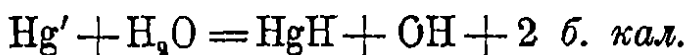
Этот случай практически мало отличается от такого удара второго рода, когда атом сенсibilизатора сам на более или менее короткий срок вступает в реакцию с одним из атомов сталкивающейся с ним молекулы:



Опыт показывает, что удары второго рода, в которых в качестве сенсibilизатора участвуют атомы ртути, протекают именно по последней схеме. В качестве примера такого рода сенсibilизированных реакций можно привести реакцию образования воды и перекиси водорода из водорода и кислорода в присутствии паров ртути. Первичным процессом в этом случае является процесс:



или же (в присутствии воды)



Возникающие при этом свободные атомы H или радикалы OH являются главными участниками последующих процессов.

§ 3. Первичные фотохимические процессы

На основании всего вышеизложенного можно утверждать, что воздействие света на молекулы реагирующего вещества может быть тройкого свойства.

1. В результате прямого поглощения света или же в результате удара второго рода (в присутствии сенсibilизатора) возникают возбужденные молекулы.

2. В результате действия света (прямого или косвенного) молекулы диссоциируют на атомы.

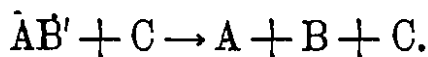
3. При действии света в области преддиссоциации возникают возбужденные молекулы, самопроизвольно (собственно преддиссоциация) или благодаря воздействию внешних факторов (индуцированная преддиссоциация), распадающиеся на составные части (обычно по схеме $ABCD \rightarrow A + BCD$).

Таковы возможные первичные процессы, возбуждаемые светом. Посмотрим, какова фотохимическая характеристика каждого из этих случаев.

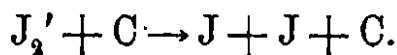
1. Реакции, протекающие через возбужденные молекулы, возбуждаются светом таких длин волн, которые лежат в области линейчато-полосатого поглощения. Неизменным спутником этих реакций является флуоресценция, особенно интенсивная при низких давлениях. Первичная фотохимическая реакция, требующая столкновения возбужденной молекулы с реагирующим с ней партнером, протекает по бимолекулярному закону и поэтому квантовый выход оказывается сильно зависящим от давления. В силу этого обстоятельства, а также вследствие потери энергии при обратном испускании света при условии отсутствия цепей квантовый выход всегда меньше единицы, и приближается к этому максимальному значению при повышении давления реагирующих веществ, причем одновременно уменьшается интенсивность флуоресценции. Квантовый выход сильно зависит также от присутствия посторонних веществ — дезактиваторов или десенсибилизаторов, отбирающих энергию возбужденных молекул, — превращая ее в энергию теплового движения (дезактивирующие столкновения укорачивают продолжительность жизни возбужденных молекул τ , тем самым уменьшая квантовый выход, ср. форм. 28).

2. Фотохимические реакции, идущие через первичную диссоциацию молекул, стимулируются длинами волн, лежащими в области сплошного спектра поглощения. Так как в этом случае акт поглощения света и первичный фотохимический процесс практически совпадают во времени, то реакция не требует последующих столкновений и, следовательно, протекает по мономолекулярному закону. Поэтому квантовый выход, равный 1 или 2 (например в случае реакции $HJ + h\nu \rightarrow H + J$, $H + HJ \rightarrow H_2 + J$, $J + J \rightarrow J_2$), практически совершенно не зависит от давления. Флуоресценция отсутствует.

3. Спектр поглощения, возбуждающий реакции, протекающие через преддиссоциирующие молекулы, имеет своеобразную структуру, заключающуюся в диффузном характере отдельных полос поглощения. В случае обычной преддиссоциации (см. выше), когда вероятность распада молекулы очень велика (что соответствует тому, что продолжительность жизни возбужденной—преддиссоциирующей—молекулы мала по сравнению с промежуток времени между двумя столкновениями, равно как и о продолжительностью жизни обычного возбужденного состояния), акт поглощения, как и в случае 2, практически совпадает с фотохимическим процессом распада и реакция протекает по мономолекулярному закону с квантовым выходом, не зависящим от давления. Реакции же, возникающие благодаря индуцированной преддиссоциации, в отношении их особенностей являются промежуточными между реакциями первого и второго типа. Здесь, как и в случае 2, продуктами первичного фотохимического процесса являются атомы, однако вероятность появления этих атомов, следовательно, и квантовый выход первичной реакции, сильно зависит от давления, как это имеет место в случае 1. С этого типа реакциями сближает рассматриваемые реакции также наличие флуоресценции, ослабевающей, однако, быстрее с увеличением давления, нежели в реакциях первого типа. В основном эти реакции, по видимому, ближе всего к реакциям первого типа, протекающим по схеме:



Идущие по этой схеме реакции представляют собой пятый случай (см. выше) ударов второго рода, характерной особенностью которого является превращение энергии возбуждения в химическую энергию той же молекулы в результате ее столкновения с посторонней частичкой. Примером такого рода реакций является разложение иода в области дискретного спектра поглощения, идущее по аналогичной схеме:

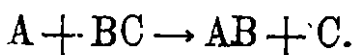


Примеры остальных типов реакций мы найдем в главе III.

§ 4. Роль фотохимической активации

В заключение настоящей главы мы рассмотрим вопрос о роли фотоактивации в химических реакциях. Основной особенностью всех фотохимических реакций является тот факт, что в отсут-

ствии света эти реакции или не идут вовсе или идут "крайне медленно. Причина этого заключается в большой величине энергии активации, или, в переводе на язык классической химии, в малом химическом сродстве реагирующих веществ друг к другу. Физический смысл активации, грубо говоря, состоит в том, что сталкивающиеся молекулы должны преодолеть некоторое сопротивление, обусловленное их взаимным расталкиванием, прежде чем произойдет перестройка атомов соответственно их новой конфигурации в продуктах реакции. Что касается величины энергии активации, то она определяется высотой того потенциального энергетического порога, который отделяет исходное состояние реагирующей системы от ее конечного состояния. Поясним это на примере реакции:



На рис. 7 изображены 1) потенциальная энергия атомов А и В (в присутствии третьего атома С), связанных в молекулу АВ в функции расстояния r между их ядрами (кривая acd) и

2) энергия тех же атомов, но для того случая, когда химическая связь существует между атомами В и С (кривая ecf). В последнем случае атом А отталкивается атомом В и поэтому кривая их взаимной потенциальной энергии не имеет минимума. Исходным энергетическим уровнем является нулевой уровень, соответствующий энергии системы в исходном положении $A + BC$. При сближении атома А и молекулы ВС энергия системы увеличивается, и в точке c потенциальная энергия системы $A + BD$ оказывается равной потенциальной энергии системы $AB + C$. В этой точке или в непосредственной близости от нее¹ (на расстоянии r_p) и происходит та перестройка системы, в ре-

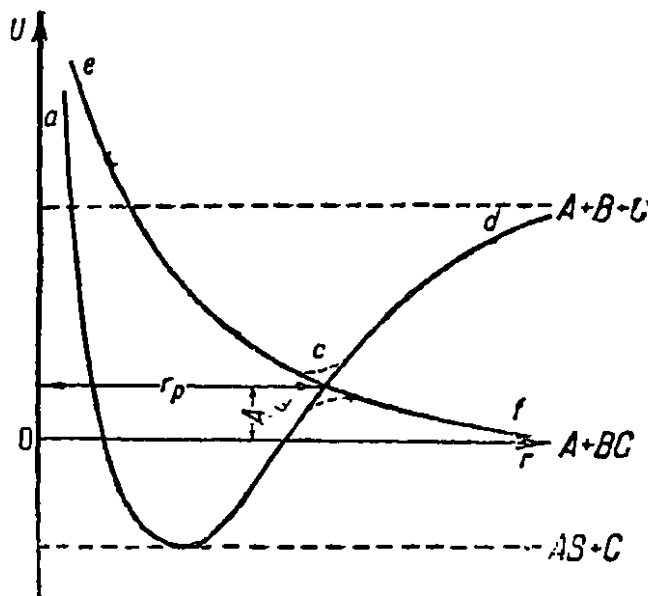


Рис. 7.

¹ В действительности в большинстве случаев вследствие взаимного возмущающего действия кривые $abcd$ и ecf не пересекаются, в преобразуются в новые кривые esl и $abcf$ (пунктир). Однако для наших рассуждений это не имеет никакого значения.

зультате которой возникает и́овая конфигурация атомов, отвечающая продуктам реакции ($AB + C$). Энергия, необходимая для сближения A и BC на расстояние r_p , и является энергией активации нашей реакции. Эта энергия, равная высоте потенциального порога, определяется взаимным расположением первоначальных кривых ($abcd$ и ecf). Как показывают теоретические исследования Лондона [11], Айринга и Полани [12] и др., энергия активации A , грубо говоря, складывается из следующих частей¹. Первая часть A_1 определяется степенью прочности связи между атомами B и C в молекуле BC и равна приблизительно $0,13 D$, где D — теплота диссоциации этой молекулы. Вторая часть A_2 обусловлена взаимодействием атомов A и C . Как A_1 , так и A_2 увеличивают энергию активации. Кроме этих членов, вследствие взаимного притяжения атома A и молекулы BC (поляризация) появляется третий член — A_3 , уменьшающий энергию активации. Таким образом мы имеем:

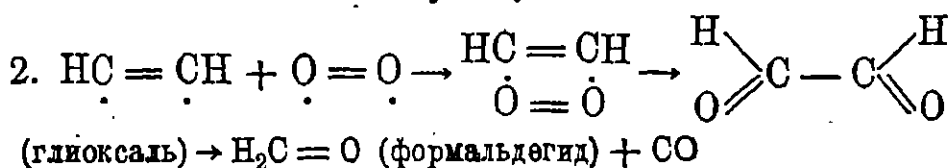
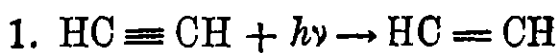
$$A = A_1 + A_2 - A_3. \quad (30)$$

Посмотрим теперь, как влияет возбуждение молекулы на энергию активации. Не говоря уже об эндотермических реакциях, идущих с затратой энергии, где предварительное возбуждение одного из партнеров необходимо в силу закона сохранения энергии, возбуждение молекулы уменьшает энергию активации по следующим причинам. Прежде всего, как правило, связь между атомами в возбужденной молекуле слабее, нежели в нормальной молекуле ($D' < D$). Это обстоятельство приводит к уменьшению величины A_1 . Далее, так как уменьшение энергии диссоциации всегда связано с увеличением расстояния между атомами в молекуле, то расстояние между крайними атомами A и C в момент реакции при условии возбуждения молекулы BC должно быть больше, следовательно, отталкивательные силы меньше — по сравнению с невозбужденной молекулой. Поэтому член A_2 с возбуждением также уменьшается. Кроме того, можно ожидать, что в ряде случаев при сближении A и BC' , возникает индуцированная преддиссоциация молекулы BC , в результате которой связь между атомами B и C нарушается и появляющееся при этом отталкивание между B и C (молекула BC переходит на отталкивательную кривую) «помогает» сближению атомов A и B и уда-

¹ Все последующие рассуждения относятся к такой реакции, когда все три атома A , B , C находятся в момент реакции на одной прямой.

лению атома С. от образующейся молекулы АВ. Это, естественно, приводит к уменьшению как A_1 , так и A_2 . Наконец, возбужденная молекула обладает большей поляризуемостью по сравнению с нормальной молекулой, благодаря чему при возбуждении увеличивается последний отрицательный член A_3 в выражении энергии активации, что также приводит к уменьшению последней.

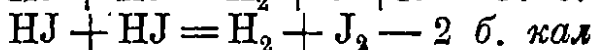
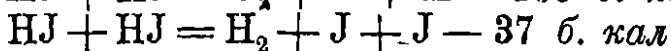
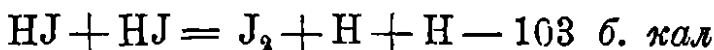
Кроме уменьшения энергии активации, благодаря чему уменьшается или даже устраняется совсем то торможение, которое затрудняет реакцию, возбуждение реагирующих молекул может иметь еще следующее значение. Как это следует из спектроскопических данных, а также из общих соображений о распределении электронов в наружной электронной оболочке молекулы, вытекающих из целого ряда экспериментальных фактов, ряд молекул, обладающих замкнутой электронной оболочкой¹ (каковы N_2 , CO , C_2H_2), должен обладать известной химической инертностью, аналогично атомам благородных газов. С возбуждением молекулы замкнутость ее электронной оболочки нарушается и молекула становится химически активной. Эта химическая активность, в частности, может проявляться в способности такой ставшей в результате возбуждения ненасыщенной молекулы присоединять к себе другие молекулы. Несомненно, что в целом ряде случаев реакция полимеризации, возбуждаемая светом, сводится именно к такому воссоединению ненасыщенных молекул. По Боденштейну реакцию окисления ацетилена с развиваемой точки зрения можно представить следующей схемой:



С точки зрения энергии активации роль света в фотохимических реакциях, в которых первичное действие света заключается в расщеплении молекулы на атомы (типы 2 и 3), еще более очевидна. Как мы видели выше при рассмотрении реакции $A + BC \rightarrow AB + C$, одной из существенных составных частей энергии активации является величина A_1 , определяемая связью атомов В и С в молекуле ВС. Эта связанность атома В в моле-

¹ Нормальный терм таких молекул является $^1\Sigma$ -термом.

куле ВС и лишает его химического сродства к атому А. Предварительное же разложение молекулы ВС благодаря воздействию света на составляющие атомы делает атом В свободным и, следовательно, способным к реакции с атомом А. Действительно, известно, что реакция между атомами происходит с необычайной легкостью при каждом из столкновений¹. В случае реакции атома с молекулой, как правило, имеет место некоторая энергия активации, однако эта энергия активации по понятным причинам всегда значительно меньше энергии активации при реакции молекулы с молекулой (например $A + BC \rightarrow AB + C$ и $A_2 + BC \rightarrow AB + A + C$ или $A_2 + BC \rightarrow AB + AC$). Наконец, очень часто дело обстоит таким образом, что, в то время как реакция молекулы с молекулой является эндотермической, реакция атома с молекулой экзотермична. Так реакции



обладают отрицательным тепловым эффектом (эндотермичны), тепловой же эффект реакции



положителен. Таким образом уже в силу энергетических соображений молекулярные реакции в данном примере менее вероятны, чем реакция между атомом и молекулой.

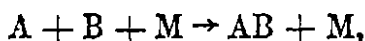
Глава III

Кинетика фотохимических реакций

§ 1. Скорости фотохимических реакций

В кинетическом отношении основной характеристикой всякой химической реакции является порядок реакции и константа ее скорости. Реакции, в которых участвует одна молекула (напри-

¹ В силу необходимости отвода выделяющейся при образовании молекулы энергии (энергия диссоциации молекулы АВ) такого рода реакция происходит при тройном столкновении:



где М обозначает третью частичку, каковой может быть любая посторонняя молекула или стенка сосуда.

мер первичные фотохимические реакции типа 2), называются мономолекулярными, реакции, идущие при столкновении двух молекул, — бимолекулярными и т. д. Скорость реакции, определяемая изменением концентрации одного из реагирующих веществ за единицу времени, в общем случае i — молекулярной реакции выражается формулой:

$$-\frac{dC_i}{dt} = k_i C_1 C_2 C_3 \dots, \quad (31)$$

где k_i — константа скорости реакции, а $C_1 C_2 \dots$, концентрации реагирующих веществ, определяемые числом молей в определенном объеме V (например в литре), так что

$$C = \frac{nV}{N} = \frac{pV}{RT}, \quad (32)$$

где n — число молекул в единице объема и N — число Авогадро. Практический интерес представляют однако лишь моно-би-и тримолекулярные реакции, в особенности же первые две.

Для выяснения общей картины кинетики этих реакций рассмотрим простейший случай, когда $C_1 = C_2 = C_3 = C$. В этом случае уравнение скорости реакции напишется так:

$$-\frac{dC}{dt} = k_i C^i. \quad (31)$$

Интегрируя это выражение для $i = 1$ и $i = 2, 3$, мы получаем

$$C = C_0 e^{-k_i t} \quad (33)$$

и

$$C = \frac{C_0}{\sqrt{1 + k_i (i-1) C_0^{i-1} t}}, \quad (34)$$

где C_0 — первоначальная концентрация. Отсюда для промежутка времени τ , в течение которого концентрация реагирующих веществ уменьшается вдвое, находим:

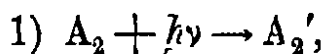
$$\tau_1 = -\frac{\ln \frac{1}{2}}{k_1}, \quad (35)$$

$$\tau_i = \frac{2^{i-1} - 1}{(i-1) k_i} \frac{1}{C_0^{i-1}}, \quad i = 2, 3. \quad (36)$$

Таким образом мы видим, что в то время как время половинной реакции в случае мономолекулярных реакций не зависит

от начальной концентрации (C_0), это время для реакций высших порядков оказывается обратно пропорциональным той или иной степени начальной концентрации. На этом, обычно, и основывается определение порядка реакции из ее кинетики.

Константа скорости фотохимических реакций кроме обычных величин, входящих в выражение константы всякой химической реакции (в общем случае масс реагирующих частиц, температуры и теплоты активации, а также эффективного сечения), зависит тем или иным образом от интенсивности поглощенного света. Константа скорости первичных фотохимических процессов, а также константа скорости простейших реакций разложения и реакций, идущих через возбужденные молекулы в простейших случаях, оказывается просто пропорциональной интенсивности света. Для первых это само собой очевидно, в последнем же случае пропорциональность между константой скорости реакции и интенсивностью света можно доказать путем расчета. В качестве примера рассмотрим реакцию $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$. Предполагая, что действие света в этом случае заключается в возбуждении молекулы A_2 , для скорости первичной реакции



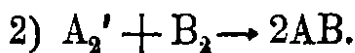
мы можем написать:

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -k_1[A_2]$$

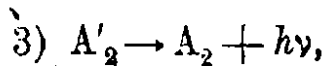
($[A_2]$ обозначает концентрацию молекул A_2), где k_1 обозначает константу скорости этой первичной реакции. Величина k_1 , как это само собой разумеется, должна быть пропорциональной интенсивности света:

$$k_1 = k_0 I_0.$$

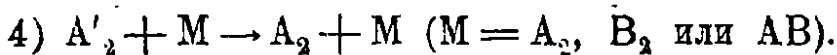
Вслед за первичной фотохимической реакцией идут следующие (вторичные) реакции. Механизм этих вторичных реакций определяется специфическими особенностями реагирующих веществ. Поэтому для того, чтобы написать химические уравнения для этих вторичных реакций, мы должны исходить из какого-нибудь заранее известного механизма. В простейшем случае мы можем предположить, что продукты реакции получаются в результате столкновений возбужденных молекул A_2 с молекулами B_2 согласно уравнению:



Далее можно предположить дезактивацию возбужденных молекул как в результате излучения (флуоресценция), так и в результате столкновения молекулы A'_2 с любой посторонней молекулой (удар второго рода), т. е. процессы:



и



Обозначив константы скорости трех последних процессов соответственно через k_2 , k_3 и k_4 , для скорости этих процессов мы можем написать следующие равенства:

$$\frac{d[A'_2]}{d\lambda} = -k_2 [A'_2] [B_2],$$

$$\frac{d[A'_2]}{d\lambda} = -k_3 [A'_2]$$

и

$$\frac{d[A'_2]}{dt} = -k_4 [A'_2] [M].$$

Из четырех указанных процессов и складывается наша реакция. Для вычисления скорости суммарной реакции мы напомним следующие очевидные равенства:

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -k_1 [A_2] + k_3 [A'_2] + k_4 [A'_2] [M],$$

$$\frac{d[A'_2]}{dt} = k_1 [A_2] - k_2 [A'_2] [B_2] - k_3 [A'_2] - k_4 [A'_2] [M] = 0.$$

Равенство нулю последнего выражения указывает на постоянство концентрации возбужденных молекул A_2 . Определяя из этого выражения последнюю величину (равновесную концентрацию возбужденных молекул) и подставляя ее в первое равенство, мы получаем:

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -\frac{k_1 k_2 [A_2] [B_2]}{k_3 + k_2 [B_2] + k_4 [M]} = -\frac{I_0 k_0 k_2 [A_2] [B_2]}{k_3 + k_2 [B_2] + k_4 [M]}.$$

Обозначая коэффициент при $[A_2] [B_2]$ через k :

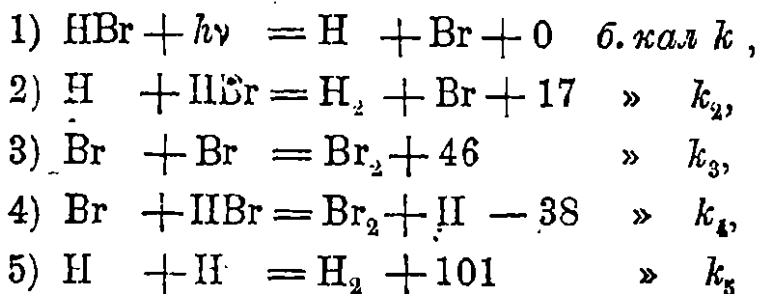
$$k = \frac{I_0 k_0 k_2}{k_3 + k_2 [B_2] + k_4 [M]},$$

мы видим, что эта величина, которую можно формально назвать константой скорости бимолекулярной реакции $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$,

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -k[A_2][B_2].$$

даже в этом, наиболее простом, случае является довольно сложной функцией концентрации B_2 и общего давления, которому пропорциональна концентрация M .

Итак, в рассматриваемом случае мы имеем константу скорости, пропорциональную интенсивности света. Что это не является характерным для реакций, идущих через возбужденные молекулы, видно из следующего расчета, относящегося к аналогичной реакции $2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$, идущей, однако, через атомы. Расчленив эту реакцию на следующие элементарные процессы:



и считая 2 последних процесса мало вероятными, первый по причине эндотермичности реакции, а второй—вследствие малой концентрации атомов H , мы можем написать соответствующие выражения для скоростей:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = -k_1[HBr] - k_2[H][HBr],$$

и

$$\frac{d[H]}{dt} = k_1[HBr] - k_2[H][HBr] = 0.$$

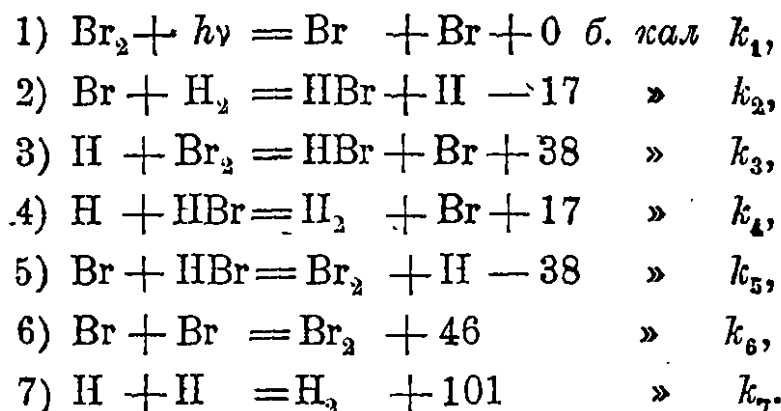
Из получающегося из этих выражений уравнения для скорости разложения HBr

$$\frac{d[HBr]}{dt} = -2k_1[HBr] = -2k_0I_0[HBr],$$

как и в предыдущем случае, мы находим константу скорости, пропорциональной интенсивности света.

Обратная этой реакции образования бромистого водорода из водорода и брома является прекрасным примером реакции,

скорость которой имеет иную зависимость от интенсивности света. В случае этой реакции мыслимы следующие элементарные процессы:



Отбрасывая процесс 5, как сильно экзотермический и 7 — как мало вероятный вследствие малой концентрации атомов H, и написав следующие равенства для скоростей:

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -k_1[\text{Br}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_6[\text{Br}_2],$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] - k_5[\text{Br}_2] = 0,$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}_2][\text{Br}] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] = 0,$$

мы находим из последних двух:

$$[\text{Br}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6} [\text{Br}_2]}$$

и

$$[\text{H}] = \frac{k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]}.$$

Подставляя выражения для [H] и [Br] в первое уравнение, мы получаем:

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = - \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_6} [\text{Br}_2]} [\text{H}_2]}{1 + \frac{k_4 [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2]}} = - \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_0}{k_6} I_0 [\text{Br}_2]} [\text{H}_2]}{1 + \frac{k_4 [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2]}}.$$

Экспериментально пропорциональность скорости реакции квадратному корню из интенсивности света в случае этой реакции

была обнаружена Боденштейном и Люткемайером [13], которые дают следующее эмпирическое выражение для скорости реакции:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = -2 \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k \sqrt{I_{\text{погл}}} \frac{[\text{H}_2]}{1 + \frac{1}{10} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}.$$

Оба равенства нетрудно привести в соответствие друг с другом. Действительно, замечая, что $I_{\text{погл}} = I_0 - I = I_0(1 - e^{-\alpha x})$ (стр. 6), и в предположении слабого поглощения, разлагая в ряд показательный член, мы находим $I_{\text{погл}} = I_0 \alpha x$, и так как α пропорционален концентрации брома, $I_{\text{погл}} = I_0 \alpha_0 x [\text{Br}_2]$. Подставляя это выражение в формулу Боденштейна-Люткемайера и полагая $\frac{1}{2} k \sqrt{\alpha_0 x} = k'$, мы получаем:

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -k' \frac{\sqrt{I_0 [\text{Br}_2]} [\text{H}_2]}{1 + \frac{1}{10} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}.$$

Как мы видим, это выражение совершенно тождественно с выведенным нами ранее уравнением. Нужно отметить, что во многих случаях зависимость скорости реакции от интенсивности света выражается значительно более сложным образом.

§ 2. Фотохимическое равновесие

После этого краткого обзора скоростей фотохимических реакций (кинетика), к которым нам еще придется вернуться в связи с вопросом о зависимости скоростей этих реакций от температуры, мы должны также кратко коснуться вопроса о фотохимическом равновесии. Равновесное состояние всякой системы определяется равенством скоростей прямой и обратной реакций. В простейшем случае реакции $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$ скорости прямой ($\text{AB} \rightarrow \text{A} + \text{B}$) и обратной ($\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$) реакций выражаются следующим образом:

$$\frac{d[\text{AB}]}{dt} = -k_1 [\text{AB}] \quad \text{и} \quad \frac{d[\text{AB}]}{dt} = k_2 [\text{A}][\text{B}].$$

Суммируя оба эти выражения, мы получаем:

$$k_1 [\text{AB}] = k_2 [\text{A}][\text{B}],$$

или (закон действующих масс):

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[A][B]}{[AB]}. \quad (37)$$

Величина K , равная отношению констант скорости прямой и обратной реакции, называется константой равновесия. Зависимость константы равновесия от температуры выражается следующим образом (вант-Гофф):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Q}{RT^2}, \quad (38)$$

где Q — теплота реакции ($AB = A + B - Q$). Этим равенством определяется смещение равновесия с изменением температуры, выражающееся в изменении равновесных концентраций веществ AB , A и B . Смещение равновесия происходит также под влиянием освещения химически активным светом. Действительно, в последнем случае, наряду с процессами $AB \rightarrow A + B$ и $A + B \rightarrow AB$, идет процесс $AB + h\nu \rightarrow A + B$. Скорость этого процесса равна:

$$\frac{d[AB]}{dt} = -k_3[AB] = -k_0 I_0 [AB],$$

и константа равновесия в этом случае выражается следующим образом:

$$K' = \frac{k_1 + k_0 I_0}{k_2} = K + k' I_0 = \frac{[A][B]}{[AB]}. \quad (39)$$

Как это явствует из этого выражения, константа равновесия является функцией интенсивности света: с изменением последней равновесие смещается. Из этого выражения видно также, что с повышением температуры при заданной интенсивности света термическая реакция, определяемая константой скорости k_1 и конкурирующая с фотохимической, приобретает все большую и большую роль, вследствие чего равновесие приближается к термическому.

Константа фотохимического равновесия зависит также от длины волны, так как величина k_0 есть функция длины волны, поскольку она связана с коэффициентом поглощения. Эта зависимость K' от длины волны в общем случае не может быть монотонной уже в силу того обстоятельства, что обычно свет ускоряет не только прямую, но и обратную реакцию, причем различные области спектра действуют на эти реакции по-разному.

Таблица 8

Длина волны λ	HCl	HBr	HJ
$> 2000 \text{ \AA}$	0,42%	100%	92%
$> 2500 \text{ \AA}$	0,0	80	100
$> 3000 \text{ \AA}$	0,0	0	100

Иллюстрацией этому являются данные, приведенные в табл. 8, и относящиеся к фотохимическому разложению HCl, HBr и HI. В первом столбце таблицы указаны длины волн, в последующих процент разложения (к моменту установления равновесия).

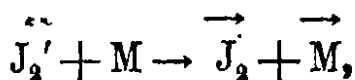
Кен и Штуккарт [14], из работы которых заимствованы данные этой таблицы, также показали, что те же равновесные концентрации HX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) получаются, если исходить из эквимолекулярных смесей $\text{H}_2 + \text{X}_2$. Смещение фотохимического равновесия с длиной волны особенно ясно видно из данных для HBr, в случае которого при освещении светом более коротких длин волн мы имеем 100%-ное разложение [0% HBr и 100% ($\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Br}_2$)], в области же больших длин волн — 100% HBr и 0% ($\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Br}_2$).

Нужно, однако, сказать, что, вообще говоря, фотохимическое равновесие является принципиально отличным от термического. Последнее характеризуется полной обратимостью всех элементарных процессов, вследствие чего свободная энергия системы в целом оказывается независимой от времени. Этого нельзя сказать о фотохимическом равновесии уже потому, что при всех фотохимических реакциях значительная часть лучистой энергии необратимо превращается в тепловую энергию при более низкой температуре, вследствие чего о полной обратимости всех элементарных процессов здесь не может быть и речи. Поэтому целый ряд особенностей, характерных для теплового равновесия, не имеет места при фотохимическом равновесии. В частности закон действующих масс выполняется лишь в случае весьма ограниченного круга фотохимических равновесий. Специфические особенности фотохимического равновесия проявляются, далее, в зависимости равновесных концентраций от размеров и формы реакционного сосуда, в действии катализа-

торов на равновесие и пр. Ввиду всего этого в случае фотохимических реакций правильнее говорить не о равновесии, а о стационарном состоянии (Кистяковский [2]), которого достигает система, подвергнутая освещению.

§ 3. Зависимость квантового выхода от длины волны

С изменением длины волны совершенно естественно изменяется не только фотохимическое стационарное состояние, но и скорость реакции. Физическая причина этого изменения заключается в том, что свет различных длин волн может по разному действовать на поглощающую молекулу. Для иллюстрации этого положения рассмотрим несколько конкретных примеров фотохимических реакций. Так, Шумахер и Штигер [15] нашли, что при освещении светом длины волн 436 мμ смеси $J_2 + C_2H_4J_2$ квантовый выход реакции $J_2 + C_2H_4J_2 \rightarrow C_2H_4 + 2J_2$ равен 25, в то время как при освещении той же смеси светом $\lambda = 546$ и $\lambda = 578$ мμ величина квантового выхода падает до 4. Обращаясь к спектру поглощения иода ($C_2H_4J_2$ в видимой области спектра не поглощает), мы находим, что в области $\lambda > 499,5$ мμ спектр поглощения является дискретным, что соответствует возбуждению молекулы J_2 , в области же $\lambda < 499,5$ мμ — сплошным. Таким образом мы видим, что при освещении светом $\lambda = 436$ мμ молекулы иода распадаются на атомы, которые для данной реакции и являются активными частицами, возникающими при действии света. В области же длин волн 546 и 578 мμ первично возникают возбужденные молекулы J_2' , которые, однако, сами по себе, повидимому, не являются активными. Сталкиваясь с молекулами $C_2H_4J_2$ или с нормальными молекулами иода, эти молекулы могут или путем обычного удара второго рода передать свою энергию возбуждения этим последним, причем энергия превращается в тепловую энергию:



или же — диссоциировать на атомы:



Последний процесс здесь оказывается возможным, так как энергия возбуждения иодных молекул (52 и 49,5 б. кал на моль) больше их энергии диссоциации (35,5 б. кал на моль). значи-

Таблица 9

Длина волны λ в \AA	5750—4360	4050	3650	3160—2700
Квантовый выход	0,0	0,74	2,10	2,07

тельное уменьшение квантового выхода при переходе к области дискретного поглощения (в 6 раз) показывает, однако, что первый из этих процессов значительно более вероятен, чем второй. Принимая во внимание сложность молекул $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$, это можно вполне допустить; действительно, известно, что тушение флуоресценции, в случае сложных молекул, особенно велико, так как наличие большого числа степеней свободы облегчает передачу энергии. Аналогичный случай имеет место при фотохимическом образовании HCl из H_2 и Cl_2 , где, согласно измерениям Гертеля [16], при переходе от области сплошного ($\lambda < 478 \text{ м}\mu$) к области дискретного поглощения квантовый выход уменьшается в 7 раз. Это уменьшение квантового выхода объясняется по Гертелю, как и в предыдущем примере, неактивностью возбужденных молекул хлора, нуждающихся в предварительном разложении на атомы. В этом отношении любопытен третий пример—реакция $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$, для которой Иост [17] нашел, что при переходе от области сплошного поглощения Br_2 в область дискретного поглощения квантовый выход уменьшается меньше, чем вдвое. Отсюда следует, что возбужденная молекула брома распадается на атомы почти при каждом столкновении. Весьма возможно, что этот факт находится в связи с наличием области индуцированной преддиссоциации брома, недавно открытой в Институте химической физики [18] (см. выше).

Наиболее характерный пример зависимости квантового выхода от длины волны мы имеем в случае разложения NO_2 , исследованном Норришем [19]. Данные этого исследования приведены в табл. 9.

Из этой таблицы мы видим, что заметное разложение NO_2 (реакция $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$) начинается с $\lambda = 4050 \text{ \AA}$, при уменьшении длины волны возрастает до определенной величины и в дальнейшем квантовый выход остается неизменным (~ 2). Отметим, что при освещении $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ и $\lambda = 3160 \text{ \AA}$ флуоресценция NO_2 отсутствует, что указывает на быстрый распад возбуж-

Таблица 10

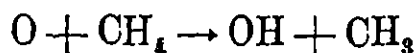
Длина волны λ в \AA	2820	2530	2070
Квантовый выход	$2,09 \pm 0,13$	$2,08 \pm 0,07$	$1,97 \pm 0,08$

денных молекул NO_2 (преддиссоциация). Как мы знаем, граница преддиссоциации NO_2 лежит около 4100\AA .

Из приведенных примеров видно, что наблюдаемая в этих случаях зависимость квантового выхода от длины волны всегда связана с переходом от одного спектра поглощения к другому (сплошной \rightarrow дискретный, или дискретный \rightarrow спектр преддиссоциации). Когда же исследуемые длины волн лежат в области спектра одного определенного характера, зависимость квантового выхода от длины волны обычно или вовсе не имеет места или же не столь резко выражена. Так, например, в случае разложения иодистого водорода ($2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$) изменение длины волны фотохимически активного света от 2820 до 2070\AA , т. е. в пределах 750\AA практически не влияет на величину квантового выхода, как это видно из табл. 10.

Приведенные в этой таблице длины волн лежат в области сплошного поглощения HI , простирающейся от 3200 до $\sim 2000 \text{\AA}$.

Однако и в подобных случаях теоретически вполне можно ожидать определенной зависимости квантового выхода от длины волны. Такая зависимость мыслима, например, в случае разложения NO_2 в присутствии метана при освещении смеси длинами волн, лежащими в области преддиссоциации NO_2 ($4100\text{--}2700 \text{\AA}$). В этом случае, в зависимости от длины волны, возникающие при фотодиссоциации NO_2 атомы кислорода должны иметь различные скорости. Расчет на основании формул (20) показывает, что, например, при освещении $\lambda = 3650 \text{\AA}$ появляются атомы кислорода с энергией в $4,6$ б. кал на грамматом, при освещении же $\lambda = 3130 \text{\AA}$ — с энергией 13 б. кал. Эти атомы могут реагировать с молекулами, причем, как это показывали Гартек и Копп [20], это реакция



идет с активацией в 7 б. кал. Таким образом можно ожидать, что реакция атомов, возникающих под влиянием освещения светом $\lambda = 3650 \text{ \AA}$, будет замедлена, так как энергия этих атомов (4,6 б. кал), меньше энергии активации (7 б. кал) и квантовый выход, образующейся в смеси NO_2 и CH_4 воды или перекиси водорода, будет меньше при освещении $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ по сравнению с $\lambda = 3130 \text{ \AA}$.

Как это мы уже отмечали выше, определение величины квантового выхода имеет весьма существенное значение для установления механизма фотохимических реакций. Эта задача особенно упрощается в тех случаях, когда квантовый выход оказывается равным 1 или 2. В этом случае строго выполняется закон Эйнштейна (число прореагировавших молекул равно числу поглощенных квантов), что указывает на простоту механизма реакции.

Рассмотрим несколько примеров такого рода реакций. В другой связи мы уже рассматривали выше реакцию разложения HJ и NO_2 .

Квантовый выход в первом случае равен 2.

Что касается второй реакции — разложения NO_2 , то здесь на основании квантового выхода, равного также 2 (для $\lambda = 3650$ и $\lambda = 3160 \text{ \AA}$), весьма вероятен аналогичный простой механизм:

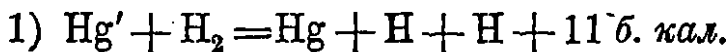
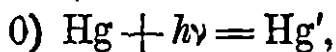


Что же касается уменьшенного квантового выхода при 4050 \AA (0,74), то здесь дело заключается, повидимому, в том, что в этой области спектра вероятность распада возбужденных молекул меньше единицы, о чем свидетельствует флуоресценция NO_2 , возбуждаемая линией $\lambda = 4050 \text{ \AA}$.

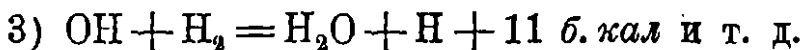
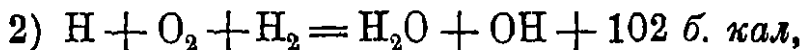
В качестве третьего примера возьмем фотохимическую реакцию между водородом и кислородом, идущую в присутствии ртутного пара, как сенсибилизатора, при комнатной температуре.

Эта реакция недавно была детально изучена Франкенбургером и Клейнгардтом [21], которые нашли, что на каждый поглощенный квант ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$) образуются две молекулы H_2O и одна молекула H_2O_2 . Первичным фотохимическим процессом

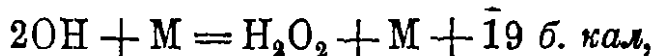
в этом случае является разложение молекулы водорода на атомы при столкновении с возбужденным атомом ртути:



По Габеру, наиболее вероятным механизмом образования воды из H_2 и O_2 в присутствии атомного водорода является последовательность следующих процессов:



Процесс 2 идет, повидимому, без всякой активации, как большинство сильно экзотермических процессов, процесс же 3 идет с активацией в 14 б. кал и поэтому при комнатной температуре должен быть мало вероятным. Этот процесс, таким образом, исключается. Тогда в качестве последнего и единственного¹, не требующего активации процесса, остается процесс 3'



который и завершает реакцию. Таким образом в полном согласии с экспериментальными данными, на каждый поглощенный квант (на каждый возбужденный атом Hg) образуются две молекулы воды и одна молекула перекиси водорода.

Исключенный нами процесс 3, как мало вероятный при комнатной температуре², при высокой температуре (400—500° C) становится, однако, доминирующим. Благодаря ему исчезающие в процессе 2 атомы водорода непрерывно регенерируются, в результате чего вслед за первичным фотохимическим процессом 1 возникает длинная цепь чередующихся между собою процессов 2 и 3 (цепная реакция) и квантовый выход достигает весьма больших значений.

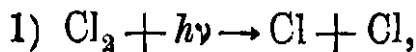
§ 4. Цепные реакции и температурный коэффициент фотохимических реакций

Такого рода цепной фотохимической реакцией является реакция образования хлористого водорода из водорода и хлора,

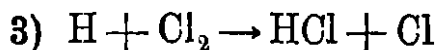
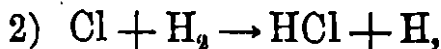
¹ Процесс $\text{H} + \text{O} = \text{OH} + \text{O} - 5 \text{ б. кал}$ исключается, как эндотермический.

² Вероятность этого процесса равна $1 : 10^{10}$, т. е. при комнатной температуре, может иметь место лишь при одном из 10^{10} столкновений.

квантовый выход которой достигает величины 10^5 молекул HCl на поглощенный квант. Наиболее общепризнанным механизмом этой реакции нужно признать механизм, предложенный Нернстом, согласно которому первичный фотохимический акт, заключающийся в диссоциации молекулы хлора на атомы:

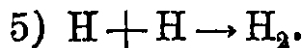
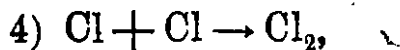


сопровождается последующими процессами:



и т. д.

Эта цепь чередующихся между собою реакций 2 и 3 и при благоприятных условиях (отсутствие посторонних примесей в особенности кислорода), достигающая длины 10^5 звеньев, обрывается реакциями:



Эти реакции могут происходить в результате тройного столкновения или же на стенке сосуда. Вот почему величина квантового выхода в случае этой, как и вообще всякой цепной фотохимической реакции, очень сильно зависит от присутствия посторонних примесей, а также величины и формы реакционного сосуда ¹.

Аналогичный цепной механизм имеют большинство реакций между галоидами и углеводородами, в особенности же реакции хлорирования углеводородов, имеющие большое промышленное значение. Во всех этих случаях, подобно реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$, первичный фотохимический акт заключается в расщеплении молекулы галоида на атомы, за которым следует длинная цепь чередующихся процессов; главными участниками последних являются атомы или свободные радикалы. Цепной характер этих реакций вытекает из большого квантового выхода, а также из целого ряда особенностей реакции, характерных для цепных реакций вообще (см. выше). В табл. 11 приведены величины квантового выхода для некоторых реакций этого типа.

¹ Механизм Нернста не может объяснить некоторых особенностей этой реакции, в особенности же той исключительной роли, которую играет в ней вода, и поэтому нуждается в известных коррективах. Однако здесь мы лишены возможности входить в детали этой реакции.

Таблица 11

Реакция	Квантовый выход
$C_6H_6 + Cl_2$	10^6
$C_6H_5 \cdot CH_3 + Cl_2$	26 (при $-80^\circ C$)
$C_6H_5 \cdot CH_3 + Br_2$	10^6
$CHCl_3 + Cl_2$	14

Одного измерения величины квантового выхода, конечно, недостаточно для установления механизма сложных цепных реакций. В этом случае необходимо также установить кинетическое уравнение реакции, т. е. характер зависимости скорости реакции от концентрации веществ, участвующих в реакции. Здесь обычно поступают таким образом. Найдя кинетическое уравнение эмпирическим путем, подбирают такую последовательность реакций, которая приводит к эмпирическому уравнению.

С такого рода сопоставлением гипотетического механизма реакции с эмпирическим кинетическим уравнением мы познакомились уже на примере реакции $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$. К этой реакции мы должны сейчас вернуться еще в связи с той ее особенностью, что, будучи несомненно цепной (о чем свидетельствует совпадение ее теоретического кинетического уравнения с эмпирическим), она обладает ничтожным квантовым выходом, равным 0,001 при комнатной температуре. Малая величина квантового выхода становится, однако, понятной, если мы примем во внимание, что процесс $Br + H_2 = HBr + H - 17 \text{ б. кал}$, являющийся начальным решающим звеном в цепи реакций, сильно эндотермичен. Поэтому этот процесс имеет место далеко не при каждом столкновении.

$$n = n_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (40)$$

Подставляя в формулу Больцмана определяющую относительное количество молекул, обладающих энергией, превышающей энергию E ($E = \frac{1}{2} 17 \text{ б. кал}^1$), мы находим, что при комнатной температуре ($T = 290^\circ K$) в реакции ведет одно из минимум 10^7 столкновений² между Br и H_2 . При этих условиях, естественно,

¹ Полагая, что недостающая энергия распределена поровну между Br и H_2 .

² При наличии активации число столкновений должно быть больше, т. е.

в этом случае скорость реакции определяется величиной $e^{-\frac{E+A}{2RT}}$, где A — энергия активации.

относительная вероятность реакции $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$ должна быть значительно меньше вероятности конкурирующей с нею реакции $\text{Br} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$ ¹.

Тот факт, что малый квантовый выход, наблюдаемый в этой реакции, связан с эндотермичностью основного звена реакционной цепи, проявляется также в наличии довольно значительного температурного коэффициента реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$. Боденштейн и Люткемайер (loc. cit.) нашли, что в интервале температур 160—218°С скорость реакции возрастает в 1,48 раз при повышении температуры на 10°.

Согласно произведенным нами ранее вычислениям (стр. 41) скорость реакции пропорциональна следующей комбинации констант скоростей отдельных реакций:

$$k_2 \sqrt{\frac{k_0}{k_8}},$$

где k_2 — константа скорости эндотермического процесса $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H} - 17 \text{ кал}$, k_0 и k_1 — соответственно константы скорости процессов.

$\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Br}$ и $\text{Br} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$. Так как обе последние константы практически от температуры не зависят (в небольшом интервале температур), то температурный ход скорости реакции должен быть целиком отнесен за счет зависимости от температуры константы k_2 . Представляя эту величину в виде (формула Аррениуса):

$$k_2 = B_2 e^{-\frac{A_2}{RT}}, \quad (41)$$

где B_2 постоянная величина (в действительности величина B_2 слабо зависит от температуры и лишь в температурном интервале нескольких десятков градусов может считаться практически постоянной величиной) и A_2 «теплота активации»; равная для нашего случая теплоте реакции $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$, E плюс истин-

¹ Как это следует из целого ряда исследований (как теоретических, так и экспериментальных), образование молекулы из атомов практически идет исключительно путем тройных столкновений: $\text{Br} + \text{Br} + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}_1$ (M — «третья частичка»), и хотя число последних меньше числа двойных столкновений, оно все же при нормальном давлении составляет заметную часть двойных столкновений. Вычисление показывает, что при атмосферном давлении число тройных столкновений $\text{Br} + \text{Br} + \text{M}$ относится к числу двойных $\text{Br} + \text{Br}$, как 1 к 3000.

ной энергии активации A (ср. сноску 2 на стр. 61), если таковая имеется, для температурного коэффициента реакции мы получаем следующее выражение:

$$\frac{(k_2)_{T+10}}{(k_2)_T} = e^{\frac{10 A_2}{RT(T+10)}}. \quad (42)$$

Подставляя сюда эмпирический температурный коэффициент 1,48 и $T = 470^\circ \text{K}$, мы находим $A_2 = 17 \text{ б. кал}$, в точности совпадающую с теплотой реакции¹.

Пример реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ показывает, что в то время как большой квантовый выход всегда является указателем на цепной характер реакции, обратное заключение не всегда соответствует действительности.

Кроме указанной причины температурной зависимости скорости фотохимической реакции, заключающейся в эндотермичности одного или нескольких звеньев реакционной цепи или в наличии истинной активации (например в процессе $\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$), вообще говоря, мыслим целый ряд причин, обуславливающих ту или иную температурную зависимость скорости реакции.

Наиболее существенные из этих причин следующие. Кванта света может быть недостаточна для разложения молекул (когда энергия возбуждения меньше энергии диссоциации). В этом случае нехватка энергии может быть пополнена за счет тепловой энергии. Поэтому реакция, медленная при невысоких температурах, будет ускоряться с повышением температуры (температурный коэффициент реакции больше единицы). В частности реакции, идущие через преддиссоциирующие молекулы, могут ускоряться вследствие известного температурного смещения границы преддиссоциации в сторону больших длин волн (7). В этом случае увеличивается число активных длин волн, что ведет к ускорению реакции. Кроме этих и аналогичных им причин физико-химического свойства могут быть чисто физические причины, приводящие к ускорению реакции с повышением температуры. Таковы, например, диффузия и конвекция, усиливающиеся с температурой [22]. Ниже мы приводим таблицу температурных коэффициентов некоторых реакций, заимствованную из книги Кистяковского (loc. cit.).

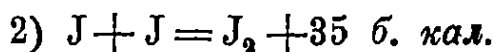
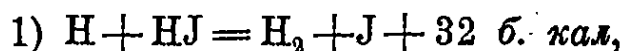
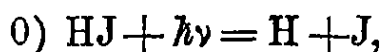
Как это видно из приведенной таблицы, температурный коэффициент скорости фотохимических реакций в различных случаях

¹ Отсюда следует, что истинная теплота активации в реакции $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Br} + \text{H}$ равна нулю.

Таблица 12

Реакция	Темп. коэффи- циент	Темп. интер- вал	Источник света
$\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$	0,88	—	—
$2\text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$	1,00	150 — 175°	Рт. дуга, кварц
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	1,00	0 — 78°	Лампа накал., стекло
$3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$	1,00	—180 — —18°	< 2000 Å
$2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$	1,0 (при малых конц.)	0 — 20°	5800 — 6500 Å
$2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	1,09	10 — 40°	Рт. дуга, стекло
$2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow 3\text{O}_2 + \text{Cl}_2$	1,17	16 — 25°	» » »
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	1,21	11 — 60°	Солн. свет
$4\text{HJ} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{J}_2$	1,39	5 — 50°	Рт. дуга, стекло
$2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HCl} + \text{O}_2$	1,40	5 — 30°	Лампа накал., стекло
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1,43	2 — 25°	Рт. дуга, кварц
$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	1,48	160 — 218°	Лампа накал., стекло
$\text{Br}_2 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{KBr} +$ $+ 2\text{CO}_2$	1,98	0 — 15°	» »
$\text{J}_2 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{KJ} + 2\text{CO}_2$	{ 3,22 3,15	25 — 40°	{ Лампа накал. крас. фильтр Лампа накал. синий фильтр

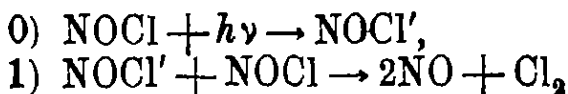
принимает самые разнообразные значения, от значений, меньших единицы, до нескольких единиц. Температурный коэффициент, меньший единицы, несомненно связан с ускорением обратной реакции при повышении температуры. Температурный коэффициент, равный единице (независимость скорости реакции от температуры), наблюдающийся в случае целого ряда реакций, указывает на простоту механизма этих реакций. Действительно, механизм наиболее подробно изученной реакции $2\text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$ заключается в процессах:



Из этих процессов только процесс 1 мог бы протекать с активацией.

Однако с большой долей вероятности мы можем предполагать, что активация здесь отсутствует, так как, согласно исследованиям Гартеля и Полани [23], аналогичные реакции

натрия с иодными производными различных углеводородов идут без всякой активации. Еще проще механизм реакции разложения NOCl недавно изученной Кистяковским [24]. Согласно его данным эта реакция идет через возбужденные молекулы NOCl по схеме:



(квантовый выход этой как и предыдущей реакции равен 2 и в области длин волн 6300—3650 Å не зависит от длины волны). В этом случае также мало оснований предполагать наличие активации ни в процессе 0, ни в процессе 1.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. A. Einstein, Ann. Phys. **37**, 832 (1912).
2. G. Kistiakowsky, Photochemical Processes, New York (1928).
3. Warburg, Zs. Elektrochem. **27**, 133 (1921).
4. O. Stern u. Volmer, Zs. wiss. Phot. **19**, 275 (1920).
5. См., например, М. Планк, Warmestrahlung, Leipzig (1923).
6. В. Франкенбургер, Журн. физ. хим. **2**, 490 (1931).
7. V. Henri, Molekulstruktur, Leipziger Vorträge (1931).
8. L. A. Turner, Phys. Rev. **31**, 983 (1928).
9. Г. Бейтлер и Е. Рабинович, Журн. физ. хим. **2**, 388 (1931).
10. A. Terenin u. N. Prileshajewa, Zs. phys. Chem. B. **13**, 72 (1931).
11. F. London, Zs. Elektrochem. **35**, 552 (1929).
12. Н. Eyring u. M. Polanyi, Zs. phys. Chem. B. **12**, 279 (1931).
13. M. Bodenstein u. Lütkeneyer, Zs. phys. Chem. **121**, 127 (1926).
14. A. Coehn und S. Stuckard, Zs. phys. Chem. B. **191**, 722 (1916).
15. H. J. Schumacher und G. Stieger, Zs. phys. Chem. B. **348** (1931).
16. E. Hertel, Zs. phys. Chem. B. **14**, 443 (1931).
17. W. Jost, Zs. phys. Chem. **134**, 92 (1928).
18. V. Kondratjew u. L. Polak, Zs. Phys. **76** (1932).
19. R. Norrish, Journ. Chem. Soc. 761 (1927).
20. Р. Harteck u. Kopsch, Zs. phys. Chem. B. **12**, 327 (1931).
21. W. Frankenburger u. H. Klinkhardt, Trans. Farad. Soc. **27**, 431 (1931).
22. Ср. K. Jung u. D. Style, Trans. Farad. Soc. **27**, 493 (1931).
23. H. Hartel u. M. Polanyi, Zs. phys. Chem. B. **11**, 97 (1930).
24. G. Kistiakowsky, Journ. Am. Chem. Soc. **52**, 102 (1930).

Общие сочинения по фотохимии, химической кинетике и молекулярным спектрам

1. F. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik, Leipzig (1928), к гл. I.
2. Р. Мекке, Усп. физ. наук, **630**; 757 (1929), к гл. II.
- 3 В. Кондратьев, Физические и химические свойства молекул, Гиз (1928), к гл. II и III.
4. Н. Семенов, Усп. химии **1**, 19 (1932), к гл. II.
5. R. Мекке, Phys. Zs. **33**, 1 (1932), к гл. II.
6. Н. Taylor, Second Report of the Committee on Photochemistry, **33**, I (1932), к гл. II. Nat. Res. Council. № **96** (1930), к гл. II и III.
7. G. Kistiakowsky, Photochemical Processes, New York (1928), к гл. III.
8. Н. Семенов, Современное учение о скоростях газовых химических реакций, Гиз (1929), к гл. III.
9. C. N. Hinshelwood, The Kinetics of Chemical Change in gaseous Systems, Oxford (1926), к гл. III.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- | | |
|---|--|
| <p>Авогадро (Avogadro) 38, 47.
 Аври (Henri) 32.
 Аррениус (Arrhenius) 62.
 Айринг (Eyring) 44.
 Беккер (Becker) 17.
 Боденштейн (Bodenstein) 45, 52.
 Больцман (Boltzmann) 10, 11, 13, 61.
 Бэр (Beer) 6.
 Вант-Гофф (Van't Hoff) 53.
 Варбург (Warburg) 9.
 Вейгерт (Weigert) 23.
 Вии (Wien) 13.
 Габер (Haber) 59.
 Гартек (Hartek) 57.
 Гартель (Hartel) 64.
 Гертель (Hertel) 56.
 Гефнер (Heffner) 19.
 Иост (Iost) 56.
 Кен (Coehn) 17, 54.
 Кистяковский 63, 64.
 Клейнгардт (Kleinhardt) 58.
 Кондон (Condon) 27, 35.</p> | <p>Копш (Kopsch) 57.
 Ладенбург (Ladenburg) 17.
 Ламберт (Lambert) 6.
 Лондон (London) 33, 44.
 Луммер (Lummer) 15.
 Люткемайер (Lütkemayer) 52.
 Нернст (Nernst) 14, 60.
 Норриш (Norrish) 56.
 Планк (Planck) 11.
 Полани (Polanyi) 44, 64.
 Стефан (Stefan) 11, 13.
 Турнер (Turner) 9, 27.
 Франк (Franck) 27, 35.
 Франкенбургер (Frankenburger) 18, 22, 58.
 Шварцшильд (Schwarzschild) 21.
 Штарк (Stark) 21.
 Штерн (Stern) 9.
 Штигер (Stieger) 55.
 Штуккард (Stuckard) 54.
 Шумахер (Schumacher) 55.
 Эйнштейн (Einstein) 5, 6.</p> |
|---|--|

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- | | |
|--|---|
| <p>Активация 5, 42 — 46, 59; 63, 76.
 Болометр 20, 21.
 Возбуждение молекул 28, 29, 41.
 Вторичные реакции 40, 48.
 Граница схождения полос поглощения 27, 28.
 Деактивизация 7, 37.
 Закон Вера 6.
 Закон действующих масс 54.
 Закон испускания (Планка) 10.
 Закон Ламберта 6.
 Закон смещения (Вина) 10.
 Закон Стефана-Больцмана 11.
 Закон Шварцшильда-Штарка 21.
 Закон Эйнштейна 5, 6, 8, 58.
 Индукированная предссоциация 34; 35, 36, 41, 42, 44, 55.</p> | <p>Испускательная способность 12, 13.
 Квантовый выход 6, 7, 8, 22, 35, 36, 37, 38, 41, 42, 43, 55, 56, 58, 59, 60, 61, 62, 63.
 Коэффициент поглощения 5, 22.
 Константа равновесия 52.
 Константа скорости реакции 48, 52, 60, 73.
 Кривые потенциальной энергии 26, 30, 33, 34, 43, 44.
 Лампа Гефнера 19.
 Метастабильные атомы и молекулы 38, 39.
 Нернстов штифт 14.
 Первичные фотохимические процессы 8, 9, 40, 41, 42, 48, 56, 57.
 Период вращения молекул 31, 32.
 Период колебания молекул 31, 32.
 Показатель поглощения 6.</p> |
|--|---|

- Полосатая структура молекулярных спектров 24, 25, 26.
 Предиссоциация 32, 33, 36, 37, 41, 42, 57, 63.
 Принцип Фрэнк-Кондона 27, 35.
 Равновесие 52, 53.
 Резонансные линии 17.
 Ротационные линии 30.
 Самообращение 16, 17.
 Светофильтр 18.
 Свеча Гейффера 19.
 Сенсibilизированная флуоресценция 39.
 Сенсibilизированные фотохимические реакции 39, 46.
 Спектр абсолютно-черного излучения 9, 10, 11.
 Спектр вспышек 9, 14.
 Спектр дуг и искр 9, 10, 15.
 Спектр ламп накаливания 13, 14.
 Спектр ртутной дуги 10, 16.
 Спектр солнца 12, 13.
 Спектры поглощения, линейчатые (атомные) 26.
 Спектры поглощения, линейчато-полосатые (молекулярные) 24, 26, 27, 29, 32.
 Спектры поглощения, сплошные 27, 29, 30, 56, 57.
 Средняя продолжительность жизни возбужденных молекул 7, 23, 37, 38, 41.
 Температура цветная 14, 15.
 Температура яркости 14, 15.
 Температурный коэффициент скорости реакции 61, 62, 63.
 Теплота (энергия) активации 43, 44, 48, 51, 52, 53, 58, 59.
 Теплота (энергия) диссоциации 26, 27, 35, 36, 44, 55, 62.
 Термостолбик 22.
 Термоэлектрический метод 20.
 Тонкая структура полос 26, 29, 30, 31.
 Тройные столкновения 60.
 Тушение флуоресценции 26, 37, 39, 56.
 Удары второго рода 7, 39, 40, 41.
 Флуоресценция 23, 29, 36, 37, 47, 41, 42, 49, 56, 58.
 Фотографический метод 20, 22, 23.
 Фотоэлектрический метод 20.
 Фотодиссоциация 28, 29, 30, 31, 35, 41, 42, 57, 58, 60.
 Фотоэлемент 19.
 Химический метод 21, 22.
 Ценные реакции 9, 37, 59, 63.
 Частоты собственных колебаний молекулы 26.
 Штифт Нерста 14.
 Эффективное сечение молекул 38, 39, 48.