

к энергии, соответствующей поглощаемой бактериями пище, составляет примерно 0,0015.

Поразительный пример использования люминесценции в результате приспособляемости организма к внешним условиям имеет место у светящихся червей. Особенно сильным свечением обладают их куколки и личинки, прикрепляющиеся к стенам и сводам пещер и выпускающие для питания длинные светящиеся нити, состоящие из липких капелек, которыми улавливается привлекаемая светом мошкара.

§ 77. Фотохимические реакции

Химическое действие света, так же как фотоэффект, представляет собой непосредственное следствие корпускулярных свойств света. «Размазанная», согласно классическим представлениям, вдоль светового луча энергия не могла бы вызвать такие эффекты, какие вызывает сконцентрированная в отдельные кванты энергия реального светового луча. Энергия отдельного кванта, являющаяся весьма малой величиной в наших обычных масштабах, в масштабе атомного мира колоссальна. Достаточно указать, что энергия светового кванта примерно равна кинетической энергии молекулы при температуре 20 000°. Этой концентрированностью энергии объясняется сильное действие, оказываемое светом на вещество. При поглощении света в ряде веществ происходят химические реакции, изменяющие их внутреннюю структуру. Эти реакции называются *фотохимическими*.

Основной фотохимический закон, установленный в 1855 г. Бунзеном и Роско, гласит, что *количество фотохимически прореагировавшего вещества пропорционально количеству поглощенной световой энергии*. Так же как и при флуоресценции и фосфоресценции, общая картина происходящих явлений ясна с точки зрения теории квантов. Однако детальное исследование процессов до сих пор еще затруднено рядом усложняющих причин.

Эйнштейном сформулирован следующий закон фотохимических реакций: *каждой прореагировавшей молекуле соответствует один поглощенный квант, т. е. число прореагировавших молекул пропорционально числу квантов*. Чем меньшей энергией обладают кванты, тем больше выход фотохимической реакции, т. е. тем больше будет число прореагировавших молекул, приходящихся на определенное количество поглощенной энергии (если только энергия квантов достаточна для реакции). В ряде случаев удалось на опыте подтвердить справедливость этого закона. Однако этот закон нарушается рядом побочных процессов. Каждая поглотившая квант молекула дает начало цепи реакций, происходящих в соседних с ней молекулах, что приводит к гораздо большему выходу продуктов реакции.

Нетрудно видеть, что фотохимический закон Эйнштейна аналогичен закону Вавилова для выхода люминесценции (§ 74). Оба закона отражают то обстоятельство, что для действий света важна не сама величина светового потока, а число фотонов, содержащихся в этом световом потоке. Чем меньше энергия фотонов, еще

способных вызывать реакцию, тем больший эффект вызовет данный световой поток, так как тем больше в нем будет фотонов.

Наиболее простым случаем фотохимических реакций являются фотохимические реакции в газах. Например, освещая смесь хлора с водородом, можно получить хлористый водород или, наоборот, освещая бромистый водород, можно разложить его на водород и бром.

А. Н. Теренин и его сотрудники детально исследовали процесс фотодиссоциации молекул в парах NaJ , TlCl , CdJ_2 и т. д. Энергия фотона $h\nu$ должна быть при этом не меньше энергии диссоциации молекулы. Если энергия фотона превышает энергию диссоциации, то

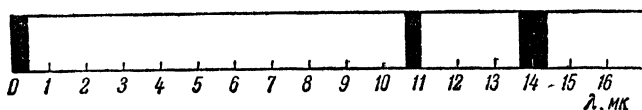


Рис. 332. Спектр поглощения озона.

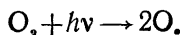
в результате диссоциации получают возбужденные атомы (например, натрия или таллия), которые, переходя в нормальное состояние, испускают свет. А. Н. Теренин разработал изящный метод исследования фотодиссоциации паров, основанный на наблюдении свечения возбужденных продуктов диссоциации.

Фотохимическими реакциями определяется содержание озона O_3 в земной атмосфере.

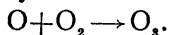
Следует отметить, что озон играет совсем особую и очень важную роль в жизни Земли. На рис. 332 схематично изображен спектр поглощения озона. Озон практически полностью поглощает все длины волн короче $0,29 \text{ мк}$ и имеет сильное поглощение в инфракрасной части спектра в области 10 мк . Коротковолновое ультрафиолетовое излучение Солнца, задерживаемое озоном, сделало бы невозможным существование живых существ на поверхности Земли. Таким образом, защитное действие озона атмосферы представляет собой необходимое условие жизни на Земле. С другой стороны, тепловое излучение Земли (300°K) имеет максимум, расположенный в области длин волн около 10 мк . Следовательно, озон задерживает существенную часть (20%) земного излучения и тем повышает тепляющее действие атмосферы.

Озон возникает в результате фотодиссоциации молекул кислорода O_2 . Энергия диссоциации кислорода равна $5,1 \text{ эв}$, следовательно, этот процесс может быть вызван квантами солнечного света с длинами волн, не превышающими 2420 \AA .

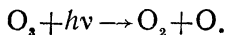
Кислород диссоциирует согласно реакции



Образовавшиеся активные атомы кислорода присоединяются к кислородной молекуле и образуют озон:



Интересно, что и разложение озона происходит в основном за счет фотохимической реакции. Это разложение вызывается светом с длинами волн от 2300 до 3200 Å и идет следующим образом:



Равновесие указанных реакций и определяет образование слоя с максимальным содержанием озона в стратосфере на высоте около 25 км (рис. 333). Выше этого слоя концентрация озона убывает из-за уменьшения общего числа частиц (в том числе O_2), ниже — в связи с ослаблением радиации, способной вызвать фотохимическую реакцию диссоциации O_2 .

Общеизвестно большое практическое значение фотохимических реакций в твердых телах. Эти реакции лежат в основе фотографии и кинематографии, ими обусловлено зрение человека. Однако в некоторых случаях с ними приходится бороться, например при создании прочных невыцветающих красителей для тканей.

Под действием света происходит разложение бромистого серебра в эмульсии фотопластинки или киноплёнки, причем возникают мельчайшие частички металлического серебра, образующие так называемое *скрытое изображение*. Для получения видимого изображения необходимо воздействовать на эмульсию проявителем, вызывающим усиленное выделение металлического серебра в местах скрытого изображения.

Экспериментально доказано, что начало фотохимического процесса связано с наличием «центров чувствительности» на поверхностях микрокристалликов бромистого серебра. Такими центрами служат частицы сернистого серебра Ag_2S , образующиеся за счет следов серы, присутствующих в желатине эмульсии. Тщательно очищенный от следов серы желатин не пригоден для изготовления фотоэмульсии. «Центры чувствительности» захватывают электроны, возникающие в результате внутреннего фотоэффекта в кристалликах бромистого серебра и приобретают отрицательный заряд, притягивающий положительные ионы серебра. Происходит нейтрализация ионов, и возникают частички металлического серебра,

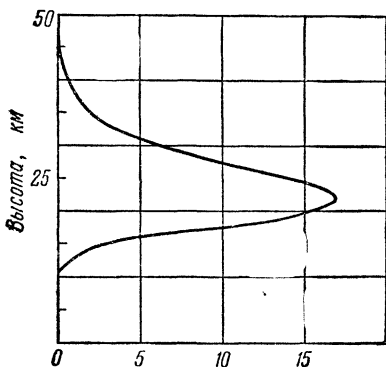


Рис. 333. Распределение озона по вертикали. По оси абсцисс отложена концентрация в относительных единицах.

образующие скрытое изображение (рис. VIIa в конце книги). Отрицательные ионы галоида (брома), в свою очередь нейтрализуясь с положительными ионами галоида («дырками»), образовавшимися в результате фотоэффекта, выделяются из кристаллика в виде молекул галоида Br_2 . Таким образом, в фотоэмульсии происходит такая же миграция энергии, как и в люминесцирующем кристалле: фотоэлектроны переносят поглощенную световую энергию в «центры чувствительности». Для повышения чувствительности фотоэмульсий к более длинноволновому излучению применяют *сенсibilизаторы*, представляющие собой сложные органические соединения типа красителей. По сравнению с бромистым серебром молекулы сенсibilизатора теряют электроны при поглощении фотонов с гораздо меньшей энергией.

Выцветание зрительного пурпура (родопсина) в человеческом глазе происходит с квантовым выходом, равным примерно единице, т. е. представляет собой высокочувствительную фотохимическую реакцию, что и определяет большую чувствительность глаза к свету. Наоборот, выцветание обычных красителей в результате фотохимической реакции с участием кислорода воздуха происходит весьма медленно: квантовый выход этой реакции очень низок, порядка 10^{-4} . В данном случае малый выход реакции практически полезен. Имеются специальные вещества — *ингибиторы*, замедляющие выцветание красителей. В последнее время в качестве ингибиторов успешно применяются флуоресцирующие соединения, превращающие поглощенную красителем энергию опять в свет.

Механизм фотохимических реакций с участием сложных молекул весьма сложен. В этой области большие заслуги имеют А. Н. Теренин и его школа. Сочетая исследование фотохимических процессов и люминесценции сложных молекул, А. Н. Теренин выяснил, в частности, большую роль в фотохимии «метастабильных» молекулярных состояний, обладающих исключительно большими продолжительностями жизни, а также проследил миграцию энергии.

Наиболее важный фотохимический процесс, происходящий на Земле, это, безусловно, фотосинтез углеводов в растениях.

К. А. Тимирязев, которому принадлежат классические работы, выяснившие основные черты этого процесса, говорил в 1879 г.: «Едва ли какой процесс, совершающийся на поверхности Земли, заслуживает в такой степени всеобщего внимания, как тот далеко еще не разгаданный процесс, который происходит в зеленом листе, когда на него падает луч Солнца. Рассматриваемый с химической точки зрения,— это тот процесс, в котором неорганическое вещество, углекислота и вода, превращается в органическое. Рассматриваемый с физической, динамической точки зрения,— это тот процесс, в котором живая сила солнечного луча превращается в химическое напряжение, в запас работы. Рассматриваемый с той и другой точки зрения,— это процесс, от которого в конечной инстанции за-

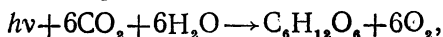
всят все проявления жизни на нашей планете, а следовательно, и благосостояние всего человечества).

В речи «Космическая роль растений» К. А. Тимирязев образно назвал фотосинтез «запасанием впрок солнечных лучей». Вопрос об урожае — это в значительной мере вопрос об удачном проведении фотосинтеза. Каждый день на Земле примерно 10^9 *t* органических веществ окисляется и уничтожается, переходя в конечном итоге в воздух в виде CO_2 . Подсчитано, что в течение 10—20 лет все органические вещества на Земле сторели бы в отсутствие встречных процессов фотосинтеза.

При помощи фотосинтеза растения ассимилируют в год около $3 \cdot 10^{11}$ *t* углерода. Этот процесс происходит за счет энергии солнечных лучей. До поверхности Земли доходит в год примерно $5 \cdot 10^{23}$ *кал* солнечной энергии. Треть этой энергии поглощается растительными пигментами и, следовательно, может быть использована для фотосинтеза. Энергетический выход фотосинтеза порядка 2%, что дает для величины ежегодного накопления энергии фотосинтезом значение, равное $3 \cdot 10^{21}$ *кал*. Последнее согласуется с приведенной величиной накопления органического углерода, так как сжигание тонны органического вещества дает 10^{10} *кал*.

На рис. 334 изображена общая схема процесса фотосинтеза. Буквами А, В и С обозначены промежуточные продукты реакции, для обнаружения которых в последнее время успешно применяются «меченые» (радиоактивные) атомы углерода C^{14} .

Одна из возможных реакций описывается простой формулой



т. е. углекислота воздуха и вода под действием света превращаются в углеводород и кислород. Под действием света разрывается прочная связь, связывающая кислород с углеродом в углекислоте, и возникает углеводород, который способен к дальнейшему окислению при сгорании в печах или в организмах животных.

В фотосинтезе участвует весьма существенным образом хлорофилл, о чем свидетельствует совпадение наиболее активных областей спектра с полосами поглощения хлорофилла (§ 45). Хлорофилл в данном случае играет роль сенсibilизатора реакции. Для установления конкретного характера поведения хлорофилла при фотосинтезе потребовались усилия многих ученых, но первая правильная общая формулировка этой роли принадлежит К. А. Тимирязеву.

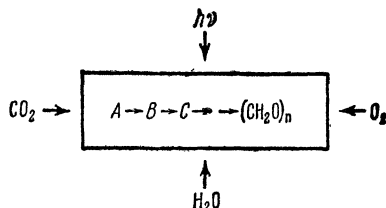


Рис. 334. Схема фотосинтеза.

На рис. 335 изображена структура молекулы хлорофилла. Центральное место в ней занимает атом магния. В живом листе хлорофилл обладает своеобразными оптическими свойствами по сравнению со свойствами его растворов в любых веществах. Например, спектр поглощения хлорофилла в живом листе заметно смещен в

красную сторону, что свидетельствует об ассоциации молекул. Но лист флуоресцирует, что возможно только при существовании мономолекулярной формы. Исследование флуоресценции хлорофилла дало возможность А. Н. Теренину выяснить ряд сторон поведения хлорофилла при фотосинтезе. Обнаружилось, в частности, резкое возрастание флуоресценции хлорофилла при возникновении связи между ним (через атом магния) и полярными молекулами (воды, спиртов).

А. Н. Теренин и его сотрудники прямыми опытами показали, что хлорофилл химически участвует в фотосинтезе, испытывая об-

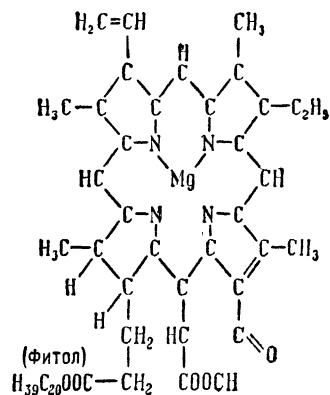


Рис. 335. Структура молекулы хлорофилла.

ратимую окислительно-восстановительную реакцию. Тем самым подтверждена правильность основной идеи К. А. Тимирязева: «Участие самого вещества хлорофилла в реакции весьма возможно. В своем исследовании над хлорофиллом я указывал на вероятность разложения хлорофилла в живом растении (или, вернее, на одновременное существование двух обратных реакций). Этот факт считаю одним из главных результатов своей работы...».