АКАДЕМИК А. Н. ТЕРЕНИН

(*К 60-летию со дня рождения*)

6 мая текущего года исполнилось 60 лет со дня рождения одного из выдающихся советских физико-химиков — академика Александра Николаевича Теренина. А. Н. Теренин является не только крупнейшим фотохимиком Советского Союза, но и выдающимся представителем фотохимии в мировой науке.

Труды А. Н. Теренина представляют собой цепь последовательно развиваемых работ — от исследований действия света на атомы паров металлов до фотохимии сложных биохимических систем. В основу своих работ А. Н. Теренин положил использование оптических явлений не столько для анализа структуры атомов и молекул, успешно развивавшегося и на Западе, сколько для анализа процессов, происходящих в атомах и молекулах.

В основу применявшейся методики исследований А. Н. Терениным были положены, во-первых, строго избирательное воздействие монохроматическим светом на атомы и молекулы для их возбуждения, диссоциации и стимулирования химических процессов (собственно фотохимия) и, во-вторых, исследование вызванных этим светом атомных и молекулярных процессов при помощи оптических явлений и в первую очередь особо чувствительного метода люминесценции. В этой методике свет выступал в двоякой роли: и как активный агент, и как средство анализа фотопроцессов.

А. Н. Теренин начал первый цикл своих работ с исследования оптического возбуждения атомов металлов к испусканию их спектров. В то время (1922—1925 гг.) был известен оптический резонанс паров ртути и натрия (Вуд, Дюнуайе 1913—1914 гг.). В России вопросами флуоресценции газов никто не занимался. С. Я. Терешин и С. И. Вавилов изучали флуоресценцию растворов органических красителей.

А. Н. Теренин показал возможность избирательно возбуждать испускание спектральных линий атомов длинного ряда металлов (Hg, Cd, Tl, Pb, Bi, Zn, Sn и As) в парообразном состоянии и анализировать расположение уровней энергии в их электронных оболочках.

Эти исследования производились в эпоху наиболее бурного развития учения о строении атома и потому имели большое значение для установления схем спектральных термов перечисленных элементов. Таким образом оптическое возбуждение атомов вошло в физику как новый, более тонкий метод, чем возбуждение электронным ударом, которым увлекались в те годы физики у нас и за рубежом. В методическом отношении работы по оптическому резонансу отчетливо показали возможность управления электронными переходами в атомах, управления более чувствительного и тонкого, чем это допускает методика возбуждения ударами электронов. Надо при этом иметь в виду, что все эти результаты были получены на самодельных, нередко на собственноручно собранных приборах — спектрографах и фотометрах.

Второй цикл работ А. Н. Теренина, охвативший период с 1925 по 1932 г., был переходом от атомов к простейшим газообразным соединениям — парам двуатомных, а затем многоатомных галогенидов, как наиболее летучим. Он включает в себя открытие явления оптической диссоциации моле-

кул солей в парах с образованием возбужденных атомов и радикалов. Это явление связано с разрешением основной проблемы теоретической фотохимии — с вопросом о природе первичного фотохимического процесса.

При освещении паров иодистого натрия ультрафиолетовым светом коротковолновой области ($\lambda < 2950$ Å) было обнаружено интенсивное испускание желтой линии атома натрия. Тщательными контрольными опытами и энергетическим подсчетом А. Н. Теренин показал, что молекула иодистого натрия расщепляется поглощенным квантом света. Таким образом впервые экспериментально была наглядно показана возможность фотохимического распада ионной молекулы на нейтральные атомы; иными словами, было дано прямое доказательство возможности перевода под действием света гетерополярной связи в связь гомеополярную с последующим распадом молекулы.

Особенно эффективной была фотодиссоциация молекулы иодистого таллия с гомеополярным типом связи, из которой выделяется возбужденный атом таллия, испускающий две спектральные линии с общего верхнего уровня, а именно, ультрафиолетовую линию 3776 Å и зеленую — 5351Å. Развивая дальше это направление, А. Н. Теренин, совместно с Б. В. Поповым, показал возможность фотодиссоциации гомеополярных молекул (TlCl, TlBr и TlJ) на ионы в одном элементарном акте по появлению тока в освещаемых парах. К первому периоду относятся также опыты, проведенные совместно с К. С. Ляликовым, по хемилюминесценции при реакции разреженных паров щелочных металлов с парами иода.

За исследованием двуатомных молекул солей последовал цикл работ по «светящейся» фотодиссоциации и спектру поглощения молекул типа MX_2 и MX_3, где M — атом металла и X — атом галоида. Так же наглядно, как и для молекул MX, была открыта серия разнообразных реакций фотодиссоциации. Так, например, при освещении паров HgX_2, $XHgCH_3$, CdX_2, ZnJ_2, $XZnCH_3$ и др. коротким ультрафиолетовым светом наблюдалось испускание молекулярного полосатого спектра, принадлежащего радикалам HgX, CdX, ZnJ и т. п. Последовательное изучение люминесценции при фотохимических реакциях позволило А. Н. Теренину в работе совместно с Р. Чубаровым показать непосредственно возможность иного типа фотодиссоциации молекулы, а именно, выделение из SnJ_4 действием одного кванта целой валентно-насыщенной молекулы J_2 в светящемся состоянии.

Применение особо короткой ультрафиолетовой (шумановской) радиации позволило А. Н. Теренину вместе с Г. Г. Неуйминым позднее распространить методику испускания при фотодиссоциации и на такие многоатомные молекулы, как вода, спирты, кислоты, аммиак, нитрилы и другие, в газообразном состоянии.

Увлекательная эпопея этого второго цикла работ по использованию люминесценции как мощного средства для прослеживания звеньев элементарных процессов изложена в монографии А. Н. Терепина: «Фотохимия паров солей», отличающейся богатством фактического материала. В этот же период им был написан курс «Введение в спектроскопию», который содержал ясное и в сущности первое доступное студентам изложение основ теории спектров атомов и молекул.

Параллельно со вторым циклом работ А. Н. Терениным был начат и третий цикл опытов по исследованию кинетики взаимодействия возбужденных атомов и радикалов с молекулами окружающего газа (1931—1936 гг.). Разлагая молекулу светом различной частоты, можно было получить атомы или радикалы с различным запасом кинетической или колебательной энергии, а следовательно, выяснить влияние этого фактора на протекание взаимодействия атома или радикала с другой молекулой. Тушение, вызываемое столкновениями с посторонними молекулами, давало возможность выяснить эффективность элементарных процессов. Была обнаружена резкая зависимость эффективности столкновения от кинетической энергии,

а также, в случае радикалов, от колебательной энергии; это было сопоставлено как с наличием определенной энергии активации, так и с необходимостью некоторой длительности взаимодействия. В работах второго и третьего циклов уже принимает участие большая группа молодежи (Н. А. Прилежаева, Б. В. Попов, Г. Г. Неуймин, С. П. Тибилов) сложившейся к тому времени лаборатории фотохимии государственного оптич. и-та.

Установление описанных явлений сыграло большую роль в развитии современных представлений об элементарных фотохимических реакциях атомов в молекуле и положило начало их повторению и воспроизведению за границей, продолжающемуся вплоть до последнего времени. К тому же циклу исследований по кинетике принадлежит работа И. М. Франка по фотохимической реакции паров ртути с кислородом, а также серия исследований реакций водорода и окиси углерода с атомарным кислородом, получаемым фотодиссоциацией молекулярного кислорода при действии шумановской радиации (Б. В. Попов, М. М. Павлюченко, Г. Г. Неуймин).

Для обнаружения фотодиссоциации паров металлоорганических соединений $Hg(CH_3)_2$ и $Pb(C_2H_5)_4$, идущей без свечения, А. Н. Теренин, совместно с Н. А. Прилежаевой, применял метод Панета, в котором появление радикалов устанавливается по исчезновению зеркал некоторых металлов. Распад происходил по связи металл — углерод и по существу был аналогичен фотодиссоциации двуатомных молекул в континууме спектра поглощения.

Развивая работу в направлении значительно более сложных молекул, имеющих актуальное значение для современной фотохимии, А. Н. Теренин с учениками перешел в 30-х годах к новому циклу работ, а именно — к исследованию оптическими методами процессов возбуждения и распада сложных органических молекул в газообразном состоянии. Задача заключалась в выяснении передачи электронной энергии от одной части молекулы (хромофорной) к другой или между целыми молекулами, а также перераспределения электронной и колебательной энергии при столкновениях (1934—1936 гг.). Изучение фототермического распада (фотокрекинга) ароматических соединений (А. Т. Вартанян), дезактивации колебательно-возбужденных молекул при столкновениях с посторонними газовыми молекулами и в растворе, наблюдением «вынужденной» флуоресценции (Б. С. Непорент) и инфракрасного испускания в разряде (Г. Г. Неуймин) дали много новых сведений для понимания внутри- и межмолекулярного превращения колебательной энергии возбужденных многоатомных молекул. В этих исследованиях школы А. Н. Теренина было убедительно показано, что метод флуоресценции открывает новые пути для изучения фотокинетики сложных органических молекул в газообразном состоянии.

Следует особо подчеркнуть, что выяснение влияния газообразной среды на протекание самого процесса фотораспада явилось первым шагом на пути к пониманию фотохимических реакций в растворах. При развитии этого цикла работ А. Н. Терениным вместе с В. А. Хадеевым были впервые получены инфракрасные спектры органических молекул, растворенных в газах, находящихся под давлением в несколько тысяч атмосфер.

Параллельно, еще в 30-х годах, А. Н. Теренин поставил задачу всестороннего оптического изучения состояния и поведения газовых молекул, адсорбированных на поверхности, т. е. проблемы адсорбции газов и катализа. Им и его учениками (А. Т. Вартанян, Л. Н. Курбатов, П. Е. Вальнев, К. Я. Каспаров и другие) было установлено много фактов в области гетерогенной фотохимии. Были, в частности, обнаружены фотохимические реакции иода и двуокиси азота, адсорбированных на солях, и резкое влияние на область активных длин волн и природы адсорбента. Были исследованы флуоресценция и фосфоресценция слоев простейших ароматических соединений при низких температурах, положившие начало спектральному изучению их фотохимических реакций в этом состоянии. Этот цикл работ

был прерван войной. Далее, на примере аммиака было установлено, что взаимодействие его адсорбированных молекул с твердым телом приводит к явному снижению кванта энергии, потребного для разрыва валентных связей. Этими работами, проводившимися на кафедре оптики Ленинградского государственного университета, А. Н. Теренин положил начало спектральным исследованиям по выяснению состояния молекул на поверхности твердых тел и природы воздействия катализаторов, с успехом продолжающимся и поныне.

В 1943 г. А. Н. Теренин уже смог подвести некоторый, далеко неполный, итог предыдущим работам своей школы и вместе с тем наметить путь ее дальнейшего развития. В том же 1943 г. А. Н. Терениным впервые (до зарубежных работ Льюиса) была дана правильная интерпретация явлению фосфоресценции молекул сложных органических соединений и красителей, а также их фотохимических реакций, как обязанных переходу молекулы в состояние с двумя свободными валентными электронами (бирадикальное состояние). Данная А. Н. Терениным и Г. Льюисом интерпретация фосфоресценции органических соединений является теперь общепризнанной.

Представление о бирадикальном состоянии, наряду с последовательной электронной трактовкой первичного фотохимического акта, было широко использовано А. Н. Терениным в его монографии, посвященной фотохимии красителей и их родственных органических соединений. Монография «Фотохимия красителей» (1947 г.) явилась значительным событием в мировой научной литературе, поскольку за границей нет эквивалентных трудов. Эта книга не только систематически излагала огромный фактический материал, накопленный за многие десятилетия и остававшийся до того отрывочным, не только объединила разнородные явления в одну общую, цельную картину, но и вдохновила большое число исследователей на дальнейшие научные изыскания в одной из столь трудных и сложных областей фотохимии, как фотовыцветание красителей и фотосинтез.

В связи с проблемой фотовыцветания красителей в послевоенное время был поставлен и выполнен большой цикл работ по использованию методов современной оптики и спектроскопии, включая и инфракрасные спектры, и тушение флуоресценции, для решения принципиальных вопросов взаимодействия молекулярного кислорода с органическими соединениями (А. В. Карякин). В этих работах главный упор был сделан на инициирование присоединения кислорода действием света на подлежащую окислению молекулу органического соединения, поскольку поглощение кванта света создает спектроскопически вполне определенное состояние активации исходной молекулы, в отличие от хаотического, неорганизованного термического способа подведения энергии.

Наряду с этим А. Н. Теренин ставит новые задачи. Вместе со студентом В. Л. Ермолаевым он находит новое явление сенсибилизованной фосфоресценции ароматических соединений, вызванное переносом энергии возбуждения между бирадикальными состояниями соседних молекул. Исследуется, вместе с А. В. Карякиным, межмолекулярный фотоперенос протона и сенсибилизованная флуоресценция в смесях органических паров. Под его руководством исследуются инфракрасные спектры молекул, адсорбированных на микропористом теле—стекловидном силикагеле (Л. Н. Курбатов, Г. Г. Неуймин, Н. Г. Ярославский, А. Н. Сидоров, В. Н. Филимонов).

Исследования по фотохимии красителей, начатые под руководством А. Н. Теренина еще в 1939 г., привели, с одной стороны, к разработке вопроса фотопроводимости слоев органических красителей (А. Т. Вартанян) и окрашенных неорганических полупроводников (Е. К. Пуцейко); с другой — к исследованиям фотохимии хлорофилла и его аналогов в растворах и адсорбированном состоянии. Эти работы составляют новый, послевоенный этап в цепи работ школы А. Н. Теренина, имеющей своей целью созда-

ние новых, фотохимически чувствительных систем, осуществляющих эффективное использование малых квантов энергии.

Еще в 1943 г. в своей речи на общем собрании Академии наук СССР А. Н. Теренин ставит задачу исследования одной из актуальнейших проблем современной фотохимии — фотосинтеза. С этой целью по его инициативе была основана в Академии наук СССР лаборатория фотобиохимии с задачей спектрального исследования фотохимических реакций хлорофилла и его аналогов, где под руководством А. Н. Теренина в 1947 г. была открыта А. А. Красновским основная фотореакция хлорофилла и его аналогов — реакция обратимого фотовосстановления, являющаяся бесспорным достоянием отечественной фотохимии, признанным за границей.

Под руководством А. Н. Теренина А. А. Красновским с сотрудниками было изучено влияние природы среды на фотохимические свойства хлорофилла и родственных ему пигментов. Надлежащим выбором среды оказалось возможным осуществить в лабораторных условиях такие реакции, которые имеют черты, сходные с переносом водорода при фотосинтезе. Широкое применение спектральных и люминесцентных методов позволило следить за кинетикой хода реакции и обнаружить промежуточные продукты фотореакции. Сравнительное исследование хлорофилла и его аналогов — феофитина, протохлорофилла, бактериохлорофилла и других — дало возможность выяснить роль определенных структурных элементов молекулы хлорофилла. Эти исследования опровергли гипотезу зарубежных авторов об особом химическом значении «лабильного» атома водорода.

На основании изученных отдельных окислительно-восстановительных реакций между двумя нереагирующими участниками, в которых хлорофилл выступает в качестве посредника (сенсибилизатора), было показано, что хлорофилл принимает химическое участие в процессе, осуществляя перенос лабильного водорода от доноров на соответствующие субстраты за счет энергии сравнительно небольших квантов красного света, поглощаемого пигментом. Таким образом была экспериментально подтверждена мысль, высказанная К. А. Тимирязевым, о химическом участии хлорофилла в процессе фотосинтеза.

Как и все предыдущие работы А. Н. Теренина и его школы, исследования по фотосинтезу открыли новые явления, намечающие путь к решению воспроизведения фотосинтетической деятельности в модельных условиях.

В последние годы А. Н. Терениным разработано новое направление исследования реакций органических молекул, использующее отщепление и миграцию электронов, вызванных светом, — фотоэлектроника органических соединений. В этом направлении проделана большая работа по фотоэлектрическому выявлению взаимодействия молекул воды и ряда органических соединений с фотохимически активными полупроводниками. Для ряда окрашенных образцов им была, совместно с Е. К. Пуцейко, обнаружена сенсибилизация собственного фотоэффекта в неорганическом полупроводнике (окись цинка) при поглощении света красителем вне области поглощения полупроводника. Этот факт оказался очень важным для понимания механизма фотореакций, протекающих с участием красителей, в том числе реакций фотосенсибилизации с участием хлорофилла, его аналогов и родственных пигментов — фталоцианинов. Важные результаты были получены А. Н. Терениным с В. Б. Евстигнеевым при исследовании химического поведения хлорофилла, феофитина, фталоцианина и его магниевого комплекса на электроде.

Рассмотренными работами и направлениями далеко не исчерпывается круг научных вопросов, которыми занимался и продолжает заниматься А. Н. Теренин и возглавляемая им научная школа. Все они относятся к граничной области между физикой и химией. Характерной чертой работ А. Н. Теренина и его большой школы является физический подход к решению сложных химических и фотохимических задач. Благодаря неустан-

ной и кипучей деятельности А. Н. Теренина, за 35 лет его научной работы проложены многие новые пути развития фотохимии. Он известен также как прекрасный организатор, педагог и популяризатор науки. Под его руководством многочисленные ученики работают в вышеуказанных направлениях и уже являются крупными специалистами.

Академику А. Н. Теренину, помимо оригинальных научных статей, число которых достигает ста, принадлежат многочисленные выступления на съездах, конференциях и чтениях (им. Д. И. Менделеева, им. акад. А. Н. Баха и им. акад. Д. С. Рождественского), а также ряд обзорных статей.

За совокупность научных работ в области фотохимии А. Н. Теренину в 1946 г. была присуждена Сталинская премия первой степени по химии.

За выдающиеся заслуги в области люминесценции акад. А. Н. Теренину Академией наук СССР была присуждена в 1954 г. золотая медаль им. С. И. Вавилова по физике.

Советское правительство высоко оценило работы акад. А. Н. Теренина, наградив его тремя орденами Ленина, орденом Трудового Красного Знамени, орденом Красной Звезды и медалями.

В лице академика А. Н. Теренина мы имеем ученого, своим трудом и талантом обеспечившего ведущую роль советской фотохимии в ряде разделов мировой науки.

А. Т. Вартанян