

УДК 541.1+530.1
ББК 24.1
К68

Федеральная программа
«Культура России»
(подпрограмма «Поддержка
полиграфии и книгоиздания
России»)

Рецензенты: акад. РАН, д-р хим. наук *А. И. Русанов* (С.-Петербург. гос. ун-т),
акад. РАН, д-р физ.-мат. наук *А. В. Тулуб* (С.-Петербург. гос.
ун-т)

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
С.-Петербургского государственного университета*

К68 Корольков Д. В., Скоробогатов Г. А.
Теоретическая химия: Учеб. пособие. — Изд. 2-е, пере-
раб. и доп. — СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2005. — 655 с.
ISBN 5-288-03639-X

Главным содержанием книги являются принципы и концепции (изоэлектронности, изолобальности, кайносимметрии, гипервалентных связей, вибронных взаимодействий), составляющие арсенал современной теоретической химии, и кинетические теории неравновесных процессов, в том числе стохастических процессов, т. е. те разделы, которые не представлены или менее других освещены в имеющихся монографиях и учебных пособиях по теоретическим основам химии.

Книга предназначена для студентов старших курсов, магистров, аспирантов, докторантов, полезна научным сотрудникам и преподавателям химических факультетов классических, педагогических, технологических, технических университетов, институтов и академий.

ББК 24.1

© Д. В. Корольков,
Г. А. Скоробогатов, 2005

© Издательство
С.-Петербургского
университета, 2005

ISBN 5-288-03639-X

РАЗМЫШЛЕНИЯ ДВУХ «НЕСОГЛАСНЫХ» ТЕОРЕТИКОВ

Дьявольское дело — писать учебники по химии, так как каждый год все летит вверх тормашками.

Берцеллиус

Этот, приписываемый Берцеллиусу афоризм почти обезоруживает профессиональных теоретиков, находящихся на подступах к созданию руководства по теоретической химии. И мы тоже не избежали ощущения беспомощности (притом неоднократного) в процессе работы над предлагаемым читателю изданием. Тем не менее убежденность в его необходимости помогла нам преодолеть столь естественный пессимистический настрой. И причина — не в тщеславном желании написать книгу, могущую занять избранное место в истории отечественной научной мысли (далеко не всякой книге это суждено). Причина — в желании достичь главной цели: предоставить в распоряжение специалистов, занимающихся в любой области химии, единую теоретическую основу для изучения химической науки, для оригинальных научных изысканий. С точки зрения единства всех химических явлений полезно также устранить имеющуюся ныне мозаичность в теоретических представлениях в различных областях химии. Немаловажен и еще один аспект — стимулирующий. Нобелевский лауреат профессор Р. Хоффманн в одной из своих лекций, прочитанной в России и озаглавленной «Waiting to be made», сказал: «Нет ничего более захватывающего для экспериментатора, чем слегка безумные предсказания теоретика».

Книга по теоретической химии нужна по той главной причине, что необходимы простые, ясные, обобщенные теории для объяснения любых химических явлений в *едином* ключе. Попытки составлять руководства по теоретической химии предпринимались в химическом естествознании всегда начиная с XVIII века. Такие попытки нельзя оставлять и сейчас, и впредь. В новой истории выделяется фундаментальный труд С. Глестона «Теоретическая химия» (1950). Но, несмотря на все свои достоинства, в настоящее

время этот труд не может рассматриваться как оптимальное руководство, поскольку не содержит (согласно времени своего издания) многие разделы, без которых теоретическая химия сейчас немислима. Более поздние и совсем недавние руководства по теоретической органической химии, по теоретической неорганической химии не представляют собой собственно теоретическую химию (скорее, они суть теоретические основы соответствующих ветвей химической науки).

Все это и подвигло нас на попытку создать единое руководство по теоретической химии для специалистов-современников.

Приступая к написанию этой книги, работая над ней и даже завершив ее, мы не переставали размышлять над ее названием. Первоначальное название «Теоретическая химия» на середине пути было отвергнуто по настоянию одного из нас, поскольку теоретическая химия есть, безусловно, суверенная дисциплина и требует строжайшего отбора материала по принципу: ничего лишнего, переползающего из других (прежде всего физических) наук. Тогда появилось название «Теории в химии», лояльное во всех отношениях и уж, без сомнения, в отношении всех других наук, теории которых (в генетическом аспекте) с большой эффективностью используются в современной химии.

Для читателя может оказаться полезным такое наше представление: теории в химии сочетают в себе теории *для* химии и теории *самой* химии. Первые составляют фундамент химической науки и принадлежат по своему происхождению статистической термодинамике, статистической физике, квантовой механике (или вообще — теоретической физике) и другим *нехимическим* дисциплинам. Вторые рождены непосредственно химической наукой и представляют собой собственно химические правила и законы. В этом аспекте мы придерживаемся той точки зрения, что в основе химической формы движения материи, а проще — в основе химических явлений, лежит, по-видимому, небольшое число принципов, из которых может быть выведено большинство химических закономерностей, не сводимых к законам физики. К эти принципам примыкают более частные теории, концепции и обобщения, входящие в арсенал современной химии. И мы не разделяем оптимизма Нобелевского лауреата П. Дирака, утверждавшего еще в 1929 году: «Таким образом, уже всецело известны основные физические законы, необходимые для математической теории большей части физики и всей химии».

И в соответствии с вышесказанным, проведя надлежащий отбор материала, мы вернулись к первоначальному названию книги.

По авторскому замыслу, по своему целевому назначению, по сущностному смыслу книга не носит черт узкоспециальной монографии в том смысле, что ни один из освещенных в ней разделов теоретической химии не описан с точки зрения полного (и современного, до последних дней) обзора всей соответствующей литературы. Это видно даже по библиографическому списку, включающему лишь редкие ссылки на работы самого последнего времени. Мы полагаем, что не обязательно гнаться за всей научной информацией; иногда лучше и полезнее тратить время на осмысление части научной информации, но, безусловно, самой существенной. В обобщенной и экстремальной форме эту мысль давно высказал Н. В. Тимофеев-Ресовский, утверждавший, что науки и знание — вещи очень разные, что науки знания не дают. По-видимому, знаменитый ученый имел в виду то, что заверщенное знание в конкретной научной области не вытекает непосредственно из результатов научных исследований. Эти результаты надо транспонировать для того, чтобы свести их в строгую и стройную систему представлений, которые в дальнейшем становятся стержнем соответствующей дисциплины.

Замысел и намерение авторов как раз и заключались в том, чтобы отразить уже апробированные, устоявшиеся, зарекомендовавшие себя работоспособными теории, положения, концепции, хотя и не без указания на их слабости, перспективы и направления дальнейшего их развития. Мы не претендуем на исчерпывающее изложение материала, который мог бы в настоящее время составить такую фундаментальную область знания, каковой является теоретическая химия. Она содержит действительно слишком много разделов, и поэтому весьма остро стоит проблема отбора главного материала для книги с таким названием (читатели неизбежно придут к выводу о необходимости предварительно или параллельно с этой книгой использовать для ее успешного прочтения и другие руководства). Заранее укажем, что же именно читатель найдет в ней, а что заведомо отсутствует. Если мы правы, представляя теоретическую химию как 4-уровневую систему знания, то в нашей книге нет первых двух уровней, а именно: повсеместно используемых в химии квантовомеханических теорий изолированных атомов и молекул в основных и электронно-возбужденных состояниях, теорий

конденсированного состояния, а также термодинамических теорий равновесных свойств макрообъектов и вычислений этих свойств методами квантовой химии (все эти теории многократно и прекрасно изложены во многих и многих руководствах). Главное место в книге занимают кинетические теории неравновесных процессов и собственно химические теоретические обобщения. Эти разделы менее других освещены в имеющихся монографиях.

Мы видели свою задачу, скорее, в том, чтобы стимулировать дальнейшие усилия в создании в будущем всеобъемлющей много-томной монографии по теоретической химии, действительно способной составить полное представление об этой основополагающей области химического естествознания. Тем не менее мы надеемся, что наша книга будет полезна (а отчасти — необходима) для учебного процесса на университетских химических факультетах. Книга может служить основой для одноименного курса, завершающего фундаментальную общехимическую подготовку (по инициативе одного из авторов такой курс с начала 90-х годов включен в программу химического факультета Санкт-Петербургского университета).

В монографическом учебнике авторы раскрываются как личности. Читатели, прочтя эту книгу, непременно отметят те или иные черты личности авторов. Мы — однокурсники, оба причисляем себя к исследователям с теоретическим уклоном и даже более того — к теоретикам, но с давних пор имеем несколько различные представления о теоретической химии, хотя и изучали в далекие уже времена одну и ту же вышеупомянутую монографию С. Глестона. Один из нас более «математичен», тяготеет к тем теориям, которые обязательно требуют изложения математического аппарата, входят в химию *со стороны* и, главное, были разработаны без детального анализа химической информации. Другой более «феноменологичен» и считает единственно достойными (это, разумеется, шутливое преувеличение) теории, родившиеся в глубине *самой* химии и являющиеся непреложным результатом осмысления химических данных.

В одной из старинных ярославских книг конца XVIII столетия наши предки на вопрос, каким должен быть учебник, отвечали: «В первую очередь — правдивым». И мы надеемся, что созданный нами университетский учебник (рассчитанный, кстати, и на будущее) не вызовет у читателей сомнений в правдивости как доминантной черте этой книги.

Возникновение этой книги стало возможным благодаря также многолетнему общению авторов с коллегами, которые, в нашем представлении, всегда оставались не только всесторонне образованными специалистами, но и в не меньшей мере — абстрактными мыслителями. Всем им мы глубоко благодарны. Мы выражаем искреннюю благодарность и признательность рецензентам — академику РАН, доктору химических наук, профессору Анатолию Ивановичу Русанову и действительному члену РАЕН, доктору физико-математических наук, профессору Александру Владимировичу Тулубу. Высококвалифицированная, временами весьма критическая и вместе с тем доброжелательная экспертиза классика термодинамика и физика-теоретика, их замечания и советы избавили рукопись от многих недостатков и сделали ее достойной внимания взыскательных читателей.

Материал современной теоретической химии весьма велик, и выбор самых важных ее позиций (для их освещения в книге) безусловно труден, но возможен. И если авторы, располагая всевозможной информацией, не сумели сделать верный выбор, то они не заслуживают оправдания. Некоторым оправданием нам может служить лишь то, что мы пытались следовать мудрому назиданию Льва Толстого: *человек не должен ставить перед собой достижимые цели.*

Санкт-Петербург — Старый Петергоф, 1998

Первая причина появления предлагаемого читателю второго издания этой книги — весьма малый тираж первого, что сделало ее библиографической редкостью в первую же неделю выхода в свет. К нам, авторам, сразу же стали обращаться за книгой (и это продолжается до сих пор) студенты, аспиранты, преподаватели, наши коллеги-ученые из разных университетов и академических институтов — в общем все те, для кого мы писали свое пособие. Кроме того, мы получили официальные просьбы из многих российских библиотек. И мы вынуждены были отказать им в просьбе, так как книга разошлась, действительно, сразу же.

Но есть и вторая, сущностная, причина. После первого издания прошло уже три года (а после подготовки рукописи — и того больше), и за это время мы услышали от наших коллег много полезных замечаний, конструктивных и интересных указаний и постарались учесть их при подготовке второго, дополненного и переработанного, издания.

Главным нашим намерением было максимально приблизить новое (расширенное) содержание книги к университетской образовательной программе по фундаментальной химии, к соответствующим дисциплинам, соответствующим лекционным курсам. В книге появилась часть III (гл. 21–24), посвященная теоретическим представлениям о поведении ансамблей частиц и природе кооперативных взаимодействий. Большое место в этой части занимают теоретические представления кристаллохимии, химии твердого тела, химии поверхности.

Гл. 23, посвященная теоретической кристаллохимии и содержащая оригинальный стереохимический и топологический анализ структуры кристаллических веществ, написана известным ученым, руководителем ведущей российской кристаллохимической школы, Соросовским профессором Виктором Николаевичем Сережкиным.

Гл. 24 написана прямо по материалам книги Нобелевского лауреата, профессора Корнеллского университета Роалда Хоффманна «Строение твердых тел и поверхностей. Взгляд химика-теоретика» (я храню ее, с дарственной надписью, в своей библиотеке как одну из самых больших ценностей. — Д. К.). Здесь показано, как электронную структуру и многие свойства твердых тел и поверхностей

можно описать на основе простых представлений о локальных связях в кристаллах. Хотя теоретические построения в химии твердого тела отличаются от теоретических концепций молекулярной химии, существует тем не менее определенное родство химии твердого тела и молекулярной химии. Помимо общенаучной ценности это родство имеет большое эпистемологическое значение с точки зрения единства химических явлений, единства химии как естественнонаучной дисциплины.

В этой главе, прежде всего, показано, как зонная теория твердого тела может быть «переведена» на язык, традиционно используемый в молекулярной химии для описания химических связей. Для этого изложен специальный математический аппарат в виде разложения плотности состояний и построения плотности заселенности перекрывания, позволяющий переходить от делокализованных кристаллических орбиталей к локальному химическому взаимодействию между атомами, и этот переход, по существу, весьма прост.

Далее, приближение граничных орбиталей может быть применено к описанию связей в твердом теле и на поверхности, при этом многие эффекты сходны с молекулярными, хотя есть и некоторые отличия. В твердом теле каждая орбиталь порождает макроскопическое число состояний. Это полностью делокализованные состояния. Но с помощью изложенных в этой главе теоретических построений в данных состояниях можно различать локализованные по энергии орбитали двухатомных фрагментов, при этом локализация по энергии отвечает локализации валентных электронов в пространстве, в частности — на связях.

Но не только новые главы отличают настоящее издание от предыдущего. Первые две части также претерпели изменения. Внесены дополнения в изложение и интерпретацию принципа изоэлектронности, добавлен раздел о распределении валентной электронной плотности в каркасных и полиэдрических молекулах. Существенно дополнена теория принципа периодичности путем включения разделов, посвященных теоретико-групповым подходам; при этом показано, что для анализа принципа периодичности конструктивны формально-математические и особенно теоретико-групповые модели периодичности на уровне свободных атомов. Успехи в теоретической интерпретации периодической системы в рамках более строгой квантовомеханической теории электронного строения ато-

мов основаны на непространственном обобщении и последовательном применении понятия симметрии.

Столетие назад, в 1902 г., на физико-математическом факультете (в то время в него входило и химическое отделение) Императорского Санкт-Петербургского университета профессор В. А. Кистяковский впервые начал читать новый курс «Теоретическая и физическая химия». Мы надеемся, что наша новая версия «Теоретической химии» дает читателю достойное своего времени представление об основных концепциях фундаментальной химии, ведущих к познанию разнохарактерных явлений химического мира.

Санкт-Петербург — Старый Петергоф, 2004

ПРЕДМЕТ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Вопрос о том, что представляет собой теоретическая химия, не только не праздный, но и далеко не тривиальный. В мировой химической литературе найти ответ на него сейчас неимоверно трудно, если вообще возможно. Поэтому представленный в книге материал неизбежно несет на себе отпечаток субъективности.

При обсуждении предмета теоретической химии, по-видимому, полезно начать с отрицания. **Теоретическая химия** — это не квантовая химия и уж тем более не теория электронного строения химических соединений (хотя, разумеется, квантовая химия составляет ее фундамент и венцом ее творения является общая теория химической связи, несмотря на свой почтенный возраст все еще не достигшая совершенства). Теоретическую химию не следует отождествлять с простой совокупностью теоретических основ различных химических дисциплин (хотя эти основы, безусловно, в нее входят).

Теоретическая химия — это начала, это принципы, это основы, *общие* для разных ветвей химической науки.

Теоретическая химия — это самостоятельная, независимая, главная химическая дисциплина. Это стержневая дисциплина, включающая в себя все основные химические понятия, устанавливающая соотношение различных химических дисциплин. Содержание ее — это совокупность обобщенных теоретических концепций химии, составляющих общее учение об устойчивости и реакционной способности химических соединений.

Теоретическая химия обобщает всю экспериментальную и вычислительную информацию, утверждает единство химических явлений, единообразно формирует теоретические основы современной химии, представляет в едином ключе целостный фундамент современной химии (только *единый* подход к разным областям науки сближает их, объединяя их в единое целое). В рамках **теоретической химии** как независимой дисциплины происходят систематизация собственно химических правил, законов и принципов, их уточнение и детализация, построение иерархии.

Центральное место в теоретической химии занимает учение о взаимосвязи строения и свойств молекулярных систем. В квартете состав — строение — свойства — функции наиболее важна обратная задача: какими должны быть молекулярная архитектура и электронная структура вещества, чтобы обеспечить заданный комплекс свойств и заданное функционирование. Эта задача исключительно актуальна для биохимии, включая химию памяти и химию мышления, для медицины, где структура физиологически активных соединений определяет их функциональные эффекты в живом организме.

Общая и главная задача теоретической химии — создание теории реакционной способности. Учение о реакционной способности химических соединений является одним из «интернациональных» направлений, разработкой которого занимаются все химические науки независимо от предмета их изучения и собственных проблем. Построить общую количественную теорию реакционной способности даже на уровне элементарного акта пока не удастся из-за многообразия молекулярных электронных оболочек и механизмов (способов, путей) их превращений. Именно поэтому даже неэмпирические расчеты поверхностей потенциальной энергии реакций и энергий активации не решают проблемы реакционной способности, которая остается традиционной проблемой связи между молекулярным строением и скоростью (или энергетическим барьером) реакции. Необходимы более простые, но конструктивные концепции, описывающие даже реакции с многоцентровыми переходными состояниями.

Теоретическая химия заведомо перешагнула рамки квантовой химии, кинетики, статистической термодинамики и других физических по своему происхождению дисциплин. Входящие в нее обобщенные теории применимы к описанию и интерпретации любых химических явлений независимо от принадлежности участвующих в них соединений к тому или иному классу. Такие обобщенные теоретические представления отражают большую сложность химических систем по сравнению с физическими системами и применимы к химическим явлениям высокого порядка сложности и качественно более высокого уровня, чем физические явления; в частности, они применимы к специфическим, целесообразным процессам усложнения химических структур вплоть до образования сложнейших предбиологических систем.

Теоретическая химия описывает явления как на микро-, так и на макроуровне. В ней сосуществуют и дополняют друг друга эмпирический, полуэмпирический и неэмпирический подходы, и использование любого из них для решения той или иной проблемы, отнюдь, не означает введения каких-либо ограничений на ход и результат решения.

Теоретическая химия призвана проверять существующие концепции на их соответствие канонам квантовой механики, постоянно производить своеобразную ревизию известных концепций. Ведь иногда даже самые «авторитетные» и распространенные из них оказываются частично или полностью несостоятельными, несмотря на долговременное и широкое их использование. То, что в какую-нибудь теорию верит много людей, заметил Соммерсет Моэм, еще не есть гарантия ее истинности.

Часть I

ПРИНЦИПЫ И КОНЦЕПЦИИ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Музыкант, заставляющий прозвучать чистое бытие, делает мир радостнее и прозрачнее, даже если он ведет нас через слезы и мучительное напряжение.

Герман Хессе

КОНЦЕПЦИЯ КОВАЛЕНТНЫХ И ГИПЕРВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Концепция гипервалентных связей (hypervalent bonds) появилась в 70-е годы как следствие стремления теоретиков найти замену традиционной концепции экстравалентных nd -орбиталей, которая в простой, ясной и, казалось бы, безгрешной форме описывала электронную структуру формально высоковалентных соединений непереходных элементов (и тем самым — их свойства), но не выдержала испытания временем — натиска результатов строгих квантово-химических расчетов электронной структуры и данных высокоэнергетических (рентгеновских эмиссионных и рентгенофотоэлектронных) спектров этих соединений [1–4]. Далее будут приведены различные возражения против концепции d -орбиталей.

Кризис ее идеологии стимулировал поиски новых идей и моделей, нового подхода и более совершенной интерпретации электронной структуры соединений непереходных элементов. Все это побудило химиков-теоретиков искать иную концепцию электронного строения этих соединений в качестве альтернативы представлениям, так или иначе связанным с участием в химических связях виртуальных nd -состояний центрального атома.

1.1. Двух- и трехцентровые связи в молекулах непереходных элементов

Обсуждаемая концепция восходит к развитой Г. Пиментелом и Р. Рандлом идее о трехцентровых четырехэлектронных взаимодействиях [5–7] и предполагает, что в типичных комплексах непереходных элементов связи центрального атома А с лигандами образуются в основном за счет валентных np^m -орбиталей атома А и иногда за счет его ns^2 -электронов, тогда как вакантные nd -орбитали остаются валентно неактивными и в связях А—L участия не принимают (точнее, участие nd -орбиталей настолько незначительно, что им можно пренебречь). Электронная структура AL_k представляет собой совокупность двухцентровых двухэлектронных (ковалентных, CV) связей А—L при участии неспаренных np -электронов атома А и трехцентровых четырехэлектронных (гипервалентных, HV) связей

$L_{(1)}-A-L_{(2)}$ при участии спаренных np^2 -электронов или реже ns^2 -электронов атома A [8–12]. Участие Ans^2 -электронов в валентных МО считается обязательным в случае комплексов с максимальной степенью окисления атома A (SF_6 , PF_5 и др.).

Согласно этой концепции:

- электронная структура комплекса AL_k непереходного элемента не отвечает ни валентному возбуждению центрального атома A (даже в пределах одного и того же значения n), ни участию nd -орбиталей атома A в связях с лигандами, ни гибридизации валентных орбиталей атома A ;

- химические связи в AL_k из-за неактивности nd -орбиталей атома A не могут быть обычными двухэлектронными двухцентровыми связями, но наилучшим образом и наиболее просто описываются в терминах локализованных молекулярных орбиталей (МО), использующих только валентные np - и ns -орбитали центрального атома;

- электронная структура AL_k включает в себя ковалентные (CV: $A-L$) и гипервалентные (HV: $L_{(1)}-A-L_{(2)}$) связи σ - и (или) π -типа и описывается совокупностью занятых электронами молекулярных орбиталей, отражающих соответствующие CV- и HV-взаимодействия между центральным атомом и лигандами, и (если таковые имеются) квазиатомных орбиталей A и L .

Ковалентная двухэлектронная двухцентровая связь образуется при взаимодействии занятой неспаренным электроном валентной np -орбитали атома A с занятой неспаренным электроном валентной орбиталью одного лиганда. Молекулярно-орбитальное описание этого взаимодействия содержит одну занятую связывающую и одну вакантную разрыхляющую МО (рис. 1, а):

$$\varphi_1 \simeq \chi_A + \chi_L(2e),$$

$$\varphi_2^* \simeq \chi_A - \chi_L(0e).$$

Ковалентные связи обычно имеют высокую энергию, вплоть до значений 400–500 кДж/моль.

Гипервалентная четырехэлектронная трехцентровая связь образуется при взаимодействии занятой электронной парой валентной np - (редко ns -)орбитали атома A с занятыми неспаренными электронами валентными орбиталями одновременно двух лигандов. Молекулярно-орбитальное описание этого взаимодействия включает в себя одну занятую связывающую, одну занятую несвязывающую и одну вакантную разрыхляющую МО (рис. 1, б):

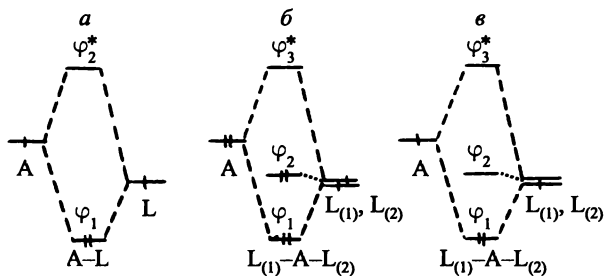


Рис. 1. Образование молекулярных орбиталей при двухэлектронном двухцентровом (а), четырехэлектронном трехцентровом (б) и двухэлектронном трехцентровом (в) взаимодействиях.

$$\varphi_1 \simeq \chi_{L(1)} + \chi_A + \chi_{L(2)} (2e),$$

$$\varphi_2 \simeq \chi_{L(1)} - \chi_{L(2)} (2e),$$

$$\varphi_3^* \simeq \chi_{L(1)} - \chi_A + \chi_{L(2)} (0e).$$

Поскольку во фрагменте $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ четыре валентных электрона могут разместиться на связывающей φ_1 и несвязывающей φ_2 молекулярных орбиталях, не затрагивая антисвязывающую φ_3^* -МО, то HV-связи в целом обладают достаточной для их возникновения энергией (например, 120 кДж/моль для каждой связи Хе-Ф в ХеF₂), хотя они значительно менее прочны, чем CV-связи. В зависимости от того, участвует в образовании HV-связей np^2 -орбиталь атома А или его ns^2 -орбиталь, различают соответственно гипервалентные-1 (HV-1: ХеF₂, ХеF₄, ХеF₆, ClF₂⁻, BrF₄⁻, IF₆⁻) и гипервалентные-2 (HV-2: PF₅, SF₆, IF₇) связи. Последние реализуются только в высших соединениях непереходных элементов, в которых центральный атом обладает высшей формальной валентностью, равной номеру соответствующей менделеевской группы, и поставляет на образование связей с лигандами не только все три валентные np -орбитали, но и занятую неподеленной электронной парой валентную ns^2 -орбиталь. Таким образом, гипервалентные-2 связи — это трехцентровые четырехэлектронные связи, упрочненные вкладом ns -орбитали центрального атома. При образовании HV-1 связей локализованные связывающие молекулярные орбитали направлены вдоль «декартовых» np -орбиталей центрального атома. В случае же связей HV-2 участие ns -орбитали атома А обес-

печивает наиболее симметричную из доступных геометрию молекулы.

Особенностью гипервалентных связей обеих разновидностей является то, что они отвечают заполнению электронами не только связывающих молекулярных орбиталей, что типично для ковалентных связей, но и соответствующих несвязывающих МО.

Относительный вклад связывающих молекулярных орбиталей в полную энергию молекул и, стало быть, в прочность связей увеличивается в ряду гипервалентная-1 < гипервалентная-2 < ковалентная ($E_{HV-1} < E_{HV-2} < E_{CV}$), что объясняет все наблюдаемые закономерности в межъядерных расстояниях А—L, энергиях двухцентровых связей А—L и многих других характеристиках этих связей в обсуждаемых молекулах. Относительная прочность всех этих связей такова: ковалентная двухцентровая связь прочнее трехцентровой гипервалентной-1 связи, поскольку первая содержит только два связывающих электрона, тогда как гипервалентная-1 связь включает в себя два связывающих и два несвязывающих электрона; последние к тому же уменьшают энергию взаимодействия между центральным атомом и лигандами из-за дополнительного межэлектронного отталкивания. Прочность гипервалентной-2 связи является промежуточной из-за участия двух ns^2 -электронов центрального атома [9].

Гипервалентные связи представляют собой орбитально-дефицитные электронные взаимодействия между атомами и образуются в электроноизбыточных молекулах.

Существует и третий тип связей в молекулярных системах непериодических элементов, а именно: орбитально-избыточные двухэлектронные трехцентровые связи, в каждой из которых занятая неспаренным электроном валентная орбиталь центрального атома А взаимодействует одновременно с двумя валентными орбиталями (занятыми единственным неспаренным электроном) двух лигандов $L_{(1)}$ и $L_{(2)}$. Молекулярно-орбитальное описание этого взаимодействия в трехцентровом фрагменте $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ включает в себя одну занятую связывающую, одну вакантную несвязывающую (точнее, слабо связывающую) и одну вакантную разрыхляющую МО (рис. 1, в):

$$\varphi_1 \simeq \chi_A + (\chi_{L_{(1)}} + \chi_{L_{(2)}})(2e),$$

$$\varphi_2 \simeq \chi_A + (\chi_{L_{(1)}} - \chi_{L_{(2)}})(0e),$$

$$\varphi_3^* \simeq \chi_A - (\chi_{L_{(1)}} + \chi_{L_{(2)}})(0e).$$

Орбитально-избыточные (OR) связи обладают значительно меньшей энергией, чем CV-связи, и образуются, естественно, в электронодефицитных молекулах. Классическим примером являются связи в молекулах многочисленных бороводородов и их производных. В них основным структурным фрагментом является трехцентровая группировка В—Н—В (центральным атомом является атом Н, а лигандами — атомы В). В электронодефицитной ситуации ($2e$) энергетически наиболее выгодной всегда является угловая (C_{2v}) структура трехцентрового фрагмента $L_{(1)}-A-L_{(2)}$, так как двумя электронами здесь заполнена только самая нижняя по энергии связывающая молекулярная орбиталь φ_1 и вакантна уже не только разрыхляющая φ_3^* -МО, но и несвязывающая φ_2 -МО (в отличие от линейных трехцентровых четырехэлектронных HV-связей) [3, 4]. Таким образом, орбитально-избыточные связи всегда стабилизируют трехцентровый фрагмент $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ в нелинейной, изогнутой C_{2v} -форме. Действительно, во всех без исключения молекулах боранов группировка В—Н—В всегда изогнута.

Двухцентровые ковалентные взаимодействия являются одинарными (два связывающих электрона в двухцентровом фрагменте А—L). Двухцентровые части гипервалентных или орбитально-избыточных взаимодействий имеют формально половинную кратность, поскольку здесь два связывающих электрона обеспечивают стабилизацию трехцентрового фрагмента $L_{(1)}-A-L_{(2)}$, т. е. двух двухцентровых связей А—L одновременно. Это объясняет, почему энергия двухцентрового взаимодействия А—L при образовании CV-связей всегда намного больше, чем при образовании HV- или OR-связей. Относительную прочность HV- и OR-связей оценить трудно. Предположение о том, что связи OR прочнее связей HV из-за присутствия в последних двух несвязывающих электронов и сопутствующего увеличения межэлектронного отталкивания, нельзя считать достаточно строгим.

CV-связи часто выдерживают (с потерей прочности, разумеется) не только потерю одного электрона со связывающей φ_1 -МО, но и появление лишнего электрона на разрыхляющей φ_2^* -МО. Трехцентровые связи, имеющие намного меньшую прочность, по-видимому, всегда разрушаются при заселении разрыхляющей φ_3^* -МО.

До сих пор обсуждались особенности CV-, HV- и OR-связей только σ -типа. В принципе те же самые представления справедливы и по отношению к взаимодействиям π -типа, но при этом необ-

ходимо учитывать специфику, вносимую в электронную структуру молекулы возникновением в ней кратных связей $A-L$.

Таким образом, электронную структуру любого комплекса неперегородного элемента в терминах локализованных молекулярных орбиталей можно приближенно представить как единую систему МО, являющуюся совокупностью трех названных ранее типов электронных взаимодействий (т. е. молекулярно-орбитальных фрагментов трех типов: CV, HV и OR). Одни комплексы содержат лишь CV-связи (например, SF_2), другие — только HV-связи (XeF_4 , IF_6^-). Существуют многочисленные комплексы, в электронной структуре которых одновременно реализуются CV- и HV-связи (SF_4 , ClF_3 , PF_5) или CV- и OR-связи (B_2H_6). Возможно, что названными категориями комплексов неперегородных элементов не исчерпываются все известные молекулярные системы. Можно лишь утверждать, что иные разновидности электронной структуры для обсуждаемых комплексов мало характерны.

Двухцентровые двухэлектронные (CV) связи могут, как известно, возникать в результате ковалентного (1:1), донорно-акцепторного (0:2) и дативного (2:0) взаимодействий. Гипервалентные связи (HV) в линейном трехцентровом фрагменте $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ содержат четыре валентных электрона, заселяющих связывающую φ_1 и несвязывающую φ_2 молекулярные орбитали. Такое заполнение может произойти в результате двух разных взаимодействий: неподеленной электронной пары центрального атома (на χ_A) с непарными электронами кислотных лигандов (на $\chi_{L_{(1)}}$ и $\chi_{L_{(2)}}$, рис. 2, а), вакантной орбитали центрального атома (χ_A) с неподеленными электронными парами нейтральных донорных лигандов (на $\chi_{L_{(1)}}$ и $\chi_{L_{(2)}}$, рис. 2, б). Поскольку несвязывающая φ_2 -МО представляет собой чистую групповую орбиталь лигандов, гипервалентное связывание во фрагменте $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ осуществляется, очевидно, в результате или дативного $A \rightarrow (L_{(1)}, L_{(2)})$ (рис. 2, а), или донорно-акцепторного $A \leftarrow (L_{(1)}, L_{(2)})$ (рис. 2, б) взаимодействий [13]. В принципе аналогичные различия можно, по-видимому, найти и в механизме образования двухэлектронных трехцентровых (OR) связей.

Особое место в ряду рассмотренных взаимодействий занимают четырехэлектронные трехцентровые (HV) связи.

При возникновении четырехэлектронных гипервалентных связей в трехцентровом фрагменте $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ одна электронная пара занимает несвязывающую молекулярную орбиталь φ_2 (в исход-

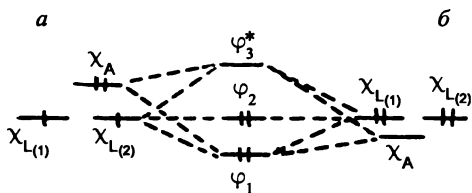


Рис. 2. Схема образования трехорбитальных трехцентровых МО (связывающей φ_1 , несвязывающей φ_2 и антисвязывающей φ_3^*) в линейном фрагменте $L_{(1)}-A-L_{(2)}$.

На рис. 2, б представлено типичное исходное относительное расположение орбиталей по энергии, при котором заполненная орбиталь донора лежит выше, чем вакантная орбиталь акцептора.

ном состоянии это два неспаренных электрона $\chi_{L(1)}^1$ и $\chi_{L(2)}^1$, по одному на двух лигандах). В образовании φ_2 -МО валентная np^2 - или ns^2 -орбиталь центрального атома А участия не принимает, и тем самым электронный заряд φ_2 -МО остается локализованным на лигандах. Другая электронная пара занимает связывающую молекулярную орбиталь φ_1 и тем самым делокализована между всеми тремя атомами фрагмента (в исходном состоянии эта электронная пара χ_A^2 целиком принадлежала центральному атому). Анализ заселенностей этих двух МО

$$\varphi_2 = c_{12}\chi_A + c_{22}\chi_{L(1)} - c_{32}\chi_{L(2)},$$

$$\varphi_1 = c_{11}\chi_A + c_{21}\chi_{L(1)} + c_{31}\chi_{L(2)}$$

при $c_{12} = 0$ (если $\chi_{L(1)} = \chi_{L(2)}$ и группа симметрии $D_{\infty h}$) и любых соотношениях не равных нулю коэффициентов c_{11} , c_{21} и c_{31} приводит к однозначному выводу, что заселенность орбитали центрального атома в $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ меньше двух электронов, а суммарная заселенность лигандных орбиталей больше двух электронов. Таким образом, заселение четырьмя электронами молекулярных орбиталей φ_1 и φ_2 во фрагменте $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ отвечает перетеканию валентной электронной плотности от центрального атома на лиганды. Иначе говоря, образование гипервалентных связей $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ происходит по механизму дативного взаимодействия $L_{(1)} \leftarrow A \rightarrow L_{(2)}$, по которому донором является неподеленная электронная пара центрального атома А, а акцептором — вакантная групповая орбиталь кислотных лигандов. Поэтому в роли последних могут выступать только сильно электроотрицательные атомы (F, O

и т. д.). Поскольку центральный атом выполняет роль донора электронов, прочность и энергия диссоциации гипервалентных связей должны в общем случае уменьшаться по мере увеличения потенциала ионизации центрального атома. Это, кстати, объясняет наличие большого семейства (около 200 соединений) устойчивых фторидов, хлоридов, оксогалогенидов, оксидов ксенона, ксенатов, перксенатов, тогда как для криптона известно лишь несколько фторидов (KrF_2 , $[\text{KrF}]^+[\text{SbF}_6]^-$ и т. д.), да и то на грани устойчивости, а для аргона, неона и гелия до сих пор не получены устойчивые химические соединения, и есть серьезные сомнения в том, что они вообще могут существовать.

Особенно важно требование высокой электроотрицательности лигандов в тех комплексах непереходных элементов AL_k , где центральный атом имеет высшую (равную номеру группы в периодической системе) формальную валентность. В этом случае образуются гипервалентные-2 связи $\text{L}_{(1)}-\text{A}-\text{L}_{(2)}$, в которых участвуют ns^2 -орбитали атома А и существенную роль играет относительное энергетическое расположение валентной ns -орбитали атома А и σ -орбитали лигандов: как правило, устойчивы только те высшие комплексы AL_k , энергия σ -орбиталей лигандов которых меньше (лежит ниже) энергии ns -орбитали атома А. Поэтому гипервалентные-2 молекулы типа PH_5 или $\text{P}(\text{CH}_3)_5$ неустойчивы, и их стабилизация требует введения более электроотрицательных лигандов; действительно, устойчивыми оказываются не только PF_5 , но уже и $(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CF}_3)_3\text{P}(\text{CH}_3)_2$ и т. д.

Эта же причина лежит в основе такого важного явления в химии элементов главных подгрупп, как отсутствие высших соединений у азота, кислорода, фтора даже при их взаимодействиях с наиболее электроотрицательными лигандами. Нестабильность NF_5 , OF_6 , F_2O_7 объясняется тем, что ns^2 -электронная пара атомов N, O или F имеет столь низкую энергию, что гипервалентные-2 связи с ее участием не могут быть достаточно прочными даже при взаимодействии с валентными $2p_\sigma$ -орбиталями атомов F или O, являющихся сильнейшими по своей электроотрицательности лигандами. Стабильность же гипервалентных-2 молекул PF_5 , SF_6 , IF_7 обусловлена, прежде всего, более донорным характером атомов P, S, I (по сравнению с N, O, F).

Гипервалентные связи, как уже указывалось, орбитально-дефицитны. Поэтому в электронной структуре молекул с такими свя-

зьями валентные электроны должны занимать высоко лежащие по энергии несвязывающие молекулярные орбитали, локализованные исключительно на лигандах. Именно по этой причине взаимодействия $A-L$ в молекулах с HV-связями (SF_6 , SF_4 , PF_5 , ClF_5 , ClF_3) слабее, чем в соответствующих молекулах с более низкой валентностью центрального атома и исключительно CV-связями (SF_2 , PF_3 , ClF). Это находит отражение в более детальном обобщении: энергия связей между центральным атомом и лигандами в одготипных молекулах (комплексах) закономерно увеличивается при *последовательном* переходе от молекулярных систем с гипервалентными связями к системам с ковалентными связями, например:



В терминах теории молекулярных орбиталей связи в орбитально-дефицитных молекулах обязаны своим происхождением расщеплению между соответствующими связывающей и несвязывающей молекулярными орбиталями и требуют перераспределения валентного электронного заряда от центрального атома на лиганды и именно поэтому — высокой электроотрицательности лигандов (для притяжения валентных электронных пар центрального атома) и достаточно низкой электроотрицательности центрального атома (для предоставления np^2 - и даже ns^2 -электронных пар на связывание с лигандами). Существенный критерий устойчивости гипервалентных связей состоит в том, что лиганды должны быть более электроотрицательны, чем центральный атом. Но при этом следует учитывать, что речь идет исключительно об относительных характеристиках и что общий перенос электронного заряда в комплексе AL_k при возникновении таких связей не всегда должен идти в направлении $A \rightarrow L$.

Таким образом, для образования гипервалентных связей необходимо выполнение следующих условий: 1) центральный атом A должен взаимодействовать одновременно с двумя лигандами, и трехцентровый фрагмент $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ при участии валентной np^2 -электронной пары атома A должен быть линейным; 2) лиганды должны иметь высокую электроотрицательность; 3) орбитальные энергии (потенциалы ионизации) валентных ns - и np -электронов атома A должны быть небольшими. Вместе с требованием условия 2) это означает, что разница в электроотрицательностях центрального атома и лигандов должна быть значительной.

Гипервалентные связи универсальны, но реально возникают лишь в тех случаях, когда природа центрального атома и лигандов удовлетворяет всем этим требованиям. В молекулах непереходных элементов V–VIII групп периодической системы они возникают, по-видимому, всякий раз, когда центральный атом образует с лигандами большее число связей по сравнению с числом имеющихся у него неспаренных валентных np -электронов, доступных для образования ковалентных связей; и, конечно, гипервалентные связи возникают в тех случаях, когда центральный атом развивает (повышает) свою валентность, образуя связи с наибольшим числом лигандов за счет своих валентных орбиталей ns -типа.

Роль, которую в молекулах с гипервалентными связями играют валентные ns^2 -электроны центрального атома, состоит в понижении полной молекулярной энергии, при которой занятая двумя электронами ns^2 -орбиталь центрального атома смешивается с подходящей по симметрии несвязывающей орбиталью лигандов, так что электроны заселяют результирующие связывающую и несвязывающую молекулярные орбитали. Однако даже качественная природа такого взаимодействия зависит от конкретной ситуации: ns^2 -орбиталь центрального атома может сильно смешиваться и играть при этом решающую роль в молекулярной устойчивости (PF_5 , SF_6 , IF_7); вместе с тем ns^2 -орбиталь центрального атома может смешиваться слабо и не давать значительного вклада в связывание с лигандами; так, в молекулах XeF_6 , IF_5 , SF_4 нет связывающих молекулярных орбиталей с участием ns^2 -орбитали (соответствующие МО носят существенно несвязывающий характер). Таким образом, есть радикальная разница между двумя разновидностями гипервалентных молекул. Молекулярно-орбитальный подход, который «смешивает» все валентные орбитали центрального атома, в том числе и ns , без достаточных оснований, лишь бы только учитывалась симметрия, часто дает обманчивую картину важности участия ns^2 -электронов центрального атома в образовании связей с лигандами в комплексах непереходных элементов.

Подробное изложение концепции гипервалентных связей как альтернативы концепции экстравалентных nd -орбиталей в теории электронного строения соединений непереходных элементов, иллюстрация использования этой концепции для конкретных типичных молекул и комплексов, строение соединений благородных газов и особенности их химии, а также обсуждение проблемы высших со-

единений непереходных элементов содержатся в [3, 4]. В этих же монографиях на основе результатов квантово-химических расчетов молекулярных орбиталей в комплексах непереходных элементов и имеющихся данных рентгеновской спектроскопии сделано заключение, что для соединений непереходных элементов типичной является существенная неравноценность вкладов валентных ns -, np - и nd -орбиталей центрального атома в его взаимодействиях с лигандами: решающую роль играют np -орбитали, роль ns -орбиталей во многих случаях существенно снижена (за исключением высших окисленных форм), а роль nd -орбиталей пренебрежимо мала; характеристические свойства соединений непереходных элементов могут быть получены без участия nd -орбиталей центрального атома, которые играют роль поляризационных добавок орбитального базиса; $sp^m d^n$ -гибридизация валентных орбиталей центрального атома представляется вообще нереалистичной. По отношению к «нормальным» соединениям, содержащим только двухэлектронные двухцентровые связи, многие соединения непереходных элементов являются электроноизбыточными, или, по-другому, орбитально-дефицитными, с многоцентровыми гипервалентными связями.

Но и концепция гипервалентных связей не является абсолютно строгой и не дает окончательного ответа на вопрос, какие валентные электроны (орбитали) атомов непереходных элементов реально участвуют в связях с лигандами. И, несмотря на то, что общий тон выводов теоретических и экспериментальных работ последних лет свидетельствует о весьма малой роли экстравалентных вакантных nd -орбиталей центрального атома в формировании электронной структуры комплексов непереходных элементов, обсуждаемая проблема требует дальнейших исследований. Тем более, что в концепции гипервалентных связей большая роль в образовании связей с лигандами в высших комплексах приписывается np^2 -электронам центрального атома, а эффективное участие ns^2 -электронов в связях никогда не было (по крайней мере, повсеместно) убедительно доказано.

В отличие от концепции d -орбиталей, концепция HV-связей более обоснована с общетеоретических позиций и чаще находит подтверждение в результатах квантово-химических расчетов электронной структуры комплексов непереходных элементов. Ее можно назвать универсальной в том смысле, что на ее основе дается еди-

нообразная интерпретация электронного строения весьма разных комплексов.

Эта концепция позволяет *на единой основе*, а именно — на основе представлений об образовании гипервалентных связей в результате трехцентрового четырехэлектронного взаимодействия, сформулировать общие представления о природе таких разнохарактерных соединений, как фториды благородных газов, интергалогены и их комплексы, высшие соединения непереходных элементов (прежде всего, подгрупп фосфора, серы, хлора), бороводороды и их производные, комплексы с водородной связью и др.; это является действительным преимуществом концепции.

Концепция гипервалентных связей — не только строгая, но и, несомненно, универсальная концепция электронного строения соединений непереходных элементов, способная объяснить многие важные аспекты неорганической химии элементов главных подгрупп: вторичную периодичность (вместе с явлением кайносимметрии и эффектом инертной пары), менделеевское правило четности, геометрию молекул непереходных элементов, взаимное влияние лигандов в комплексах, особенности химии фтора и кислорода, реакционную способность соединений и т. д.

Приложения концепции гипервалентных связей в неорганической химии непереходных элементов многочисленны и касаются важных ее положений. С ее позиций можно адекватно и с успехом объяснять многие закономерности, связанные с периодической системой и проблемой валентности.

1.2. Природа водородной связи

Неожиданно концепция гипервалентных связей прояснила природу водородной связи.

Способность образовывать водородные связи составляет одно из важнейших особых свойств атомов водорода. При определенных условиях атом водорода способен соединяться одновременно с двумя другими атомами, образуя мостик между ними; при этом в большинстве случаев атом водорода образует с одним из этих атомов прочную химическую связь, а с другим — слабую, которую и называют водородной связью. Водородная связь, как правило, оказывается заметно более прочной, чем обычные межмолекулярные связи.

Водородная связь является уникальным, совершенно особым видом межмолекулярного взаимодействия. При образовании водородной связи между молекулами XAN и BY



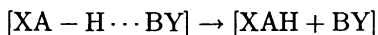
частота (ν) валентных колебаний группы $\text{A}-\text{H}$ (и соответственно силовая постоянная) уменьшается. Одновременно с образованием водородной связи увеличивается межъядерное расстояние R в группе $\text{A}-\text{H}$. Между частотами валентных колебаний $\text{A}-\text{H}$ и межъядерными расстояниями $\text{A}-\text{H}$ в системах с водородными связями существует корреляция, определенно указывающая на симбатный характер вызванного водородной связью уменьшения $\nu_{\text{A}-\text{H}}$ и увеличения $R_{\text{A}-\text{H}}$. Уменьшение (смещение) частоты валентных колебаний группы $\text{A}-\text{H}$ ($\Delta\nu_{\text{A}-\text{H}}$) всегда возрастает с увеличением энергии водородной связи, и для отдельных рядов родственных соединений наблюдается даже пропорциональность между смещением частоты $\Delta\nu_{\text{A}-\text{H}}$ и энергией водородной связи. Все это недвусмысленно говорит о том, что по мере увеличения прочности водородной связи в комплексе $\text{XA}-\text{H} \cdots \text{BY}$ происходит ослабление связи в группе $\text{A}-\text{H}$. Это обстоятельство оказывается очень важным для квантово-химического описания электронной структуры водородной связи.

В комплексе $\text{XA}-\text{H} \cdots \text{BY}$ с водородной связью уменьшению расстояния $\text{A}-\text{B}$ отвечает уменьшение частоты валентных колебаний группы $\text{A}-\text{H}$ по сравнению с характеристической частотой валентных колебаний $\text{A}-\text{H}$ в изолированной молекуле XAN . Такой результат объясняют тем, что при уменьшении расстояния $\text{A}-\text{B}$ в $\text{XA}-\text{H} \cdots \text{BY}$ возрастает возмущающее действие водородной связи на электронную структуру связи $\text{A}-\text{H}$, приводящее к уменьшению ее энергии, силовой постоянной, частоты валентных колебаний и увеличению ее длины.

Итак, во многих водородсодержащих соединениях существуют особые межмолекулярные взаимодействия, не похожие по своей природе на обычные межмолекулярные взаимодействия Ван-дер-Ваальса — Лондона. Эти особые межмолекулярные взаимодействия возникают при непрременном участии атома водорода, образующего связи одновременно с двумя атомами, один из которых (A) принадлежит молекуле XAN , содержащей рассматриваемый атом водоро-

да, а другой (В) — контактирующей с ней молекуле ВУ. Водородная связь — центральная по значению связь в комплексе ХА—Н···ВУ, где молекулы ХАН и ВУ могут быть как одинаковыми, так и разными (иногда водородные связи могут быть внутримолекулярными). Наиболее сильны водородные связи в водородсодержащих соединениях фтора, кислорода, азота, хлора. В качестве атомов А чаще всего выступают атомы F, O, N, в качестве атомов В — атомы O, N, F, Cl, S, сохраняющие в соответствующих молекулах ВУ неподделенные валентные электронные пары. Перечисленными элементами не исчерпывается ряд соединений с водородными связями, однако в присутствии атомов именно этих элементов образование водородных связей наиболее эффективно. Если атомы А и В неодинаковы, то водородная связь А—Н···В, разумеется, несимметрична (межъядерные расстояния А—Н и Н—В не равны); если же атомы А и В одинаковы, то водородная связь может быть как несимметричной А—Н···А, так и (редко) симметричной А···Н···А с равными межъядерными расстояниями А—Н и Н—А. Такие симметричные связи отличаются наибольшей прочностью.

Энергия разрыва водородной связи



в общем случае отражает различные энергетические изменения во всей системе и зависит от природы атомов А и В и электронной структуры молекул ХАН и ВУ в целом. Как правило, она составляет 10–35 кДж/моль, но в некоторых случаях достигает 60–80 кДж/моль.

Энергии водородных связей коррелируют с межъядерными расстояниями в трехатомных фрагментах А—Н···В. В типичных случаях несимметричных водородных связей с небольшими (30–35 кДж/моль) энергиями межъядерное расстояние А—Н в фрагменте А—Н···В близко к длине нормальной ковалентной связи А—Н (точнее, немного ее превышает), в то время как межъядерное расстояние Н—В значительно больше длины нормальной ковалентной связи Н—В, и это превышение может достигать 1Å. Такая картина наблюдается, например, в структуре льда с несимметричными водородными связями О—Н···О, в молекулярных структурах белков и нуклеиновых кислот также с несимметричными водородными связями N—H···O и N—H···N и т. д.

В наиболее прочных водородных связях (особенно когда атомы

А и В одинаковы) межъядерные расстояния А—Н и Н—В в фрагменте А—Н···В имеют тенденцию к выравниванию. Общая длина такого фрагмента заметно меньше, чем в случае слабых водородных связей А—Н···В с резко различающимися межъядерными расстояниями А—Н и Н—В. Самая короткая водородная связь обнаружена в анионе HF_2^- , существующем в жидком фтороводороде, концентрированных растворах фтороводорода в воде, в кристаллических решетках солей NaHF_2 , KHF_2 , $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$. В этом линейном анионе $[\text{F—H—F}]^-$ равновесное расстояние F—F в зависимости от сопутствующего катиона составляет всего 2,26–2,28 Å. Сопоставление этой величины с межъядерным расстоянием F—F в двухатомной молекуле F_2 (1,42 Å) и в мономерной молекуле HF (0,92 Å) приводит к выводу об аномально коротком расстоянии F—F в анионе HF_2^- по сравнению со значением, ожидаемым в соответствии с представлениями об обычных межмолекулярных взаимодействиях с участием частиц, включающих в себя атомы водорода и фтора. В строго линейном анионе HF_2^- водородная связь симметрична (оба межъядерных расстояния совершенно одинаковы, атом водорода находится точно посередине между двумя атомами фтора) и имеет высокую энергию по экспериментальным оценкам [14] (в интервале 150–240 кДж/моль).

Наиболее детально изучены структура, энергия, геометрия водородных связей О—Н···О [14–16]. Прочность водородной связи А—Н···В вообще удобно определять по расстоянию между атомами А и В. Если $R_{\text{A—B}}$ более чем на 0,5 Å короче суммы ван-дерваальсовых радиусов А и В, водородная связь считается очень сильной, при укорочении $R_{\text{A—B}}$ в интервале 0,3–0,5 Å водородная связь сильная, при укорочении $R_{\text{A—B}}$ меньше 0,3 Å водородная связь слабая. Для гомонуклеарной О—Н···О-связи соответствующие значения составляют менее 2,5 Å для очень сильной, от 2,5 до 2,7 Å для сильной и более 2,7 Å для слабой водородной связи. Уменьшение расстояния между кислородными атомами сопровождается понижением потенциальной ямы, в которой находится атом водорода. Соответствующие энергии водородных связей составляют более 100 кДж/моль для очень сильных, более 50 кДж/моль для сильных и менее 50 кДж/моль (часто менее 30 кДж/моль) для слабых.

Очень сильная водородная связь с энергией ~ 100 кДж/моль обнаружена в моногидрате гидроксила H_3O_2^- с симметричной линейной трехцентровой группой О—Н—О и необычайно коротким

расстоянием O—O (2,29 Å) в одном из комплексов; но обычно (в частности, в трехъядерных кластерах) это расстояние менее 2,47 Å. В растворах H_3O_2^- образует диаква-ион H_7O_4^- со слабыми водородными связями между H_3O_2^- и двумя молекулами H_2O .

Другим комплексом с очень сильной водородной связью (~ 150 кДж/моль) является дигидрат катиона водорода, или моногидрат катиона гидроксония, H_5O_2^+ также с симметричной линейной группой O—H—O и расстоянием O—O 2,34 Å в одном из комплексов, но чаще всего 2,4–2,5 Å. В кислых растворах этот катион образует слабые водородные связи с молекулами H_2O , переходя в H_9O_4^+ .

Равновесные расстояния между атомами кислорода в комплексах O—H...O с водородными связями зависят, естественно, от электронной структуры взаимодействующих молекул ХОН и ОУ и лежат в широком интервале значений (2,4–3,1 Å). По мере ослабления (уменьшения энергии) водородной связи эти расстояния увеличиваются, достигая предела, определяемого ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Одновременно должно происходить упрочнение (увеличение энергии и уменьшение межъядерного расстояния) ковалентной связи O—H, поскольку возмущающее воздействие на нее в фрагменте O—H...O со стороны ослабевающей водородной связи, конечно же, уменьшается. Это находит непосредственное отражение в возрастании частоты (и силовой постоянной) валентных колебаний ковалентной связи O—H при увеличении равновесного расстояния O—O в различных комплексах O—H...O с водородными связями.

Структура и энергия водородных связей O—H...O исследованы на очень большом числе примеров [16]. Существует строгая корреляция между геометрией трехцентровой группы O—H—O и энергией водородной связи: сильные связи ($R_{\text{O—O}}$ менее 2,7 Å) делают фрагмент O—H—O линейным, при слабых связях ($R_{\text{O—O}}$ более 2,7 Å) фрагмент O—H—O изогнут. Это общее положение для любых водородных связей A—H...B. При увеличении расстояния A—B валентный угол АНВ уменьшается от 180 до $\sim 130^\circ$ для слабейших водородных связей, причем в интервале расстояний A—B 2,6–2,7 Å происходят качественные изменения в природе водородной связи.

Обратимся к квантово-химическому описанию водородной связи.

Описать электронную структуру водородной связи в комплек-

се $\text{ХА—Н}\cdots\text{ВУ}$ в терминах двухэлектронных двухцентровых связей невозможно. Уникальная электронная структура атома Н с единственным электроном на единственной валентной $1s$ -орбитали позволяет ему образовать только одну такую (двухэлектронную двухцентровую) ковалентную связь в группе А—Н за счет взаимодействия с неспаренным валентным электроном атома А. Возможность образования второй двухэлектронной двухцентровой (донорно-акцепторной) связи с атомом В за счет его неподеленной электронной пары и какой-либо вакантной орбитали атома Н следует полностью исключить, поскольку уже $2s$ - или $2p$ -орбитали водородного атома имеют непомерно высокую (по сравнению с его валентной $1s$ -орбиталью) энергию. Другими словами, из-за очень большого различия в энергиях $1s$ - и $2s$ - или $2p$ -орбиталей атома водорода его двухвалентность невозможна.

Первоначально водородную связь описывали как не совсем обычное электростатическое по природе взаимодействие молекул ХАН и ВУ . Тот факт, что водородные связи образуются между двумя молекулами только тогда, когда одна из них (ХАН) включает в себя связанный с водородом атом (А), обладающий очень высокой электроотрицательностью, что обеспечивает большую степень ионности ковалентной связи А—Н и тем самым достаточно большой эффективный положительный заряд на водородном атоме, а другая молекула (ВУ) содержит концевой атом (В), имеющий неподеленную валентную электронную пару, казалось бы, действительно указывал на чисто электростатический характер водородной связи, энергию которой можно описать в кулоновском приближении.

Но электростатический подход к описанию водородной связи нельзя признать адекватным. Наиболее важной особенностью электростатического взаимодействия является его ненаправленный характер. Поэтому в рамках этого подхода следовало бы ожидать, что водородные связи могут возникать при любом пространственном расположении двух взаимодействующих молекул ХАН и ВУ . Вместо этого давно установлено, что образование водородных связей требует определенной (отнюдь, не произвольной) пространственной ориентации взаимодействующих молекул. В известном смысле водородная связь имеет строго направленный характер. И это выражается не только в том, что в комплексе $\text{ХА—Н}\cdots\text{ВУ}$ трехатомный фрагмент $\text{А—Н}\cdots\text{В}$ часто имеет линейную структуру, но и в дру-

гих геометрических особенностях комплексов с водородной связью; уместно в качестве примера назвать тетраэдрическую систему водородных связей в структуре льда и жидкой воды, специфическую геометрию открытых и закрытых цепей $(\text{HF})_n$.

Далее, если бы водородная связь имела электростатическую природу и могла быть описана как обычное ван-дер-ваальсово взаимодействие типа диполь — диполь или диполь — индуцированный диполь, то нельзя было бы понять специфику водородной связи. В самом деле, модель диполь-дипольного взаимодействия несостоятельна уже потому, что она универсальна, как универсальна любая электростатическая модель, и вследствие своей универсальности не может объяснить специфику водородной связи. Здесь имеется в виду следующее: если бы водородная связь была обычным диполь-дипольным взаимодействием, то можно было бы ожидать ее появления в несравнимо большем числе систем, чем это наблюдается экспериментально; вместе с тем существует большой, но все-таки четко ограниченный круг систем с водородными связями. Кроме того, не удастся заметить никакой закономерной зависимости между энергией водородной связи и дипольным моментом или поляризуемостью взаимодействующих молекул.

Еще одно убедительное доказательство несостоятельности простой электростатической модели водородной связи вытекает из спектроскопических свойств комплекса $\text{XA}-\text{H}\cdots\text{BY}$. В рамках этой модели вообще не удастся объяснить упомянутое ранее смещение частоты валентных колебаний группы $\text{A}-\text{H}$ при образовании водородной связи.

Недостаток любой электростатической модели заключается в пренебрежении перекрыванием волновых функций взаимодействующих молекул и делокализацией валентных электронов, поэтому оказывается невозможным корректный учет перераспределения валентной электронной плотности при взаимодействии молекул. При образовании же водородной связи в комплексе $\text{XA}-\text{H}\cdots\text{BY}$ этот эффект играет существенную роль. Так, квантово-химические расчеты показывают, что в электронной структуре фрагмента $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$, где главную роль играют неподеленная электронная пара атома В и два электрона ковалентной связи $\text{A}-\text{H}$, происходит общий сдвиг валентной электронной плотности в направлении от В к А. Такое перераспределение валентной электронной плотности при образовании водородной связи затрагивает, естественно, не толь-

ко атомы А, Н и В, но почти все атомы молекул ХАН и ВУ, и это перераспределение заключается в суммарном смещении электронной плотности от ВУ к ХАН. В результате между данными молекулами образуется донорно-акцепторная связь, специфическая особенность которой состоит в том, что донор электронов — молекула ВУ — имеет атом В с валентной неподеленной электронной парой и эта пара электронов непосредственно взаимодействует с атомом Н группы А—Н, через которую происходит перенос заряда на молекулу-акцептор ХАН. Следствием указанного смещения электронной плотности, имеющего общий характер, является возрастание дипольного момента комплекса с водородной связью по сравнению с геометрической суммой дипольных моментов изолированных молекул ХАН и ВУ, т. е. повышение «неравномерности» распределения валентной электронной плотности в обеих молекулах, связанных водородной связью.

Впервые идею о том, что дипольный момент двух молекул, связанных водородной связью, больше суммы дипольных моментов двух изолированных молекул, выдвинул Л. Полинг. Позднее эта идея была теоретически обоснована Ч. Коулсоном и Айзенбергом, которые, в частности, показали, что при возникновении водородных связей между молекулами воды увеличивается неравномерность распределения валентного электронного заряда между атомами, входящими в состав молекул H_2O , и это увеличение приводит к тому, что эффективный дипольный момент системы молекул, связанных водородными связями, возрастает по сравнению с таковым для системы изолированных молекул (от 1,85 до 2,60 D). Еще один пример: дипольный момент комплекса $\text{CCl}_3\text{COO}-\text{H}\cdots\text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)$ с водородной связью равен 7,8 D, что почти вдвое больше суммы дипольных моментов изолированных молекул трихлоруксусной кислоты и пиридина, равной 4,1 D.

На рис. 3 приведена контурная диаграмма изменения (перераспределения) электронной плотности при образовании водородной связи между двумя молекулами формамида, т. е. при переходе от двух изолированных молекул NH_2CONH_2 к комплексу $\text{HOCHN}-\text{H}\cdots\text{OCHNH}_2$. Прежде всего обращают на себя внимание общее смещение валентного электронного заряда от одной молекулы NH_2CONH_2 к другой такой же молекуле и изменение электронной плотности на всех атомах.

В комплексе $\text{XN}-\text{H}\cdots\text{OY}$ происходит увеличение электронной

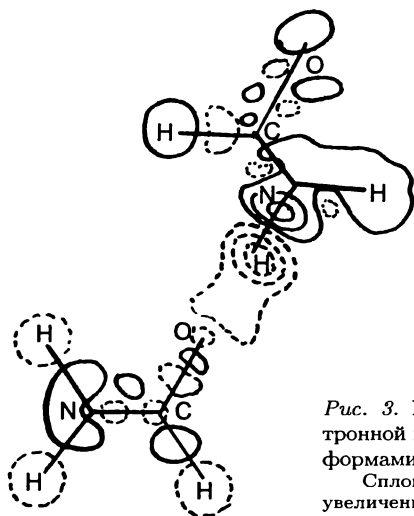


Рис. 3. Изменения в распределении электронной плотности при образовании димера формамида.

Сплошные линии ограничивают области увеличения зарядовой плотности, прерывистые — области ее уменьшения.

плотности на связи N—H молекулы-акцептора, которое отвечает частичному заполнению электронами разрыхляющей молекулярной орбитали связи N—H (ранее, в изолированной молекуле XNH, была заселена двумя электронами только связывающая молекулярная орбиталь связи N—H). Поэтому ясно, что возникновение водородной связи в образующемся комплексе $XN-H \cdots OY$, вызывающее накопление избыточной электронной плотности на связи N—H, приводит к дестабилизации этой связи, уменьшению ее энергии, увеличению межъядерного расстояния N—H, уменьшению силовой постоянной валентных колебаний N—H и понижению их частоты по сравнению с изолированной молекулой XNH. Поэтому для комплексов $XA-H \cdots BY$ с водородной связью характерны увеличение равновесного межъядерного расстояния A—H и смещение ее полосы в колебательном спектре в сторону более низких частот.

В комплексе $XN-H \cdots OY$ понижается электронная плотность в пространстве между атомом O и мостиковым атомом H в центральном фрагменте N—H \cdots O, т.е. как раз в области пространства, символизирующей водородную связь. Этот результат, на первый взгляд, кажется неожиданным. В действительности же именно такого эффекта и следовало ожидать.* Он означает отсутствие

* В самом деле, в квантовой механике известно, что при сближении молекул с замкнутыми оболочками в пространстве между ними электронная плотность

характерного для ковалентной связи увеличения валентной электронной плотности в области пространства между непосредственно связанными атомами.

Тот факт, что при образовании комплекса $\text{XA}-\text{H}\cdots\text{BY}$ с водородной связью происходят делокализация валентных электронов и заметное перераспределение их плотности, позволяет предвидеть, что при образовании полимерных систем, особенно циклических, эффект делокализации должен усиливаться и приводить к неаддитивности свойств. Расчеты методом ССП МО ЛКАО показывают, что энергия связи в циклических тетрамере $(\text{H}_2\text{O})_4$, пентамере $(\text{H}_2\text{O})_5$ и особенно гексамере $(\text{H}_2\text{O})_6$ для наиболее устойчивых конфигураций почти в два раза превышает соответствующую сумму энергий связи в линейном димере $(\text{H}_2\text{O})_2$. Такая неаддитивность подтверждается и экспериментально.

Чем больше молекул участвует в образовании комплекса с водородными связями, тем эффективнее происходит перераспределение электронного заряда по ряду последовательно связанных друг с другом молекул, тем сильнее водородные связи и выше их энергия. Это означает, что, по крайней мере, в жидких системах водородные связи носят ярко выраженный кооперативный характер. Их возникновение в пределах единого комплекса не ограничивается взаимодействиями двух или небольшого числа молекул. Скорее, водородные связи пронизывают всю жидкую систему (безусловно, с учетом трансляционного движения ее частиц), вовлекая в это уникальное явление огромное число молекул.

Подводя итог общего обсуждения природы водородной связи, можно заключить, что водородная связь есть особый вид межмолекулярного электронного донорно-акцепторного взаимодействия, в котором участвуют практически все атомы взаимодействующих молекул, а не только те два, между которыми, собственно, и возни-

уменьшается, что приводит к их взаимному отталкиванию. В случае комплекса с водородной связью такого рода отталкивание между молекулами XAN и BY компенсируется притяжением противоположных зарядов, возникающих на этих молекулах в результате смещения электронной плотности от донора BY к акцептору XAN . Но это не имеет отношения к простой электростатической модели водородной связи, поскольку указанные заряды отсутствуют у исходных (изолированных) молекул XAN и BY и значение этих зарядов, что особенно важно, сильно зависит от межмолекулярного расстояния; такая зависимость выражает, отнюдь, не кулоновский характер взаимодействия молекул XAN и BY .

кает водородная связь. Молекула-акцептор XAN включает в себя терминальную группу A—N с высокоэлектроотрицательным атомом A , большой степенью ионности связи A—N и достаточно большим положительным эффективным зарядом на водородном атоме. Молекула-донор BY содержит концевой атом B с неподеленной валентной электронной парой (иногда их может быть две или даже три). При возникновении водородной связи между двумя молекулами происходит перераспределение валентной электронной плотности, охватывающее все атомы и химические связи обеих взаимодействующих молекул. Оно носит характер направленного сдвига электронной плотности от донора BY к акцептору XAN .

При возникновении водородной связи картина делокализации валентных электронов в химических связях в комплексе $\text{XA—N}\cdots\text{BY}$ заметно отличается от той, которая присуща двум изолированным молекулам XAN и BY . Перенос заряда $\text{BY}\rightarrow\text{XAN}$ и перераспределение валентной электронной плотности при образовании комплекса с водородной связью представляют собой главный фактор, обуславливающий как ее существование, так и ее свойства. С этим фактором связаны повышенный дипольный момент комплекса $\text{XA—N}\cdots\text{BY}$, смещение частоты валентных колебаний группы A—N и их высокая интенсивность, повышенная энергетическая устойчивость циклических полимеров с водородными связями и т. д.

Электронная структура водородной связи в пределах трехцентрового фрагмента $\text{A—N}\cdots\text{B}$ в терминах концепции гипервалентных орбитально-дефицитных связей описывается следующим образом [8]. Атом водорода имеет лишь одну валентную орбиталь $1s(\chi_{\text{H}})$, занятую единственным неспаренным электроном. На образование комплекса с водородной связью атом A поставляет также одну валентную σ -орбиталь (χ_{A}), занятую неспаренным электроном (ту самую, за счет которой реализована двухцентровая двухэлектронная связь A—N в изолированной молекуле XAN), а атом B — неподеленную электронную пару на валентной σ -орбитали (χ_{B}). Таким образом, описание электронной структуры водородной связи сводится к построению схемы уровней трехорбитального трехцентрового фрагмента $\text{A—N}\cdots\text{B}$ с четырьмя электронами:

связывающая МО : $\varphi_1 \sim \chi_A + \chi_H + \chi_B(2e)$,

несвязывающая МО : $\varphi_2 \sim \chi_A + \chi_H - \chi_B(2e)$,

разрыхляющая МО : $\varphi_3^* \sim \chi_A - \chi_H + \chi_B(0e)$.

Практически несвязывающая по энергии молекулярная орбиталь в том виде, в каком она здесь приведена ($\varphi_2 \sim \chi_A + \chi_H - \chi_B$), имеет узел* в области связи Н—В, что отвечает наиболее типичному случаю слабой несимметричной водородной связи А—Н··В, при которой обычная ковалентная связь А—Н лишь слегка ослаблена, а связь Н··В имеет небольшую энергию и характеризуется большим межъядерным расстоянием. Для очень сильных водородных связей, при которых атомы А и В одинаковы (А=В) и атом Н занимает симметричное положение между ними, несвязывающая молекулярная орбиталь не содержит валентной орбитали атома Н:

$$\varphi_2 \sim \chi_A - \chi_B$$

и в этом смысле полностью аналогична несвязывающей МО в трехцентровых линейных фрагментах типа $F_{(1)}-Xe-F_{(2)}$, где зарядовая плотность двух электронов φ_2 полностью локализована на лигандах (в случае комплекса А—Н—А с симметричной водородной связью — на атомах А).

Итак, водородная связь в комплексе А—Н··В может быть описана как гипервалентная (трехцентровая четырехэлектронная) связь, хотя ряд ее существенных характеристик остается за пределами такой модели. Но самое главное состоит в том, что при таком подходе к электронной структуре водородной связи становится вполне понятным сам факт ее возникновения. Действительно, в трехцентровом трехорбитальном фрагменте (а именно таким и является центральный фрагмент А—Н··В комплекса $\chi_A-N\cdots VY$ с водородной связью) энергетически выгодно находиться четырем электронам. Феноменологически это означает, что если имеется некоторая двухцентровая двухэлектронная связь А—Н, то к ней может присоединиться некоторый атом В, имеющий неподеленную электронную пару; это и происходит при взаимодействии

* По условиям ортогональности φ_2 -МО всегда имеет один узел и, в принципе, может быть описана одним из двух выражений: $\varphi_2 \sim \chi_A + \chi_H - \chi_B$ (узел в области связи Н—В) или $\varphi_2 \sim \chi_A - \chi_H - \chi_B$ (узел в области связи Н—А), что зависит от энергий взаимодействующих атомных орбиталей.

двух изолированных молекул ХАН и ВУ, приводя к возникновению комплекса с водородной связью.

Далее, заполнение четырьмя электронами связывающей φ_1 и несвязывающей φ_2 молекулярных орбиталей (разрыхляющая φ_3^* -МО всегда остается вакантной) автоматически приводит к появлению отрицательных зарядов на атомах А и В. Это энергетически выгодно только для атомов с высокой электроотрицательностью. Последнее непосредственно объясняет, почему водородная связь наиболее эффективно образуется только между такими молекулами ХАН и ВУ, которые содержат в качестве А и В наиболее электроотрицательные атомы.

С позиций концепции гипервалентных связей можно объяснить линейность сильной водородной связи: линейность трехцентрового фрагмента А—Н··В диктуется, как показано ранее, его четырехэлектронным строением.

Из модели трехцентрового четырехэлектронного гипервалентного взаимодействия следует, что в фрагменте А—Н··В упрочнение связи Н··В должно сопровождаться ослаблением связи А—Н. Действительно, это всегда наблюдается экспериментально по понижению частоты валентных колебаний группы А—Н в комплексе ХА—Н··ВУ с водородной связью по сравнению с изолированной молекулой ХАН.

Трехцентровый четырехэлектронный механизм образования водородной связи отвечает зарядовому перераспределению и накоплению электронной плотности на концевых (в трехатомном фрагменте А—Н··В) атомах и удалению ее с атома Н. Поэтому можно предвидеть «разэкранирование» водородного атома, что подтверждается и теоретическими расчетами электронной структуры комплексов с водородными связями, и экспериментальными данными, в частности, по сдвигу сигнала протонного магнитного резонанса в область слабого поля по мере упрочнения водородной связи.

Полные неэмпирические расчеты показывают, что при образовании типичных водородных связей изменения в распределении электронной плотности в пределах трехцентрового фрагмента А—Н··В имеют тот же порядок величины, что и изменения в остальной части (Х, У) комплекса ХА—Н··ВУ. Стабилизация системы ХА—Н··ВУ обусловлена увеличением энергии связывания не в фрагменте А—Н··В, а во всей системе в целом. Поэтому возможна точка зрения на природу водородной связи как на мостиковую связь,

в которой атом водорода выполняет функцию мостикового атома, соединяющего две взаимодействующие части единой системы. Эта точка зрения позволяет объяснить определенное сходство между комплексами с водородными связями и системами с литием, метильными и некоторыми другими мостиковыми группами. Но и в этом случае водородная связь представляется особым типом межмолекулярных взаимодействий. Именно атом Н обладает уникальной способностью вызывать весь этот комплекс электронных взаимодействий, которые отвечают водородной связи, поскольку молекула, называемая донором в явлении водородной связи, может подойти к молекуле-акцептору, содержащей концевой атом водорода, на очень близкое расстояние, обеспечивая достаточно «тесный» контакт двух взаимодействующих частей возникающего единого комплекса $XA-H \cdots BY$. Специфика водородной связи обусловлена уникальной электронной структурой атома водорода, выражающейся в отсутствии у него остовных электронов.

Несколько иная, но близкая интерпретация водородной связи дана в [17], где с помощью реконструкционного МО-анализа показано, что симметричная водородная связь является трехцентровой двухэлектронной связью, образующейся за счет одной трехцентровой связывающей МО; вторая МО принимает малое участие в стабилизации водородной связи. Обе эти МО трехцентровые, и ни при каком унитарном преобразовании полной волновой функции системы нельзя получить новый базис МО, среди которых были бы орбитали, локализованные отдельно на двух $A-H$ - и $H-A$ -связях фрагмента $A-H-A$. Таким образом, водородная связь является одноорбитальной, за ее образование ответственна одна трехцентровая МО, поэтому она имеет небольшую энергию.

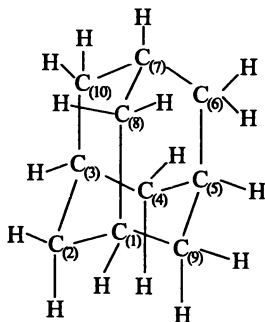
Кривые потенциальной энергии протона (атома водорода) для водородных связей различной прочности, влияние водородной связи на межмолекулярные переходы протона, на энергию активации перехода протона (включая безбарьерную форму), переходное состояние в элементарном акте протолитического процесса, характеризующееся донорно-акцепторным взаимодействием, механизм этого процесса и другие аспекты явления водородной связи детально описаны в [3, 4].

1.3. Распределение валентной электронной плотности в каркасных и полиэдрических молекулах

Важной характеристикой электронного строения насыщенных (без кратных связей С-С) трехмерных углеводородов C_nH_m с каркасной и полиэдрической структурой и близких к ним по геометрическим параметрам полиэдрических боранов B_nH_m является распределение валентной электронной плотности в гомоатомных остовах (каркасах) C_n и B_n — по ребрам, граням, в полостях. От этого распределения во многом зависят физико-химические свойства и реакционная способность таких молекул (включая механизмы их реакций), существование и стабильность их производных. Очевидно, что электронная плотность значительна вдоль каждого из ребер каркасов и полиэдров C_n и B_n — это аксиально-симметричные двухцентровые σ -связи С-С и В-В. Вопрос же о распределении электронной плотности (велика она или мала) в центральных областях граней и особенно в центральных областях полостей C_n и B_n далеко не тривиален — для любого из альтернативных суждений априори нет достаточных оснований.

Электронная структура многих полиэдрических бороводородов B_nH_m (это, прежде всего, B_5H_9 , $B_6H_6^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$ и др.) неоднократно и детально изучена разными квантово-химическими методами. Наиболее важной отличительной чертой распределения валентной электронной плотности в таких молекулах (и особенно в высокосимметричных, например, в октаэдрическом молекулярном дианионе $B_6H_6^{2-}$) является наличие значительной валентной электронной плотности на гранях и внутри (в полостях) остовных полиэдров B_n . При этом электронная плотность на каждой тригональной грани B_3 часто сосредоточена в основном в ее середине между тремя атомами В, электронная плотность внутри полиэдра B_n во многих случаях сосредоточена близко к его центру между всеми n атомами бора [18–20].

Более сложной является проблема распределения валентной электронной плотности в трехмерных насыщенных углеводородах C_nH_m . Одним из наиболее интересных насыщенных углеводородов с каркасной структурой является адамантан $C_{10}H_{16}$, молекулярный каркас которого C_{10} образован сочетанием шестичленных циклов:

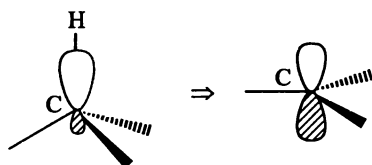


Результаты неэмпирических расчетов [21, 22] распределения электронной плотности в адамантановом каркасе C_{10} показывают, что валентная электронная плотность локализована на связях C–C и пренебрежимо мала на гранях и в центральных областях молекулярной полости. Особенно показательное отсутствие заметной электронной плотности в центральной области каркасной полости: при удалении от вершины $C_{(7)}$ вдоль проходящей через центр каркаса оси третьего порядка полная электронная плотность очень быстро и резко уменьшается до значений $\sim 0,01$, т. е. практически исчезает, и лишь при прохождении через плоскости $C_{(1)}-C_{(3)}-C_{(5)}$ и $C_{(2)}-C_{(4)}-C_{(9)}$ незначительно возрастает (до $\sim 0,02$) за счет орбиталей этих атомов. Таким образом, пространственное распределение электронной плотности в каркасе C_{10} нейтральной молекулы адамантана характеризуется отсутствием значительной плотности при трансаннулярных взаимодействиях (взаимодействия между несоседними углеродными атомами) как на гранях, так и в срединных областях молекулярной полости.

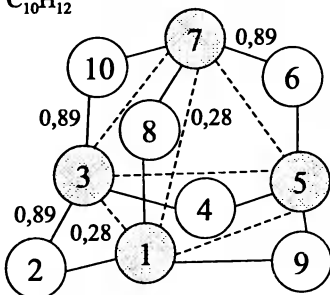
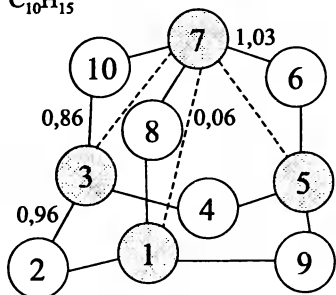
При отрыве от молекулы адамантана $C_{10}H_{16}$ анионов H^- или одновременно анионов H^- и атомов H образуются молекулярные катионы и катион-радикалы адамантана (адамантилы) с тем же каркасом C_{10} . Неэмпирическими методами изучено [21, 22] электронное строение адамантил-монокатиона $C_{10}H_{15}^+$, адамантил-дикатиона $C_{10}H_{14}^{2+}$, адамантил-триил-монокатион-радикала $C_{10}H_{13}^+$, адамантил-тетраил-дикатион-радикала $C_{10}H_{12}^{2+}$, а также изоэлектронного и изоструктурного последнему борсодержащего монокатион-радикала $BC_9H_{12}^+$.

При отрыве аниона H^- от третичного атома углерода $C_{(7)}$ молекулы адамантана $C_{10}H_{16}$ происходит заметная перестройка гео-

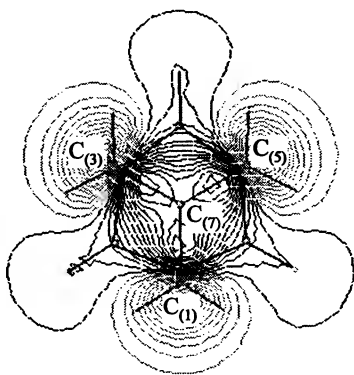
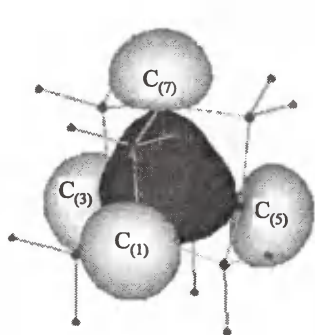
метрической структуры углеродного каркаса вокруг этого атома: укорачиваются его связи с ближайшими атомами углерода, а валентные углы приближаются к 120° . При этом скелетные углы у соседних вторичных атомов С уменьшаются — пирамида «сплющивается», расстояния от атома $C_{(7)}$ до третичных атомов $C_{(1)}$, $C_{(3)}$, $C_{(5)}$ уменьшаются; в остальной части углеродного каркаса структурные изменения незначительны. Аналогичные эффекты сопровождают последующее удаление атомов и(или) анионов водорода и от других третичных атомов углерода — $C_{(5)}$, $C_{(3)}$, $C_{(1)}$; уменьшение расстояний между несоседними атомами С приводит к тому, что структурные изменения охватывают всю систему связей в каркасе. В целом удаление из $C_{10}H_{16}$ одного или нескольких H^- или одновременно H^- и H приводит к существенным изменениям электроноядерной структуры молекулы: не только ее геометрии, но и пространственного и энергетического распределения валентных электронов. Увеличение (от 109 почти до 120°) валентных углов между связями С–С, образуемыми апикальным атомом углерода, от которого удален анион H^- , свидетельствует об изменении гибридизации валентных орбиталей этого С-атома; у атомов углерода, не связанных с водородными атомами, соотношение между заселенностями s - и p -орбиталей меняется в сторону понижения относительного вклада p -АО, т. е., в полном соответствии с изменением валентных углов, гибридизация этих атомов смещается от sp^3 к sp^2 :



При возрастании числа удаляемых анионов H^- и атомов H и сопутствующем уменьшении суммарного числа валентных электронов в молекуле слабые разрыхляющие взаимодействия между несоседними атомами С становятся сначала менее разрыхляющими, а затем и связывающими, внося дополнительный вклад в устойчивость углеродного каркаса. Увеличивающийся порядок связей между несоседними углеродными атомами в $C_{10}H_{15}^+$, $C_{10}H_{14}^{2+}$, $C_{10}H_{13}^+$, $C_{10}H_{12}^{2+}$, $VC_9H_{12}^+$ определенно указывает на появление связывающих взаимодействий между третичными атомами углерода $C_{(7)}$, $C_{(5)}$, $C_{(1)}$, $C_{(3)}$ по мере удаления от них анионов H^- и атомов H :



Далее, в электронной структуре $C_{10}H_{13}^+$, $C_{10}H_{12}^{2+}$, $VC_9H_{12}^+$ можно выделить слабосвязывающие молекулярные орбитали, лежащие по энергии значительно выше ближайших связывающих МО. Эти верхние занятые МО ответственны за описываемые дополнительные взаимодействия и образуются из орбиталей атомов С, направленных к центру треугольной плоскости $C_{(1)}-C_{(3)}-C_{(5)}$ или к центру тетраэдра $C_{(1)}-C_{(3)}-C_{(5)}-C_{(7)}$ из третичных углеродных атомов. В $C_{10}H_{13}^+$ такая МО представляет собой полносимметричную линейную комбинацию трех $2p(C)$ -орбиталей, направленных к центру треугольной плоскости $C_{(1)}-C_{(3)}-C_{(5)}$ (на приведенной ниже схеме справа), а в $C_{10}H_{12}^{2+}$ — комбинацию гибридных АО, направленных к центру тетраэдра $C_{(1)}-C_{(3)}-C_{(5)}-C_{(7)}$ из третичных углеродных атомов (на схеме слева):



Перекрывание этих атомных орбиталей приводит к появлению электронной плотности во внутренних областях каркаса C_{10} . Кар-

тина изменения электронной плотности вдоль оси третьего порядка в системах $C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{15}^+$, $C_{10}H_{13}^+$, $C_{10}H_{12}^{2+}$, $BC_9H_{12}^+$ симметрии T_d или C_{3v} , т. е. вдоль перпендикуляра из атома $C_{(7)}$ на треугольную плоскость $C_{(1)}-C_{(3)}-C_{(5)}$, заметно различается: в молекуле адамантана и в монокатионе $C_{10}H_{15}^+$ плотность понижается по мере удаления от электронной оболочки атома $C_{(7)}$, в монокатионе $C_{10}H_{13}^+$ появляется максимум зарядовой плотности электронов при пересечении плоскости $C_{(1)}-C_{(3)}-C_{(5)}$, а в катионах $C_{10}H_{12}^{2+}$ и $BC_9H_{12}^+$ такой максимум смещен к центру тетраэдра $C_{(7)}-C_{(1)}-C_{(3)}-C_{(5)}$. Появляется электронная плотность и на некоторых гранях каркаса C_{10} в $C_{10}H_{15}^+$, $C_{10}H_{13}^+$, $C_{10}H_{12}^{2+}$, $BC_9H_{12}^+$.

Распределение валентной электронной плотности в каркасе C_{10} дикатиона $C_{10}H_{14}^{2+}$, обладающего отличной от всех остальных рассматриваемых систем геометрией симметрии C_{2v} , характеризуется некоторыми особенностями: в центральной области каркасной полости электронная плотность мала и значительна на гранях вблизи ребер $C-C$. Электронная структура дегидроадамантандиил-дикатиона $C_{10}H_{14}^{2+}$ (C_{2v}) исследована [23] методами теории функционала плотности (DFT), при этом показано, что данный дикатион является трехмерной гомоароматической системой, в которой валентные $2p$ -орбитали всех четырех третичных углеродных атомов перекрываются внутри полости, и образуется двухэлектронное состояние с тетраэдрической симметрией.

Таким образом, пространственное распределение валентной электронной плотности в катионах и катион-радикалах адамантана $C_{10}H_{15}^+$, $C_{10}H_{14}^{2+}$, $C_{10}H_{13}^+$, $C_{10}H_{12}^{2+}$, $BC_9H_{12}^+$ симметрии T_d , C_{3v} или C_{2v} характеризуется тем, что на некоторых гранях и в определенных областях полости каркаса C_{10} в противоположность нейтральной молекуле адамантана $C_{10}H_{16}$ появляется электронная плотность, сопоставимая по значению с электронной плотностью на двухцентровых связях (каркасных ребрах) $C-C$ и свидетельствующая об образовании дополнительных связей в каркасе C_{10} .

Аналогичным пространственным распределением валентной электронной плотности обладают полиэдрические молекулярные катионы углеводородов: изоэлектронный молекуле B_5H_9 монокатион $C_5H_5^+$ с тетрагонально-пирамидальным полиэдром центральных атомов C_5 (группа симметрии C_{4v}) имеет значительную электронную плотность на гранях и в полости полиэдра C_5 , сопоставимую по

значению с электронной плотностью на связях С–С; во внутренних областях пирамиды электронная плотность ниже, чем в основании пирамиды и на ее гранях. Таково же электронное строение дикатиона $C_6H_6^{2+}$ с пентагонально-пирамидальным полиэдром C_6 (группа симметрии C_{5v}); здесь в основании пирамиды электронная плотность локализована на связях С–С, а на гранях пирамиды заметно делокализована. В целом распределение электронной плотности в структурах неклассических полиэдрических молекулярных катионов $C_5H_5^+$ и $C_6H_6^{2+}$ аналогично распределению в полиэдрических бороводородах и молекулярных катионах, а также в катион-радикалах адамантана.

Существование полиэдрических структур, подобных монокатиону $C_5H_5^+$ и дикатиону $C_6H_6^{2+}$, причины их устойчивости, главные особенности электронного строения можно описать с помощью реконструкционного анализа, выделив в качестве фрагментов апикальную группу СН и соответственный базальный аннуленовый цикл [24, 25]. Согласно реконструкционному МО-анализу структуру монокатиона $C_5H_5^+$ можно представить совокупностью группы CH^+ и молекулы циклобутадиена, структуру дикатиона $C_6H_6^{2+}$ — совокупностью группы CH^{2+} и циклопентадиенил-радикала. σ -Орбитали СН-групп каждого аннуленового цикла локализованы на этих двухцентровых связях С–Н и не участвуют в связывании с апикальной СН-группой. Только π -МО (и отчасти σ -МО) аннуленового цикла эффективно взаимодействуют с орбиталями апикальной СН-группы, причем зарядовая плотность электронов в этих взаимодействиях сосредоточена, главным образом, внутри полиэдра. Пространственное распределение электронной плотности в обсуждаемых неклассических молекулярных катионах подобно таковому для их изоlobalьных аналогов; в частности, полиэдрический трикатион $C_7H_7^{3+}$ со структурой гексагональной пирамиды характеризуется значительной электронной плотностью внутри полиэдра подобно своему изоlobalьному аналогу — π -комплексу хромоцену $(\pi-C_6H_6)_2Cr$.

Итак, в нейтральных молекулах C_nH_m электронная плотность на гранях и в полости каркаса C_n практически отсутствует, напротив, в молекулярных катионах и катион-радикалах $C_nH_m^q+$, а также в боранах B_nH_m зарядовая плотность валентных электронов в полостях и на гранях каркасов и полиэдров C_n и B_n , составленных из атомов углерода и бора, значительна. Феноменологическое объ-

яснение такого распределения валентной электронной плотности в каркасах и полиэдрах C_n и B_n достаточно простое.

Причина отсутствия значительной валентной электронной плотности в центральных областях граней и полости каркаса C_n в нейтральных молекулах C_nH_m состоит в том, что в них нет атомов с вакантными валентными орбиталями. Поэтому в их электронной структуре реализуются лишь одинарные двухцентровые σ -связи C–H и C–C; принципиально невозможны и не реализуются иные взаимодействия, которые могли бы привести к накоплению валентной электронной плотности на каркасных гранях и в молекулярной полости. В частности, взаимодействие электронной пары, локализованной преимущественно на некотором атоме C и имеющей преобладающий $2sC$ -вклад, с подходящей по симметрии свободной молекулярной орбиталью, содержащей вклад валентных орбиталей других углеродных атомов. Такое взаимодействие нереально из-за отсутствия в электронной структуре C_nH_m вакантных слаборазрыхляющих МО с достаточно низкой энергией. Таким образом, отсутствие вакантных валентных орбиталей у атомов C в C_nH_m исключает какие бы то ни было дополнительные орбитальные взаимодействия и тем самым появление электронной плотности в центральных областях граней и полости C_n . Именно вследствие локализованной природы одинарных σ -связей C–C, C–H и из-за отсутствия каких-либо иных орбитальных взаимодействий между несоседними атомами C электронная плотность в центральных областях полости и граней молекулярных каркасов C_n мала по сравнению с электронной плотностью вдоль ребер C–C.

Распределение валентной электронной плотности в молекулярных катионах и катион-радикалах $C_nH_m^q+$ принципиально отлично от распределения электронной плотности в нейтральных молекулах C_nH_m , а именно: при переходе от C_nH_m к $C_nH_m^q+$ происходит существенное увеличение электронной плотности в молекулярной полости и на гранях каркаса C_n . В молекулярных катионах и катион-радикалах у одного или нескольких атомов C, лишенных гидридных анионов H^- и превратившихся формально в атомарные катионы C^+ с вакантными валентными орбиталями, возникает дефицит электронной плотности на p -орбиталях, направленных вдоль линии связи с удаленным атомом водорода. В результате становятся возможными дополнительные, сверх одинарных σ -связей

C–C и C–H, орбитальные взаимодействия с несоседними атомами C, и может появиться заметная электронная плотность на гранях и в полости, в противоположность нейтральным C_nH_m , где эта электронная плотность незначительна. Действительно, уже в одной из первых работ [26] на основе результатов полуэмпирических расчетов выявлено эффективное взаимодействие в молекулярной структуре адамантанил-катиона $C_{10}H_{15}^+$ между третичным атомом C, лишенным гидридного аниона H^- , и каждым из остальных трех третичных углеродных атомов, оценена энергия такого взаимодействия как понижение полной энергии адамантанил-катиона $C_{10}H_{15}^+$ и показано, что подобные эффекты практически отсутствуют в адамантанил-радикале $C_{10}H_{15}$ и тем более в адамантанил-анионе $C_{10}H_{15}^-$. Аналогичные эффекты обнаружены в *ab initio* расчетах в работах [27, 28]. При этом эффект появления существенной электронной плотности на гранях и в полостях каркасов C_n , как правило, возрастает при переходе от монокатионов к дикатионам, при котором не один, а уже два атома C обладают вакантными орбиталями.

В боранах B_nH_m каждый атом имеет вакантную валентную орбиталь (дефицит электронной плотности на *p*-орбиталях), и априори возможны дополнительные, сверх одинарных σ -связей B–B и B–H, орбитальные взаимодействия с несоседними атомами B, что и приводит к значительной электронной плотности на гранях и в полости B_n .

Рассчитанные характеристики молекулярных орбиталей для $C_nH_m^q+$ и B_nH_m не противоречат представлениям об образовании связей в их электронных структурах при взаимодействии электронной пары, локализованной преимущественно на одном атоме C или атоме B (точнее, электронной пары двухцентровой связи C–H или B–H), с вакантной орбиталью другого, катионизованного, атома C^+ или атома B.

Итак, причина накопления значительной валентной электронной плотности в центральных областях граней и полостей каркасов и полиэдров C_n и B_n в $C_nH_m^q+$ и B_nH_m состоит в том, что в них существуют атомы C^+ , появляющиеся при отрыве от них гидридных анионов (и иногда вообще более не связанные с водородными атомами), а в боранах, разумеется, существуют атомы B. Каждый такой атом (C^+ , B) обладает одной вакантной $2p$ -орбиталью в валентном слое и, следовательно, характеризуется электроноакцеп-

торными свойствами, обусловленными наличием такой орбитали. Поэтому в $C_nH_m^{q+}$ и B_nH_m принципиально возможны и часто реализуются дополнительные (сверх двухцентровых гетеро- и гомоатомных σ -связей С–Н, В–Н и С–С, В–В) орбитальные взаимодействия за счет вакантных $2p$ -орбиталей в валентном слое атомов C^+ или В и занятых электронными парами орбиталей связей С–Н или В–Н. Эти дополнительные орбитальные взаимодействия и приводят к появлению электронной плотности на каркасных или полиэдрических гранях и в молекулярных полостях C_n и B_n .

Именно дополнительные орбитальные взаимодействия в общем виде объясняют, почему в $C_nH_m^{q+}$ валентность третичных атомов углерода, лишенных анионов H^- или атомов Н, уменьшена (по сравнению с классическим значением 4, реализующимся в нейтральных молекулах C_nH_m) не на единицу, как это можно было бы ожидать в результате разрыва одной одинарной σ -связи С–Н, а на значительно меньшее значение и составляет 3,2–3,5. Аналогично эти взаимодействия позволяют объяснить, почему во многих типичных молекулах бороводородов B_nH_m значения валентности атомов В, как правило, существенно больше классической трехвалентности, достигают 3,5–3,8 и иногда приближаются к предельному для них значению 4 [29–31].

С общетеоретических позиций, обсуждаемые орбитальные взаимодействия могут быть не только дативными взаимодействиями двух спаренных электронов двухцентровой ковалентной связи С–Н или В–Н с незаселенной орбиталью акцептора C^+ или В. В молекулах углеводородов в таком дативном взаимодействии могут участвовать также два спаренных электрона, сохраняющихся на $2s$ -орбитали атома С в квазиатомном состоянии, поскольку во многих случаях лишь трех валентных $2p$ -орбиталей (а не всех четырех $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) атома С вполне достаточно для образования тетраэдрической системы с четырьмя связями этого атома углерода с четырьмя партнерами (атомами С, Н) [32, 33].

Дополнительные орбитальные взаимодействия в молекулярных структурах $C_nH_m^{q+}$ и B_nH_m и вызванные ими эффекты делокализации валентной электронной плотности на гранях и в полостях остовных каркасов и полиэдров C_n и B_n реализуются, разумеется, не всегда, а только в тех молекулярных системах, где выполняются необходимые для этого условия: 1) пространственная близость, обеспечивающая достаточно большой интеграл перекрывания вза-

имодействующих орбиталей, и 2) небольшая разность в энергиях этих (одной заселенной электронной парой и другой вакантной) орбиталей для их эффективного взаимодействия в соответствии с теорией возмущений.

В теории молекулярных орбиталей, а именно, в приближении локализованных эквивалентных орбиталей, эти взаимодействия описываются как трехцентровые совокупности трех (занятой связывающей, свободной несвязывающей, свободной антисвязывающей) молекулярных орбиталей. Мы предлагаем для них термин «орбитально-избыточные связи» (orbital-redundant bonds, OR). Этот термин удобен наряду с регулярно употребляемым термином «гипервалентные связи» (hypervalent bonds, HV), которые, как известно, тоже являются трехцентровыми трехорбитальными, но четырехэлектронными и орбитально-дефицитными взаимодействиями и также описываются совокупностью трех (занятой связывающей, занятой несвязывающей, свободной антисвязывающей) молекулярных орбиталей.

Подведем итог. В электронном строении каркасных насыщенных углеводородов и полиэдрических бороводородов существуют концептуально значимые различия в пространственном распределении зарядовой плотности валентных электронов по граням и в полостях молекулярных остовов C_n и B_n . Эти различия фиксируются при анализе диаграмм энергий молекулярных орбиталей, валентностей атомов, кратностей связей между атомами, заселенностей перекрывания между соседними и несоседними атомами, распределения электронной плотности в различных областях пространства молекулы. Эффективные взаимодействия заселенных электронными парами молекулярных орбиталей двухцентровых связей В-В, В-Н с сохраняющимися (после образования связей В-В, В-Н) вакантными валентными орбиталями других атомов В определяют значительную электронную плотность на гранях и в полостях остовов B_n полиэдрических бороводородов B_nH_m . Аналогичные взаимодействия заселенных электронными парами молекулярных орбиталей двухцентровых связей С-С, С-Н с появляющимися (в результате отрыва гидридных анионов) вакантными валентными орбиталями катионизованных атомов C^+ обеспечивают значительную электронную плотность на гранях и в полостях остовов C_n молекулярных катионов и катион-радикалов $C_nH_m^{q+}$. В нейтральных же молекулах C_nH_m такая элек-

тронная плотность пренебрежимо мала, поскольку исключены какие-либо дополнительные орбитальные взаимодействия дативно-го типа с участием валентных электронных пар двухцентровых связей С-С, С-Н.

Появление электронной плотности на гранях и в полости каркаса C_n при переходе от нейтральной молекулы C_nH_m к катионам и катион-радикалам $C_nH_m^{q+}$ позволяет предвидеть возможность целенаправленного изменения физико-химических свойств производных C_nH_m посредством замещения Н- или СН-групп специально подобранными заместителями, изменяющими электронную заселенность углеродных атомов.

Различия в электронном строении каркасных насыщенных углеводородов и полиэдрических бороводородов важны с точки зрения общехимических представлений. В незаряженных молекулах каркасных насыщенных углеводородов C_nH_m валентные взаимодействия сводятся лишь к образованию σ -связей, локализованных между соседними атомами. Иные взаимодействия отсутствуют. Напротив, значительная электронная плотность в полостях в молекулах полиэдрических бороводородов B_nH_m (равно как и в катионизованных молекулах $C_nH_m^{q+}$) дает основание говорить о дополнительных *квазивалентных* взаимодействиях между несоседними атомами, обуславливающими, в конечном счете, многие особенности геометрической структуры и свойств этих соединений.

Различия в распределении валентной электронной плотности в нейтральных молекулах C_nH_m , с одной стороны, и в $C_nH_m^{q+}$, B_nH_m — с другой, определяют существенные различия этих двух типов соединений в физико-химических свойствах, включая механизмы реакций. В центральных областях полостей и граней молекулярных каркасов C_n в нейтральных молекулах насыщенных углеводородов C_nH_m валентная электронная плотность мала по сравнению с электронной плотностью вдоль ребер С-С, поэтому их свойства определяются, главным образом, природой двухцентровых связей С-С и С-Н. Свойства каркасных и полиэдрических $C_nH_m^{q+}$ и B_nH_m во многом обусловлены также дополнительными орбитальными взаимодействиями и индуцированной этими квазивалентными взаимодействиями значительной электронной плотностью на гранях и в полостях молекулярных остовов.

КОНЦЕПЦИЯ КАЙНОСИММЕТРИИ

Среди 109 известных (к моменту написания этой книги) химических элементов особыми свойствами выделяются 32 (s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14}), являющиеся родоначальниками s - (водород и гелий), p - (элементы 2-го периода), d - (металлы первой вставной декады) и f - (лантаноиды) семейств. Перечисленные элементы отличаются от своих последователей в периодической системе многими признаками и, прежде всего, тем, что атомы родоначальников семейств обладают ограниченными (по сравнению с соответствующими атомами-аналогами) валентными возможностями.

2.1. Особые свойства элементов, открывающих s -, p -, d - и f -семейства

Нет нужды сколько-нибудь подробно останавливаться на совершенно особых свойствах водорода и гелия, не имеющих даже отдаленных аналогов среди всех химических элементов. Валентная (она же полная) электронная структура атомов H и He представляет собой единственную $1s$ -орбиталь, занятую одним или двумя электронами соответственно. Это определяет сугубо одновалентное состояние атомов H и He и объясняет их отчетливо выраженную химическую уникальность.

Химическое поведение p -элементов 2-го периода периодической системы (B, C, N, O, F, Ne) характеризуется ярко выраженными особенностями, не присущими остальным p -элементам. Напомним, что первым, кто заметил и постоянно подчеркивал резкие отличия, характерные для их физико-химических свойств, от остальных элементов в пределах одной и той же главной подгруппы системы, был сам автор Периодического закона. Д. И. Менделеев настойчиво выдвигал идею об особых свойствах всех элементов 2-го периода и даже называл их специальным термином «типические элементы».

Принципиальные отличия родоначальников главных подгрупп от их последователей проявляются (и притом в отчетливой и строгой форме) на любых ступенях окисления центрального атома, в свойствах любых образуемых ими неорганических соединений, но наиболее сильно — в свойствах высших соединений, в которых

степень окисления центрального атома равна номеру группы в периодической системе, и выражаются в пониженной устойчивости (вплоть до отсутствия) высших соединений родоначальника главной подгруппы по сравнению с аналогичными соединениями остальных ее элементов. При этом важно подчеркнуть, что отличия типических элементов от всех остальных элементов главных подгрупп наиболее сильно выражены в группах с большим порядковым номером (V, VI, VII), т. е. в химии непереходных элементов правой половины периодической системы. В этом отношении полезна градация типических элементов (равно как и элементов любого другого периода системы) на *ранние* и *поздние*.

В атомах ранних типических элементов (элементов первой половины ряда — Li, Be, B, C) число валентных электронов не превышает числа имеющихся валентных орбиталей (4). Эти атомы образуют с лигандами связи за счет своих неспаренных электронов и вакантных АО; особое положение занимает углерод, в атомах которого число валентных электронов равно числу валентных орбиталей. В атомах поздних типических элементов (элементы второй половины ряда — N, O, F, Ne) число (4) валентных электронов всегда больше числа имеющихся валентных орбиталей. Эти атомы образуют с лигандами связи за счет своих неспаренных электронов и неподеленных электронных пар; особое положение занимает неон, в атомах которого все валентные электроны спарены.

Именно в химии поздних непереходных элементов наиболее сильны различия в свойствах типического элемента и всех его последователей в главной подгруппе, и это проявляется прежде всего в снижении предела степени окисления типического элемента. Действительно, ни фтор, ни кислород не образует соединений на высоких ступенях окисления, приближающихся или тем более достигающих значения номера группы периодической системы. В то же время последователи фтора и кислорода по их подгруппам — галогены и халькогены — образуют множество таких соединений, и эта способность образовывать соединения на самой высокой ступени окисления, значение которой равно номеру группы, является весьма характерной чертой всей химии галогенов и халькогенов.

Кажущимся исключением в этом отношении представляется родоначальник пятой группы — азот, образующий, как и его последователи (фосфор, мышьяк, сурьма, висмут), соединения на высшей, пятой, ступени окисления. Подчеркнем, что эта способность азо-

та ограничивается кислородными соединениями — пентаоксид азота, азотная кислота, нитраты с высокой реакционной (окислительной) способностью.

Основной обсуждаемых отличий типических элементов от остальных непереходных элементов является пониженная валентность* атома типического элемента по сравнению с его последователями в главной подгруппе, которые всегда в той или иной мере проявляют тенденцию к увеличению валентности своих атомов. Эта тенденция прослеживается в химии элементов любой главной подгруппы, но если в случае ранних непереходных элементов она выражена слабо (но, отнюдь, не исчезает, достаточно вспомнить SiF_6^{2-} , AlF_6^{3-} , $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ и отсутствие аналогичных форм в химии бора и углерода), то в случае поздних непереходных элементов она проявляется весьма отчетливо.

В отличие от галогенов, характеризующихся высокими валентными способностями атомов и достигающих во многих своих соединениях высшей степени окисления, равной номеру группы в периодической системе (ClO_4^- , BrO_4^- , IO_4^- , ClF_5 , BrF_5 , IF_5 , IF_7 и др.), родоначальник этой главной подгруппы — фтор — никогда не образует соединений, электронная структура которых характеризовалась бы высокой валентностью атома фтора. Валентные возможности атомов фтора ограничены по сравнению с валентностями, проявляемыми атомами хлора, брома, иода, астата во многих соединениях, особенно в оксидах и фторидах.

Все то же самое следует повторить при сравнительном описании валентных способностей атомов кислорода и халькогенов. В самом деле, высокая валентность центрального атома халькогена в многочисленных высших оксидах, галогенидах и оксигалогенидах серы, селена, теллура, полония контрастирует с полной неспособностью кислорода образовывать соединения, в которых его степень окисления была бы равна 4 или 6 (ни OF_4 , ни тем более OF_6 не существует, тогда как SF_4 , SF_6 , SeF_4 , SeF_6 , TeF_4 , TeF_6 вполне устойчивы).

Некоторое разнообразие в эту общую картину вносит азот. Из всех поздних типических элементов только один азот как будто не

* Степень, или ступень, окисления атома в молекулярной системе является формальной его характеристикой и с физической точки зрения не может быть строго определена. Поэтому ясно, что причину пониженных степеней окисления многих типических элементов надлежит искать в валентности атома. Возникающие при этом трудности связаны с отсутствием надежной информации об истинной валентности атомов в большинстве неорганических соединений.

отличается принципиально от своих последователей по подгруппе периодической системы (образуя, как и фосфор, мышьяк, сурьма и висмут, соединения на высшей, пятой, ступени окисления). Но, во-первых, (исключительно кислородные) соединения N_2O_5 , NO_3^- , NO_4^{3-} нестабильны в противоположность P_2O_5 , PO_4^{3-} и др. Во-вторых, азот ни при каких условиях не образует молекулу пентафторида NF_5 в противоположность PF_5 , AsF_5 , SbF_5 , BiF_5 и даже PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- ; вообще не обнаружены молекулы азота, в которых координационное число атома $N > 4$. Наибольшую валентность атомы того или иного элемента развивают, как правило, в молекулярных структурах с атомами фтора, и поэтому о максимально достижимой валентности атомов элемента можно судить по тому значению, которое характеризует валентность его атомов в высших фторидах. Именно в этом смысле отсутствие NF_5 и стабильность NF_4^+ экспериментально указывают на неспособность атомов азота проявлять валентность более 4. В молекулярных структурах пентаоксида азота, азотной кислоты, нитратного аниона атомы азота, находящегося здесь на пятой ступени окисления, в действительности четырехвалентны [34].

Таким образом, несмотря на то, что из всех поздних типических элементов азот обладает широким интервалом валентных состояний, вплоть до весьма характерной для него четырехвалентности, он и его соседи по типическому ряду — кислород и фтор — ограничены в достижении более высокой валентности, проявляемой атомами их последователей по подгруппам периодической системы.

Химическое поведение переходных металлов первой вставной декады ($3d$) существенно отличается от поведения переходных металлов второй и третьей декад ($4d$, $5d$). Сопоставление форм существования соединений $3d$ -элементов и соединений $4d$ - и $5d$ -элементов неизбежно приводит к общему выводу о пониженной валентности $3d$ -атомов по сравнению с их последователями ($4d$, $5d$) в периодической системе.

Действительно, последователи железа — рутений и осмий — образуют в отличие от железа множество стабильных соединений на высоких ступенях окисления. В химии этих тяжелых переходных металлов далеко не единичны соединения, в которых атомы Ru и Os находятся в высоковалентных состояниях. Это, прежде всего, тетраэдрические оксиды RuO_4 и OsO_4 и их аддукты, например с триалкилфосфинами $MO_4 \cdot PR_3$, нонафторосматы OsF_9^- , квазиокта-

эдрические комплексы RuNCI_5^{2-} и OsNCI_5^{2-} с кратными связями M-N, биядерные комплексы $\text{Ru}_2\text{OCI}_{10}^{4-}$.

Мы привели лишь несколько примеров рутениевых и осмиевых соединений, в которых их атомы проявляют, по-видимому, очень высокую валентность и используют в связях с лигандами большинство или даже все свои валентные орбитали. Присовокупив к этим примерам другие известные сведения о многочисленных шести-, семи- и восьмивалентных соединениях рутения и осмия, легко придет к выводу об ограниченности валентных возможностей железа как элемента первого переходного ряда в сравнении с его последователями (Ru, Os) — элементами второго и третьего переходных рядов. Аналогичные примеры широко известны в химии переходных металлов и других дополнительных подгрупп периодической системы. Общеизвестна сниженная валентность кобальта и никеля в противоположность высоким валентным возможностям атомов родия, иридия, палладия, платины. И только в дополнительной подгруппе цинка эта тенденция в значительной мере завуалирована или полностью вырождена, что находит естественное объяснение в особой устойчивости d^{10} -конфигурации к валентному возбуждению.

Большинство сведений об особенностях элементов-родоначальников дополнительных подгрупп касается поздних переходных металлов, т.е. элементов второй половины вставных декад. Объясняется это тем, что обычно подчеркивают резкое отличие $3d$ -элементов от их последователей в подгруппах по максимально достижимым значениям формальной валентности. В этом отношении ранние $3d$ -элементы (металлы первой половины переходного ряда), казалось бы, не отличаются принципиально от своих последователей. В самом деле, титан, ванадий, хром и марганец не могут в этом смысле считаться отличными по своей природе от соответственно циркония, ниобия, молибдена и технеция и их более тяжелых аналогов (Hf, Ta, W, Re), так как в этих дополнительных подгруппах максимальное значение формальной валентности одинаково для всех элементов подгруппы и равно номеру соответствующей группы. Но если обратиться к более строгим характеристикам молекулярной структуры, в том числе к координационному числу и истинной валентности центрального атома, то сразу же наиболее важные особенности химии элементов-родоначальников дополнительных подгрупп четко проявятся и в случае ранних переходных металлов. Вот всего лишь несколько примеров. Цирконий,

гафний, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, технеций, рений легко образуют устойчивые гепта- и октафториды: Na_3ZrF_7 , Na_3HfF_7 , K_2NbF_7 , K_2TaF_7 , Na_3TaF_8 , KWF_7 , K_2MoF_8 , K_2WF_8 , ReF_7 , KReF_8 , гепта- и октацианиды: $\text{Mo}(\text{CN})_7^{4-}$, $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$, $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$, $\text{Re}(\text{CN})_8^{2-}$, восьмикоординированные оксо- и гидроксокомплексы, гидриды и их производные с девятикоординированными атомами металла: K_2TcH_9 , K_2ReH_9 , $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_3^+$, многочисленные и разнообразные полиядерные и кластерные соединения и т. д., что совсем не характерно для химии титана, ванадия, хрома, марганца.

Кластерные соединения, характеризующиеся тем, что в них валентность атомов M намного больше формального значения [35], образуются в основном тяжелыми ($4d$, $5d$) переходными металлами. При лигандах слабого поля (их типичными представителями являются атомы Cl) кластеры существуют вообще лишь в соединениях $4d$ - и $5d$ -элементов; таковы $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{4+}$, $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$, $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$, $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{3-}$, $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$, $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{2+}$, $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^{3+}$ и многие другие. При лигандах сильного поля (их типичными представителями являются молекулы CO) кластеры образуются и в соединениях $3d$ -элементов ($\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ и др.), но они менее стабильны, чем соответствующие кластеры $4d$ - и $5d$ -элементов ($\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ и др.) и к тому же образуются при участии лишь поздних переходных металлов.

Разительно отличаются по значениям достигаемых степеней окисления лантаноиды ($4f$) и актиноиды ($5f$). Так, в соединениях лантаноидов степень окисления металла, превышающая 3, реализуется крайне редко, и известные примеры исчерпываются производными четырехвалентного церия, а также несколькими кислородными и фтористыми соединениями четырехвалентных тербия и празеодима, существующими только в твердом состоянии и неустойчивыми в водных растворах из-за высокой окислительной активности Pr^{IV} и Tb^{IV} .

Напротив, в соединениях актиноидов высокие степени окисления металла достигаются очень часто, и соединения оказываются вполне стабильными не только в твердом состоянии, но и в водных растворах. Недаром до открытия и последующего изучения трансурановых элементов три самых тяжелых из них — торий, протактиний и уран — считались родственными гафнию, танталу и вольфраму и располагались в периодической системе соответственно в

IV, V и VI дополнительных подгруппах. Тогда же предполагали, что элементы 93, 94, 95 и 96 по свойствам должны быть похожи на рений, осмий, иридий и платину.

Таким образом, взяв за основу главную характеристику химического элемента — валентность его атомов, которая определяет не только форму существования соединений, их устойчивость и реакционную способность, но и весь комплекс присущих им свойств, нетрудно убедиться в уникальной природе водорода и гелия ($1s$), в особой природе типических элементов ($2p$), элементов первого переходного ряда ($3d$) и редкоземельных элементов ($4f$) по сравнению со всеми остальными элементами периодической системы. Перечисленные элементы отличаются от своих последователей в периодической системе многими признаками. Но эти отличия наиболее ярко проявляются в том, что родоначальники соответствующих семейств обладают ограниченными (по сравнению со своими аналогами) валентными возможностями, а их атомы характеризуются пониженной валентностью.

2.2. Электроны атомных $1s$ -, $2p$ -, $3d$ -, $4f$ -орбиталей

Несомненно, что основополагающей причиной специфичности химии всех перечисленных ранее элементов является валентная электронная структура их атомов со всеми присущими ей отличительными чертами. В атомах этих особенных по химической природе элементов валентными являются электроны на $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -орбиталях, и поэтому причину специфичности химической природы этих элементов надлежит искать в исключительных особенностях валентных электронов в $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -состояниях.

Сделаем небольшое, но важное отступление. Состояние многоэлектронного атома следует описывать с использованием термов — энергетических уровней, возникающих из электронных конфигураций с частично заполненной внешней оболочкой из-за эффектов межэлектронного отталкивания. Пренебрегая спин-орбитальным взаимодействием (схема Рассела — Саундерса), состояние n -электронного атома описывают с помощью полного углового орбитального момента L и полного спина S , которые определяют из соотношений

$$M_L = \sum_{i=1}^n (m_{l_i})_i,$$

$$M_S = \sum_{i=1}^n (m_s)_i$$

и

$$M_L = L, \quad L - 1, \quad L - 2, \dots, -L,$$

$$M_S = S, \quad S - 1, \quad S - 2, \dots, -S.$$

В приближении центрального поля энергия атома полностью определяется заданием электронной конфигурации, т.е. заданием значений квантовых чисел n и l для всех электронов. Каждой электронной конфигурации $n_1, l_1, n_2, l_2, n_3, l_3, \dots$ соответствуют $2(2l_1 + 1) \cdot 2(2l_2 + 1) \cdot 2(2l_3 + 1) \dots$ состояний с разными значениями квантовых чисел m_s, m_l . Однако из-за отклонений от центрально-симметричного поля (вследствие межэлектронных взаимодействий и из-за спин-орбитального взаимодействия каждого электрона) уровень $n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3, \dots$ расщепляется на подуровни, характеризующиеся различными значениями полного орбитального момента электронов L и полного спина S . Уровни энергии атома, соответствующие определенным значениям L и S , называются (спектральными) *термами*. Для обозначения термов используют буквы латинского алфавита S, P, D, F, G , и т.д. соответственно для $L = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$. В приближении *связи Рассела-Саундерса* ($L_1 - S$ -связь) квантовые числа l_1, l_2, l_3, \dots индивидуальных электронов складываются векторно, образуя результирующее квантовое число L всего атома. Замкнутые оболочки и субоболочки дают при таком сложении нуль и не дают вклада в L . Аналогично складываются и спины электронов, давая спин S всего атома. При этом замкнутые подоболочки снова дают нуль. Затем полученные квантовые числа L и S складываются, давая результирующее число J (*полный момент атома*). Последний принимает значения от $L + S$ до $|L - S|$. В случае $L > S$ возможны $2S + 1$ разных значений J , т.е. терм расщепляется на $2S + 1$ компонентов. Число $2S + 1$ называют *мультиплетностью терма* — синглета ($2S + 1 = 1$), дублета ($2S + 1 = 2$), триплета ($2S + 1 = 3$) и т.д. Полное обозначение терма $^{2S+1}L_j$. Связь Рассела—Саундерса выдерживается в большинстве химических процессов. И лишь в очень сильных внешних полях (например, при интенсивностях магнитных полей, приближающихся к 100 кЭ) наступает нарушение $L_1 - S$ -связи, так что суммирование магнитных и орбитальных моментов электронов происходит по другим правилам.

Особые и общие характеристики $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -электронов непосредственно объясняются тем, что, несмотря на все их различия в $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -состояниях, они являются *первыми* (и это их объединяет) носителями новой симметрии распределения электронной плотности в атоме. Электроны $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -орбиталей имеют меньшие радиусы пространственного распределения зарядовой плотности и большие энергии связи с ядром, т. е. большие потенциалы ионизации, чем электроны соответствующих ns -, np -, nd - и nf -орбиталей с большими квантовыми числами; этими свойствами электронные конфигурации обладают в тех случаях, когда впервые появляется n , при котором данное l уже возможно.

В целом особенности химии $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -элементов объединены и нашли отражение в *концепции кайносимметрии*. Первым обобщил эти особенности С. А. Щукарев [36–39], он же ввел и термин «кайносимметрия» (греч. кайнос — новый) для описания состояний $1s$, $2p$, $3d$ и $4f$, возникающих в атомах при первом появлении соответствующих симметрий пространственного распределения электронного заряда.

Нет ничего неожиданного в том, что именно симметрия, а не иная характеристика, описывающая поведение электрона в атомах и молекулах, лежит в основе фундаментальных особенностей химической природы обсуждаемых элементов и что именно симметрия по-новому освещает первостепенное значение учения о Периодическом законе и системе элементов.

Симметрия является фундаментальным свойством структуры материальной системы на любом уровне организации материи. Теория относительности и квантовая механика, установление связей между симметрией пространства–времени и законами сохранения, открытие античастиц и установление тем самым симметрии зарядового сопряжения, несохранение четности при слабых взаимодействиях, инвариантность важнейших уравнений физики относительно пространственных, временных и зарядовых преобразований, электронное строение молекул и их стереохимия, природа кристаллов, достижения молекулярной биологии и генетики — все это указывает на то, что симметрия, действительно, является фундаментальным свойством, присущим любой материальной системе.

Симметрия представляет собой совершенно особую разновидность структурных закономерностей. Это проявляется, прежде всего, во всеобщности явления симметрии в структурах самых различ-

ных материальных систем, обладающих симметрией как фундаментальной чертой, часто определяющей все другие их особенности. По словам Ньюмена, «симметрия устанавливает удивительное родство между предметами, явлениями и теориями, внешне никак не связанными: земным магнетизмом, женской вуалью, поляризованным светом, естественным отбором, теорией групп, инвариантами и преобразованиями, рабочими привычками пчел в улье, строением пространства, рисунками ваз, квантовой физикой, скарабеем, лепестками цветов, интерференционной картиной рентгеновских лучей, делением клеток морских ежей, равновесными конфигурациями кристаллов, романскими соборами, снежинками, музыкой, теорией относительности...».

Симметрия отражает наиболее общие структурные закономерности материальных систем, и ее законы, воплотившиеся в теории групп, являются наиболее общими структурными законами. Особый характер симметрии как структурной закономерности подчеркивается еще и тем, что ее математическая интерпретация не связана с конкретной природой системы и поэтому допускает широкие абстракции.

В теории атома строгое использование симметрии начинается с доказательства инвариантности гамильтониана относительно преобразований симметрии, представляющих собой группу трехмерных вращений $O(3)$ и инверсию I .

Действительно, оператор полной энергии атома

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_{en} + \hat{H}_{ee}$$

(здесь оператор кинетической энергии системы N электронов $\hat{H}_e = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i$, оператор энергии системы N электронов в поле ядра $\hat{H}_{en} = -\sum_{i=1}^N \frac{z}{r_i}$, оператор энергии межэлектронного взаимодействия $\hat{H}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}}$) от указанных преобразований симметрии

не зависит, поскольку r_i есть инвариант по определению ($r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$), а неизменность r_{ij} при трехмерных вращениях и инверсии легко уяснить чисто «тригонометрически» как неизменность (при этих преобразованиях) расстояний $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ между концами соответствующих векторов. Именно поэтому операция симметрии математически определяется как операция, не изменяющая

гамильтониана системы. Это свойство инвариантности гамильтониана не распространяется на его собственные функции; соображения симметрии играют большую роль при определении вида этих функций и описании их преобразований.

Далее, в теории атома орбитальный момент количества движения описывается с помощью оператора, компоненты которого удовлетворяют перестановочным соотношениям:

$$\hat{L}_x = -i \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right),$$

$$\hat{L}_y = -i \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right),$$

$$\hat{L}_z = -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

В «бесспиновом» приближении задача заключается в том, чтобы выяснить, на какие неприводимые составляющие разлагается оператор орбитального момента количества движения, и затем построить канонический базис из соответствующих функций. Для определения оператора момента количества движения системы, состоящей из подсистем со своими операторами момента количества движения, используются прямые произведения соответствующих матриц, дающие (на основе теории групп) блочную матрицу, составленную из блоков (неприводимых представлений) размерностью $(2\ell + 1)$ каждый. Тогда и возникает система невырожденных $s(\ell = 0)$, трехкратновырожденных $p(\ell = 1)$, пятикратновырожденных $d(\ell = 2)$, семикратновырожденных $f(\ell = 3), \dots$ орбитальных состояний.

Но далее мы будем применять терминологию, связанную с теорией симметрии, лишь условно, вкладывая в термин «кайносимметрия» весьма простой смысл, а именно: первые орбитальные состояния электронов в атоме с заданным значением ℓ в одноэлектронном приближении.

Электроны орбиталей $1s$, $2p$, $3d$ и $4f$, впервые вносящие в атом новую симметрию распределения электронной плотности, логично называть кайносимметричными. Перечислим характеристики кайносимметричных $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -электронов в свободных атомах, общие для столь, казалось бы, различных по свойствам электронов и одновременно отличные от аналогичных (по симметрии про-

странственного распределения электронной плотности) состояний с более высокими квантовыми числами.

Во-первых, для кайносимметричных электронов равно нулю число узловых поверхностей, характеризующих распределение зарядовой плотности электрона в атоме как функцию расстояния от ядра. Этот результат давно известен в квантовой механике атома. Отсутствие узловых поверхностей означает отсутствие внутренних максимумов в радиальном распределении зарядовой плотности любого кайносимметричного электрона. В теории самосогласованного поля Хартри — Фока для атомов кайносимметричные электроны описываются самыми простыми волновыми функциями. Но самое главное заключается в том, что орбитальные радиусы кайносимметричных электронов *меньше* орбитальных радиусов всех остальных электронов с тем же самым значением главного квантового числа n .

Орбитальный радиус является важной характеристикой пространственного распределения электронной плотности той или иной атомной орбитали. Величину орбитального радиуса в теории электронного строения атома определяют как расстояние от центра атома (ядра) до главного максимума радиальной электронной плотности соответствующей атомной орбитали. Значения орбитальных радиусов внешних (валентных) электронов для основных состояний атомов и атомарных ионов большинства известных химических элементов были вычислены при решении уравнения Дирака, учитывающего релятивистские эффекты. Результаты этих вычислений позволили строго охарактеризовать радиальное распределение зарядовой плотности внешних электронов в терминах положения главного максимума электронной плотности для атомов почти всех элементов периодической системы. Эти результаты показали, что только в атомах элементов-кайносимметриков валентные электроны в кайносимметричных состояниях имеют *меньшие* орбитальные радиусы по сравнению с другими валентными электронами с тем же главным квантовым числом: $2p$ меньше $2s$; $3d$ меньше $3s$ и $3p$; $4f$ меньше $4s$, $4p$ и $4d$ (табл. 1, рис. 4); $1s$ -электроны имеют, естественно, наименьшие орбитальные радиусы — их просто не с чем сравнивать. В атомах остальных химических элементов последовательность орбитальных радиусов валентных электронов всегда соответствует последовательности увеличения орбитального квантового числа при сохранении главного квантового числа посто-

Таблица 1. Расстояния (Å) от центра атома до главного максимума радиальной электронной плотности внешних орбиталей нейтральных атомов в основном состоянии

N		2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}
		0,521	0,487	0,488
P		3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}
		0,803	0,916	0,919
As	(p-элементы)	4s	4p _{1/2}	4p _{3/2}
		0,826	0,982	1,001
Sb		5s	5p _{1/2}	5p _{3/2}
		0,969	1,140	1,193
Bi		6s	6p _{1/2}	6p _{3/2}
		0,963	1,130	1,295
Co		3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}
		0,355	0,342	0,344
Rh	(d-элементы)	4p _{3/2}	4d _{3/2}	4d _{5/2}
		0,496	0,584	0,589
Ir		5p _{3/2}	5d _{3/2}	5d _{5/2}
		0,536	0,655	0,676

янным ($ns < np < nd < nf$); это легко объясняется уменьшением числа внутренних максимумов электронной плотности и соответственным падением проникающей способности электронов с одним и тем же главным квантовым числом, т. е. теми двумя эффектами, которые сопутствуют возрастанию орбитального квантового числа.

Таким образом, отличительная особенность, общая для всех кайносимметричных электронов в валентном состоянии атомов (и не только нейтральных атомов, но и атомарных ионов), состоит в том, что эти электроны, описываемые «безузловыми» волновыми функциями* и обладающие только одним (главным) максимумом в радиальном распределении зарядовой плотности, занимают атомные орбитали *наименьшей протяженности* среди всех орбиталей данного главного квантового числа.

Во-вторых, кайносимметричные электроны обладают *наибольшими* значениями орбитальных потенциалов ионизации среди всех электронов данного орбитального квантового числа. Это особенно хорошо видно на примере *np*-элементов: орбитальный потенциал ионизации *2p*-кайносимметрика (B, C, N, O, F, Ne), т. е. энергия удаления из нейтрального атома кайносимметричного *2p*-

* Здесь не имеются в виду приходящиеся на центр атома узлы волновых функций *np*, *nd* и *nf*.

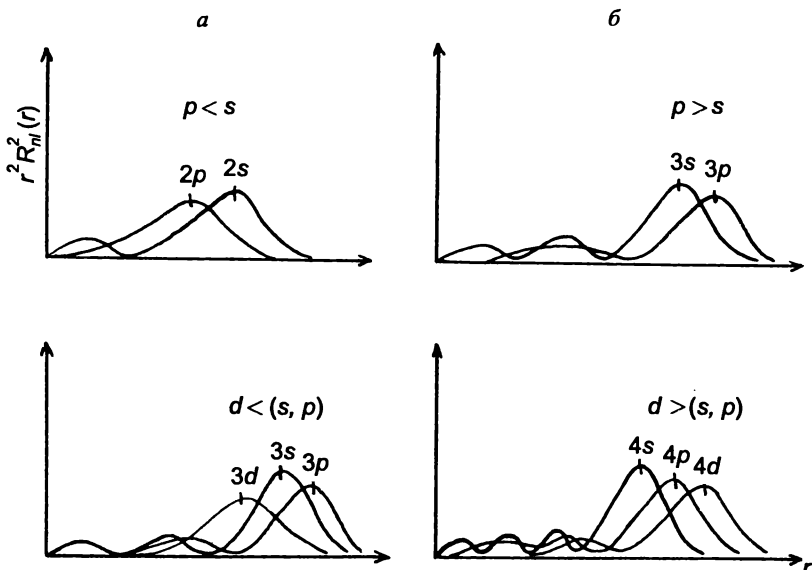


Рис. 4. Соотношение орбитальных радиусов внешних электронов с одним и тем же главным квантовым числом в атомах элементов-кайносимметриков (а) и атомах их последователей (б).

электрона, резко отличается от соответствующих значений энергии удаления $3p$ -, $4p$ -, $5p$ - и $6p$ -электрона из атомов элементов, следующих за кайносимметриком в той или иной главной подгруппе периодической системы. Орбитальный потенциал ионизации $2p$ -кайносимметрика в сравнении с орбитальными потенциалами остальных np -элементов данной группы очень высок. После резкого скачка значения орбитального потенциала ионизации при переходе от $2p$ -кайносимметрика к $3p$ -элементу дальнейшее его уменьшение замедляется, приводя тем самым к сравнительно узкому интервалу значений орбитальных потенциалов ионизации для всех остальных np -элементов одной и той же подгруппы. Аналогичная картина наблюдается в случае $1s$ -, $2s$ -, $3s$ -, $4s$ -, ... и $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -, ... элементов.

Причину резкого возрастания орбитальных потенциалов ионизации атомов в тех случаях, когда происходит удаление валентного кайносимметричного электрона $1s$, $2p$, $3d$ или $4f$, безусловно, следует видеть в том, что этим электронам в атомах не предшествуют электроны с той же пространственной симметрией. Отталкивательное действие, оказываемое на внешние электроны внут-

ренными, остовными, электронами с той же орбитальной симметрией, называется псевдопотенциалом. Понятие о псевдопотенциале было развито в 30-х годах в работах В. А. Фока, М. Г. Веселова, М. И. Петрашень и Г. Г. Геллмана. Метод псевдопотенциала значительно уменьшает математические трудности при вычислении характеристик многоэлектронных атомов и молекул. Вместо требования ортогональности волновых функций этот метод вводит особый член в уравнение Шредингера для валентных электронов — псевдопотенциал, действующий на каждый валентный электрон, и влияние остова при этом учитывается в той мере, в какой последний определяет точную форму псевдопотенциала. Для кайносимметричных электронов псевдопотенциал равен нулю, это и есть одно из самых важных по сути определений кайносимметрии, помогающее в простой форме понять причину аномально высоких орбитальных потенциалов ионизации кайносимметричных электронов в валентном слое атома.

Причина высоких значений орбитальных потенциалов ионизации кайносимметричных электронов становится понятной и при теоретическом вычислении одноэлектронных энергий атомных орбиталей методом самосогласованного поля Хартри — Фока. При решении вариационной задачи на собственные значения энергии валентных кайносимметричных электронов вклад в межэлектронное отталкивание за счет взаимодействия этих электронов с электронами с той же орбитальной симметрией, но с меньшими главными квантовыми числами равен нулю (поскольку таких электронов просто нет). Это обеспечивает низкие значения одноэлектронной энергии валентных кайносимметричных атомных орбиталей, т. е. высокую прочность связи кайносимметричных электронов валентного слоя с ядром (или остовом атома) в сравнении с любыми другими электронами (валентными электронами некайносимметричных атомов), энергетически дестабилизированными отталкивательным взаимодействием с предшествующими им внутренними электронами той же самой орбитальной симметрии. Феноменологически это означает, что весьма низкие $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -орбитальные энергии в соответствующих атомах и сильная сжатость этих валентно-атомных орбиталей (BAO) имеют главной причиной отсутствие в атомных остовах электронов с теми же значениями орбитальных квантовых чисел $l = 0, 1, 2$ или 3 , т. е. отсутствие в атомных остовах p -электронов с $n < 2$, d -электронов с $n < 3$, f -электронов с

$n < 4$; что же касается $1s$ -электронов, то они вообще не имеют предшественников.

В случае $2p$ -элементов специфика электроноядерных и межэлектронных взаимодействий в их атомах, содержащих в качестве невалентного остова всего лишь оболочку He ($1s^2$), определяет особо низкие орбитальные энергии не только для $2p$ -, но и для $2s$ -состояний.

Итак, в общих чертах ясны и причинно обоснованы особенные и общие в своей особенности пространственные и энергетические характеристики валентных кайносимметричных электронов, и важно лишь проследить, как все эти особенности проявляются в химии элементов кайносимметриков. Главное заключается в том, что аномально низкие энергии валентных $1s$ -, $2p$ -, $3d$ -, $4f$ -орбиталей (аномально высокие орбитальные потенциалы ионизации) вкупе с малой пространственной протяженностью этих ВАО являются решающей причиной пониженной валентности соответствующих атомов. В случае непереходных элементов (атомы с валентными ns -, np -электронами) явление кайносимметрии в химии элементов главных подгрупп находит рациональное объяснение в рамках концепции гипервалентных связей [12]. В частности, аномально низкие орбитальные энергии валентных $2p$ -электронов в атомах F и O препятствуют образованию гипервалентных связей $L_{(1)}-A(2p^2)-L_{(2)}$ за счет спаренных $2p^2$ -электронов даже с высокоэлектроотрицательными лигандами. Энергия трехцентрового четырехэлектронного взаимодействия за счет $2p^2$ -электронной пары атома F или O недостаточна для возникновения стабильной HV-связи такого атома с любыми лигандами из-за его высокой электроотрицательности, препятствующей необходимому (для эффективного HV-взаимодействия) перераспределению валентного электронного заряда центрального атома на лиганды. Необходимое для возникновения HV-связей перераспределение валентной электронной плотности на лиганды практически невозможно, если в роли центрального атома выступает F или O с их очень высокой электроотрицательностью. Поэтому вряд ли вообще возможно образование каких-либо гипервалентных связей в молекулярных системах фтора и кислорода, и, значит, весьма мало вероятно возникновение соединений фтора и кислорода, более высокоокисленных, чем их формально низковалентные структуры с ковалентными связями A-L. Обсуждаемые особенности химии фтора и кис-

лорода заключаются, видимо, в отсутствии гипервалентных структур и вследствие этого в резко сниженных значениях валентности их атомов.

Проявления кайносимметрии многообразны и, отнюдь, не исчерпываются специфичностью химии элементов-родоначальников соответствующих семейств, специфичностью, имеющей в основе ограниченные валентные возможности атомов этих элементов. Проблема кайносимметрии включает в себя многие аспекты принципа периодичности и может служить основой для обобщений и более глубокого понимания многочисленных и давно известных экспериментальных фактов, воспринимающихся до сих пор только как результат эксперимента — без четкой связи с порождающими его причинами.

Под кайносимметристами понимаются, естественно, химические элементы, атомы которых содержат валентные электроны в состояниях $1s$, $2p$, $3d$ или $4f$. К этим элементам относятся водород и гелий с валентными $1s$ -электронами, типические элементы от В до Ne с валентными $2p$ -электронами, переходные металлы первой вставной декады (Sc–Zn) с $3d$ -электронами в валентном слое и редкоземельные элементы, в атомах которых происходит заселение электронами состояния $4f$. К кайносимметристам непременно следует отнести и оставшихся два типических элемента — литий и бериллий. Хотя их атомы в свободном состоянии и не содержат $2p$ -электронов (основное состояние несвязанных атомов Li и Be описывается валентными электронными конфигурациями $2s^1$ и $2s^2$), образование многих соединений лития и всех без исключения соединений бериллия происходит с участием валентных $2p$ -орбиталей их атомов в возникающих химических связях. В отношении бериллия это утверждение тривиально, так как образование, по меньшей мере, двух связей в молекулярной структуре любого бериллиевого соединения невозможно без валентного возбуждения одного из двух спаренных $2s^2$ -электронов на вакантную $2p$ -орбиталь. Кроме того, атомы Li и Be вполне могут использовать свои вакантные $2p$ -орбитали для образования донорно-акцепторных связей, что и происходит во многих известных их соединениях. Последнее находит подтверждение в том, что в структурах таких соединений координационное число атома Li или Be больше единицы или двух соответственно, а это возможно лишь при участии в образовании химических связей с лигандами вакантных $2p$ -орбиталей этих атомов. Таким образом,

кайносимметриками оказываются все типические элементы от Li до Ne.

По причинам, во многом схожим с только что указанными, к кайносимметрикам надлежит причислять не только те редкоземельные элементы, атомы которых в основном состоянии содержат хотя бы один $4f$ -электрон, но и те металлы этого ряда, атомы которых характеризуются отсутствием электронов на $4f$ -орбиталях, т. е. все без исключения лантаноиды. Правда, лантаноиды — самый сложный случай. Дело в том, что до сих пор окончательно не решен вопрос об участии $4f$ -электронов атомов этих элементов в образовании связей с лигандами, но веские аргументы свидетельствуют в пользу сохранения $4f$ -электронов в псевдоатомном состоянии и их неспособности (по орбитальным энергиям и пространственным характеристикам) эффективно участвовать в связывании с разнообразными лигандами. В таком случае особенности химии редкоземельных элементов нельзя *прямо* связывать с особыми характеристиками кайносимметричных $4f$ -электронов, но можно объяснять опосредованным их влиянием, появление которых в атомах лантаноидов резко изменяет состояние их валентных $6s$ - и $5d$ -электронов в результате межэлектронных взаимодействий.

ТЕОРИЯ ПРИНЦИПА ПЕРИОДИЧНОСТИ

Теоретическая интерпретация Периодического закона изначально учитывает наличие двух «лагерей» химических элементов — непереходных элементов А (атомы с валентными s -, p -электронами) и переходных металлов М (атомы с валентными s -, d -, f -электронами). Единство главных принципов электроноядерной структуры соединений непереходных элементов (AL_k) и соединений переходных металлов (ML_k) определяет общность их физико-химических и химико-физических свойств и, как следствие, однотипные проявления Периодического закона как в химии непереходных элементов, так и в химии переходных металлов. Это, прежде всего, уже описанные в предыдущей главе особенности химии $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -элементов, являющихся родоначальниками своих (главных или дополнительных) подгрупп. Далее — схожесть свойств их последователей, например, $3p$ -, $4p$ -, $5p$ -, $6p$ -элементов, как антитеза $2p$ -кайносимметрии или тяжелых ($4d$, $5d$) переходных металлов как антитеза $3d$ -кайносимметрии и одновременное возрастание схожести свойств элементов главных или дополнительных подгрупп в периодах по мере увеличения номера периода.

К однотипным проявлениям Периодического закона в А- и М-химии, безусловно, относится и отчетливое деление элементов одной и той же разновидности в одном и том же периоде системы на «ранние» и «поздние». Например, деление p -элементов 2-го периода на ранние (Li, Be, B, C) и поздние (N, O, F, Ne), аналогичное деление d -элементов 4-го периода (Sc, Ti, V, Cr, Mn и Fe, Co, Ni, Cu, Zn) и $4f$ -элементов 7-го периода (Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm и Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr). Физической основой такого деления является достижение «срединной» валентной электронной конфигурации атома (p^3 , d^5 , f^7), в которой все имеющиеся орбитали соответствующего типа заняты неспаренными электронами и нет ни вакансий, ни электронных пар. В атомах ранних элементов валентная электронная структура наряду с неспаренными электронами содержит вакантные орбитали, а в атомах поздних элементов — орбитали, занятые электронными парами. Такое деление, отнюдь, не формально. Оно отражает важнейшие закономерности изменения свойств соответствующих элементов в периоде системы.

К этим основным закономерностям относятся следующие:

- пониженная валентность атомов поздних элементов по сравнению с валентностью атомов ранних элементов;
- пониженная кратность связей атомов поздних элементов с π -электронодонорными лигандами и вытекающие отсюда малая стабильность или отсутствие оксоионов и аналогичных систем в противоположность высокой стабильности оксоионов ранних элементов (например, TiO^{2+} , CrO_2^{2+} , UO_2^{2+});
- повышенная энергия связей атомов поздних элементов с π -электроноакцепторными лигандами и определяемая этим высокая стабильность комплексов с π -акцепторными лигандами (например, карбонилы) и π -комплексов (добензолхрома $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$, ферроцена $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ и др.);
- повышенная устойчивость низкозарядных гидратированных катионов поздних элементов в водных растворах (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{+} и др.) в противоположность нестабильности аналогичных катионов ранних элементов.

3.1. Электронное строение соединений переходных и непереходных элементов

Проявления принципа периодичности в химии непереходных элементов и в химии переходных металлов часто оказываются не только неодинаковыми, но и абсолютно разными. И главных причин две. Первая — это весьма значительные различия в электронном строении ML_k и AL_k . С позиций традиционной теории полной гибридизации, которая отражает одну из самых общих по характеру идей квантово-химической теории строения молекул, электронная структура комплексов ML_k и AL_k отвечает участию в химических связях с лигандами не только занятых электронами валентных орбиталей ns , $(n-1)d$ для атомов переходных металлов и ns , np для атомов непереходных элементов, но и виртуальных атомных орбиталей (np или nd соответственно), не занятых электронами в основном состоянии центрального атома. В частности, общепринятая в теории молекулярных орбиталей интерпретация электронной структуры октаэдрических молекул MoF_6 и SF_6 (и, естественно, объяснение всех присущих им свойств) исходит из следующего представления: в каждой молекуле возникают шесть делокализованных МО (a_{1g} , t_{1u} , e_g) σ -типа, образующихся при участии одной

s -, трех p - и двух d -валентных орбиталей центрального атома. Эти связывающие МО полностью заняты двенадцатью электронами, соответственные разрыхляющие МО вакантны. Электронную структуру обсуждаемых октаэдрических молекул можно приближенно рассматривать как содержащую шесть локализованных (двухцентровых) двухэлектронных σ -связей $M-F$ или $A-F$ (в пренебрежении π -эффектами), образующихся при участии валентных sp^3d^2 -орбиталей центрального атома M или A . Это равносильно утверждению, что σ -связи в таких молекулах образуются при непрерывном появлении электронов в валентном состоянии центрального атома на ранее вакантных орбиталях np (в комплексе переходного металла Mo) или nd (в комплексе непереходного элемента S).

Результаты расчетов электронной структуры комплексов переходных металлов ML_k полуэмпирическими и неэмпирическими методами ССП МО ЛКАО, а также данные исследований высокоэнергетических (рентгеновских эмиссионных, рентгенофотоэлектронных) спектров этих соединений систематически и согласованно указывают на большую электронную заселенность виртуальных np -орбиталей атомов M [40, 41]. Это означает, что принципы электронного строения комплексов переходных металлов (молекулярные орбитали, электронная структура химических связей $M-L$ и т. д.) отвечают представлениям теории полной гибридизации, т. е. эффективному участию всех (s , p , d) валентных орбиталей центральных атомов в связях с лигандами. Уместно напомнить, что в химии комплексов переходных металлов весьма распространено эмпирическое правило (18-электронной оболочки) Сиджвика. Оно указывает, что в этих комплексах в валентной оболочке центрального атома M значительно больше 12 электронов, отвечающих полной заселенности шести связывающих молекулярных орбиталей с участием одной ns - и пяти $(n-1)d$ -АО, и тем самым определенно свидетельствует об участии не только ns - и $(n-1)d$ -, но и np -орбиталей центрального атома M в этих комплексах в образовании связей с лигандами.

Напротив, аналогичная и дополнительная (по ЯМР- и оже-спектрам) информация для комплексов непереходных элементов AL_k не подтверждает и часто противоречит априорным представлениям о значительной электронной заселенности виртуальных nd -орбиталей атомов A (см. [3, 4] и библиографию в них). Это означает, что принципы электронного строения соединений непереходных

элементов (молекулярные орбитали, электронная структура химических связей А–L и т. д.) совсем не отвечают положениям теории полной гибридизации, т. е. эффективному участию всех (*s*, *p*, *d*) валентных орбиталей центральных атомов в связях с лигандами. Симптоматично, что в химии непереходных элементов нет правила, аналогичного правилу Сиджвика.

Теоретическое обоснование значительного вклада виртуальных *Mnp*-орбиталей в валентные МО комплексов переходных металлов и отсутствия значимого вклада *And*-орбиталей в валентные МО комплексов непереходных элементов дано Е. М. Шусторовичем [8] исходя из наиболее общих положений теории молекулярных орбиталей и теории возмущений. Непременным условием эффективного электронного взаимодействия валентных орбиталей центрального атома и лигандов является близость значений орбитальных энергий. (Это же позволяет понять, почему ковалентные связи, возникающие при взаимодействии неспаренных электронов, обычно гораздо прочнее донорно-акцепторных и дативных связей.) От этого, собственно, зависит степень смешения взаимодействующих валентных орбиталей центрального атома и лигандов: степень смешения χ_L и χ_A тем больше, чем ближе по значению энергии этих орбиталей. Последнее означает, что прочные связи А–L образуются лишь при близких значениях энергии взаимодействующих атомных орбиталей χ_A и χ_L , тогда как при сильном их различии связи с участием данных χ_A и χ_L весьма слабы или вообще не образуются. Во втором порядке теории возмущений энергия стабилизации связывающей молекулярной орбитали $\varphi = c_A\chi_A + c_L\chi_L$ составляет $\Delta E_{AL} = \beta_{AL}^2 / |\alpha_A - \alpha_L|$, где α_A и α_L — кулоновские интегралы, выражающие «самосогласованные» энергии орбиталей χ_A и χ_L (в тех приближениях теории МО, где используется эффективный одноэлектронный гамильтониан), β_{AL} — резонансный интеграл, выражающий энергию взаимодействия атомных орбиталей χ_A и χ_L и пропорциональный интегралу перекрывания S_{AL} .

В атомах переходных металлов *M* различия в энергиях валентных $(n - 1)d$ -, *ns*-, *np*-орбиталей сравнительно невелики (5–7 эВ) (рис. 5), и это объясняет участие всех валентных орбиталей (естественно, когда это необходимо), в том числе и вакантных *np*, в связях М–L и тем самым оправдывает использование представлений гибридизации валентных орбиталей центрального атома в теории электронного строения комплексов переходных металлов. Несмот-

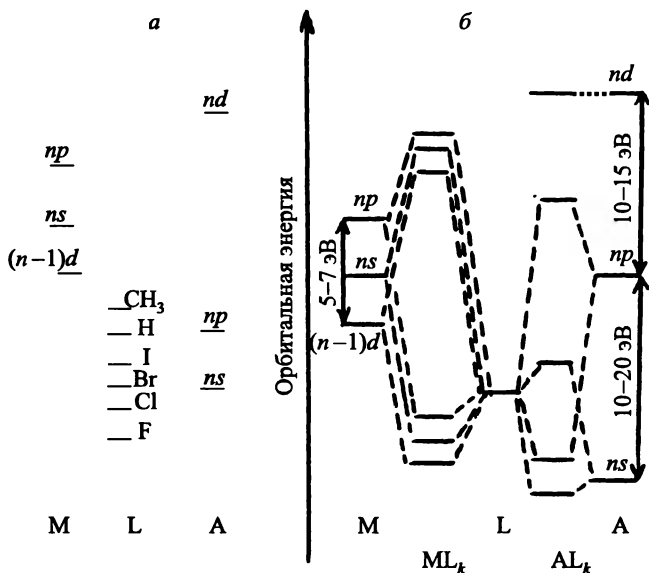


Рис. 5. Относительное энергетическое расположение валентных орбиталей атомов переходных металлов (M), непереходных элементов (A) и лигандов (L) (a) и типичные диаграммы взаимодействия валентных орбиталей M, A и L в комплексах переходных металлов (ML_k) и непереходных элементов (AL_k) (б).

ря на некоторые различия в результатах неэмпирических расчетов электронной структуры комплексов переходных металлов, а также в результатах рентгеноспектрального и рентгенофотоэлектронного исследований, общий тон выводов относительно значительного участия виртуальных np -орбиталей центрального атома M в связях с лигандами единообразен и не вызывает сомнений.

В атомах непереходных элементов IV–VIII групп энергии nd -орбиталей на 10–15 эВ выше, а энергии ns -орбиталей на 10–20 эВ ниже энергий np -орбиталей (см. рис. 5). Это обстоятельство указывает на неизбежную неравноценность вкладов ns -, np - и nd -орбиталей атома A в связи с лигандами. В типичных случаях энергии валентных орбиталей лигандов лежат несколько ниже энергий Anp -орбиталей (лиганды более электроотрицательны, чем центральный атом). Поэтому вакантные And -орбитали оказываются слишком высоколежащими по энергии (к тому же они весьма диффузны), чтобы заметно взаимодействовать с заполненными электронами валентными орбиталями лигандов. По этой же причине

далеко не всегда в связывание с лигандами могут вовлекаться занятые Ans^2 -орбитали: часто их энергия оказывается слишком низкой по сравнению с энергией валентных орбиталей лигандов. В целом большие энергии $ns - np$ - и $np - nd$ -разделения для атомов А определяют решающую роль Anp -орбиталей в электронной структуре комплексов AL_k и значительно менее существенные вклады Ans^2 - и особенно And -орбиталей в валентные МО. Характеристические свойства соединений непереходных элементов могут быть получены без участия nd -орбиталей центрального атома А, которые играют роль поляризационных поправок орбитального базиса. В целом общетеоретические представления практически не оставляют сомнений в отсутствии существенного вклада вакантных And -орбиталей в валентные МО в электронной структуре комплексов непереходных элементов; менее ясна роль занятых Ans^2 -орбиталей.

При обсуждении проблемы d -орбиталей (точнее, при априорном утверждении о большом вкладе d -АО в электронную структуру комплекса) часто ссылаются на критерий симметрии, подчеркивая, что для любой точечной группы симметрии комплекса AL_k среди And -орбиталей всегда найдутся такие, которые принадлежат к тем же неприводимым представлениям, что и валентные орбитали лигандов. Поэтому всегда в той или иной степени реально σ - или π -взаимодействие And -орбиталей с орбиталями лигандов. В последующем этот тезис был уточнен: d -АО вносят реальный вклад в электронную структуру комплексов тогда, когда они, будучи включенными в базис, образуют в соответствии со свойствами симметрии новые связывающие МО при взаимодействии с АО лигандов (например, e в ML_4 или t_{2g} и e_g в ML_6); в остальных случаях их следует считать поляризующими добавками. Но, во-первых, неэмпирические расчеты показывают, что d -АО участвуют в связях, отнюдь не всегда, когда это возможно по условиям симметрии. Во-вторых, результаты исследования влияния d -функций в различных вариантах расчета (учтены d -функции центрального атома, необходимые по соображениям симметрии; в базис центрального атома включены d -функции, не соответствующие критерию симметрии; учтен полный набор d -функций в сбалансированном базисе) показывают, что d -орбитали, требуемые по соображениям симметрии, важны не более, чем все остальные d -АО. Наконец, главное: d -АО совсем не являются необходимыми для построения заданного числа МО в электронной структуре комплекса AL_k той или иной сим-

метрии. Так, при наличии только одной ns - и трех np -орбиталей центрального атома можно построить шесть эквивалентных МО, соответствующих каноническим МО a_{1g} , t_{1u} , e_g октаэдрического комплекса или только из трех np -орбиталей центрального атома построить четыре эквивалентные МО, соответствующие каноническим МО a_1 , t_2 тетраэдрического комплекса [8]. В первом случае МО e_g будет несвязывающей (лигандной) орбиталью, во втором таковой будет МО a_1 .

Итак, наиболее общие представления квантово-химической теории электронного строения молекулярных систем согласуются с эффективным участием экстравалентных np -орбиталей атомов переходных металлов в образовании связей с лигандами в ML_k . Поэтому концепцию полной гибридизации можно рассматривать как адекватный подход в теории строения соединений переходных металлов. И те же самые представления исключают возможность эффективного участия экстравалентных nd -орбиталей атомов непереходных элементов в образовании связей с лигандами в AL_k и тем самым отвергают теорию полной гибридизации (и ее составляющую — концепцию d -орбиталей) как адекватный подход в теории строения соединений непереходных элементов.

Результаты неэмпирических расчетов приводят к преимущественному выводу, что nd -орбитали атомов непереходных элементов не в состоянии внести сколько-нибудь значительный вклад в образование связей с лигандами. Так что в высших соединениях непереходных элементов nd -орбитали центрального атома практически не участвуют в связывании с лигандами, и эти связи образуются в основном за счет валентных ns - и np -орбиталей центрального атома. Вклады ns -, np - и nd -орбиталей атомов непереходных элементов в связывание с лигандами чрезвычайно неравноценны, и общая картина такова, что в образовании химических связей решающую роль играют np -орбитали центрального атома, а роль ns - и особенно nd -орбиталей значительно менее существенна. Специфика электронной структуры соединений непереходных элементов, выражающаяся, главным образом, в валентной неактивности вакантных nd -орбиталей их атомов, имеет в основе особенности электронного строения атомов непереходных элементов, заключающиеся в резко повышенной энергии вакантных nd -АО по сравнению с энергиями занятых лигандных орбиталей. Эта специфика состоит в том, что химическая связь в них может быть осуществлена

без nd -орбиталей центрального атома и, главным образом, за счет его валентных np -орбиталей, а гибридизация валентных орбиталей атома А здесь представляется вообще нереалистичной [8, 42]. Особо ненадежным представляется положение концепции d -орбиталей, требующее такого числа гибридных орбиталей центрального атома, которое соответствует числу двухцентровых связей, реализуемых в комплексе AL_k , а также априорное суждение о кратности связей А-Л.

В целом результаты теоретического и экспериментального изучения электронной структуры наиболее типичных соединений элементов главных подгрупп приводят к выводу о несостоятельности концепции гибридизации валентных орбиталей центрального атома (с непременным участием его виртуальных nd -орбиталей) как общей основы электронного строения таких комплексов. Для соединений непереходных элементов типичной является существенная неравноценность вкладов валентных ns -, np - и nd -орбиталей центрального атома в его взаимодействия с лигандами: решающую роль играют np -орбитали, роль ns -орбиталей во многих случаях существенно приглушена (за исключением, пожалуй, высших окисленных форм), а роль nd -орбиталей пренебрежимо мала. Характеристические свойства соединений непереходных элементов могут быть получены без участия nd -орбиталей центрального атома, которые выполняют функцию поляризационных добавок орбитально-го базиса; $sp^m d^n$ -гибридизация валентных орбиталей центрального атома представляется вообще нереалистичной. По отношению к «нормальным» соединениям, содержащим только двухэлектронные двухцентровые связи, многие соединения непереходных элементов являются электроноизбыточными, или, по-другому, орбитально-дефицитными с многоцентровыми гипервалентными связями.

3.2. Делокализованные и локализованные валентные электронные взаимодействия

При описании электронной структуры многоатомной молекулы методом МО можно основываться как на представлениях о делокализованных многоцентровых связях, так и на приближенных представлениях о локализованных электронных взаимодействиях. Для комплексов переходных металлов чаще всего необходим многоцентровой подход. Для комплексов непереходных элементов наряду с многоцентровым подходом часто используют идеи локализа-

ции, при этом в большинстве случаев электронные взаимодействия в многоатомных комплексах непереходных элементов можно свести к локализованным двух- и трехцентровым.

Электронную структуру комплексов непереходных элементов можно описывать в общем виде с помощью теории молекулярных орбиталей, используя делокализованные МО, но не содержащие nd -орбиталей центрального атома. Поскольку одновременно все связи между центральным атомом и лигандами в комплексах непереходных элементов AL_k (особенно при высокой степени окисления атома А) не могут быть обычными двухцентровыми двухэлектронными связями из-за неактивности nd -орбиталей центрального атома, они лучшим образом описываются в терминах локализованных орбиталей (использующих только валентные np - и ns -электроны центрального атома) взаимодействиями трех типов: CV, HV, OS.

Изложенные соображения позволяют в теории строения соединений непереходных элементов отказаться от концепции гибридизации валентных $sp^m d^n$ -орбиталей центрального атома с эффективным вовлечением его вакантных nd -орбиталей и использовать лишь теорию трехцентровых четырехэлектронных связей (и ее более сложные модификации для пяти- и шестикоординационных комплексов), которая отводит решающую роль np -валентным электронам центрального атома в его взаимодействиях с лигандами в высших (орбитально-дефицитных) комплексах. Идея орбитально-дефицитных молекул с трехцентровыми четырехэлектронными гипервалентными связями представляется более обоснованной по сравнению с традиционной идеей о двухцентровых ковалентных связях центрального атома с лигандами; она отвечает экспериментально определенным и теоретически рассчитанным характеристикам электронной структуры этих молекул.

Все вышесказанное оправдывает использование концепции гипервалентных связей в теоретической неорганической химии применительно к высшим соединениям непереходных элементов, по которой степень окисления, или формальная валентность, превышает число неспаренных валентных np -электронов в основном (невозбужденном) состоянии изолированного центрального атома. Общий вывод — в пользу концепции гипервалентных связей, поэтому лишь на ее основе целесообразно описывать принципы и особенности электронного строения комплексов непереходных элементов (причем возможно использование как делокализованных канониче-

ских МО, так и локализованных эквивалентных МО, отражающих двух- и трехцентровые связи), а также интерпретировать принцип периодичности в химии элементов главных подгрупп.

Концепция гипервалентных связей позволяет надежно и без натяжек интерпретировать очень важный для всей химии главных подгрупп факт: непереходные элементы V–VIII групп периодической системы на своих высших ступенях окисления образуют устойчивые соединения *только* с сильно электроотрицательными лигандами. Это прямо следует из того, что высшие соединения непереходных элементов V–VIII групп должны быть структурами с гипервалентными связями, образованными при участии валентной ns^2 -электронной пары центрального атома. ns^2 -Орбиталь имеет весьма низкую энергию, поэтому гипервалентные связи с ее участием могут быть достаточно прочными (а без этого высшее соединение не может быть стабильным) только при условии очень низкой энергии валентных орбиталей лигандов, т. е. при условии особо высокой электроотрицательности лигандов. Именно поэтому, например, существуют SF_6 , SO_3 , SO_2Cl_2 и нестабильны хлорид, бромид, иодид формально шестивалентной серы, а также не существует соединений серы на высоких ступенях окисления с водородом, металлами, углеродом, азотом и многими другими химическими элементами.

Сказанное выше, во-первых, объясняет различия в электронном строении соединений непереходных элементов и соединений переходных металлов: в электронной структуре последних и пространственный, и энергетический факторы благоприятствуют эффективному вовлечению в делокализованные МО всех типов валентных орбиталей атома M (ns , $(n-1)d$, np) в соответствии с симметрией комплексов ML_k , в то время как в электронной структуре соединений AL_k возможно вовлечение в делокализованные МО лишь валентных ns - и np -орбиталей атомов A. Во-вторых, подводит к той новой точке зрения, что химия переходных металлов — это химия структур, построенных в основном за счет валентных $(n-1)d$ -орбиталей (с участием, но без решающей роли np -АО) центрального атома, тогда как химия непереходных элементов включает в себя, главным образом, соединения, образованные за счет валентных np -орбиталей (вообще без nd -АО) центрального атома. В-третьих, позволяет для теоретической интерпретации принципа периодичности

широко использовать концепцию ковалентных и гипервалентных взаимодействий в теории канонических делокализованных МО.

С позиций этой концепции значительные различия в электронном строении ML_k и AL_k позволяют обособить мир соединений переходных металлов почти исключительно с ковалентными структурами от мира соединений непереходных элементов как с ковалентными, так и (частью) с гипервалентными структурами. При этом химию непереходных элементов можно с некоторой условностью разделить на две части. Первую составляют соединения с самыми разнообразными лигандами и сравнительно невысокими степенями окисления центральных атомов: подавляющее большинство соединений элементов I–IV групп, низковалентные соединения V–VII групп (их число резко уменьшается при переходе от элементов V группы к элементам VI и тем более VII групп). Речь идет о соединениях с ковалентными структурами. В этом отношении инертные газы, действительно, инертны и практически не вступают в химические взаимодействия. Для них почти полностью «закрыта» эта часть химии — химия бромидов, иодидов, сульфидов, селенидов, теллуридов, нитридов, фосфидов, карбидов, силицидов, боридов, гидридов и многих других неорганических соединений, типичных для остальных низковалентных непереходных элементов. Другую часть составляют, главным образом, высшие соединения непереходных элементов V–VII групп и все соединения инертных газов (VIII группа); здесь лигандами являются атомы фтора, кислорода, реже — хлора, серы, азота и некоторые другие частицы (скажем, OH-группы). Это соединения с гипервалентными структурами.

Если представить прямоугольную матрицу периодической системы только непереходных элементов и одновременно использовать концепцию гипервалентных связей как парадигму теории химического строения соединений непереходных элементов, то химия этих элементов приобретает образ двух воображаемых конусов: один, символизирующий ковалентные структуры, сужается при движении в системе слева направо (от щелочных и щелочноземельных металлов к халькогенам и галогенам) и не достигает группы инертных газов; другой, символизирующий гипервалентные структуры, сужается в обратном направлении (охватывает все соединения инертных газов, большую часть химии галогенов и халькогенов — все их соединения кроме одновалентных и двухвалентных соответственно, значительную часть химии элементов

подгруппы фосфора и не достигает щелочных и щелочноземельных металлов). Такой переход ковалентных соединений в гипервалентные представляет собой ведущий мотив в соотношении свойств непереходных элементов в периодической системе и тем самым отражает доминирующее проявление принципа периодичности в химии непереходных элементов.

3.3. Правило четности и границы его применимости

Прямым следствием значительных различий в электронном строении AL_k и ML_k являются выполнение правила четности в химии непереходных элементов и отсутствие аналогичного правила в химии переходных металлов.

Менделеевское правило четности является одной из важных закономерностей в химии непереходных элементов, лежащей в русле Периодического закона. Это правило относительно большей энергетической стабильности тех форм соединений элемента главной подгруппы (эти формы иногда оказываются единственно существующими), в которых центральный атом имеет степень окисления той же четности, что и четность номера соответствующей группы в периодической системе. Использование правила четности является действенным и простым приемом для качественной оценки относительной устойчивости и реакционной способности различных окисленных форм непереходного элемента. Показательной иллюстрацией действенности правила четности служит система фторидов непереходных элементов V–VIII групп:

V группа	PF	PF ₂	PF ₃	(PF₄)	PF ₅			
VI группа	SF	SF ₂	(SF₃)	SF ₄	(SF ₅)	SF ₆		
VII группа	ClF	(ClF₂)	ClF ₃	(ClF₄)	ClF ₅	(ClF ₆)	ClF ₇	
VIII группа	(XeF)	XeF ₂	(XeF ₃)	XeF ₄	(XeF ₅)	XeF ₆	(XeF ₇)	XeF ₈

Здесь в скобках приведены малоустойчивые или несуществующие фториды. Хорошо видно, что правило четности не охватывает всей системы фторидов и выполняется в ней лишь правее черты. Традиционная интерпретация правила четности, основанная на концепции *d*-орбиталей, была в определенной мере противоречивой и не объясняла этого важного момента.

В [1, 2] правило четности впервые объяснено в рамках концепции гипервалентных связей. При этом показано, что на основе представлений о гипервалентных связях правило четности находит более последовательное и непротиворечивое объяснение; далее становится возможным уточнение этого правила. Действительно, в соответствии с концепцией гипервалентных связей можно предвидеть, что оно не должно охватывать все существующие соединения непереходного элемента, т. е. все его возможные степени окисления, но должно выполняться только с некоторой определенной степени окисления центрального атома, а именно — с момента возникновения первых гипервалентных связей. До тех пор пока на валентных *np*-орбиталях центрального атома имеются неспаренные электроны, образуется непрерывный ряд достаточно устойчивых фторидов с молекулярными структурами, содержащими только ковалентные связи. Как только в этих связях оказываются занятыми все неспаренные *np*-электроны, исчезает возможность дальнейшего образования фторидов только с ковалентными связями А-Ф. В этот момент степень окисления центрального атома по четности соответствует четности номера его группы в периодической системе (это очевидно, так как число неспаренных валентных *np*-электронов в основном состоянии атома четное для непереходного элемента четной группы и нечетное — для нечетной). Дальнейшее увеличение степени окисления центрального атома (и его координационного числа) сверх этой характеристичной, регламентированной числом неспаренных электронов на валентных *np*-орбиталях центрального атома величины становится невозможным за счет ковалентных связей А-Ф и поэтому происходит за счет образования гипервалентных связей $F_{(1)}-A-F_{(2)}$. Эти связи с присущей им трехцентровой природой возникают только при одновременном присоединении к центральному атому *сразу двух* новых одновалентных лигандов, т. е. степень окисления центрального атома возрастает сразу на две единицы, что и определяет правило четности.

Итак, «скачки» в изменении степени окисления центрального атома в ряду его устойчивых соединений начинаются лишь с момента возникновения гиперструктур; эта граница в вышеприведенной системе фторидов элементов главных подгрупп проходит через XeF , ClF_2 , SF_3 , PF_4 . Естественно, чем раньше (т. е. на меньшей ступени окисления центрального атома) появляются гиперструктуры, тем в большей мере правило четности охватывает со-

единения непериодических элементов данной группы периодической системы. Это происходит при уменьшении числа неспаренных np -электронов, иначе говоря, при увеличении суммарного числа валентных электронов в атомах непериодических элементов, по мере возрастания номера группы в периодической системе. Соединения инертных газов, в которых ковалентные связи отсутствуют и гиперструктуры появляются на самых первых ступенях окисления, представляют собой пример соединений, полностью следующих правилу четности.

3.4. Вторичная периодичность. Новая теория

Вторая главная причина различных проявлений принципа периодичности в А- и М-химии заключается в том, что в каждой дополнительной подгруппе валентная электронная структура атомов М совершенно однотипна:

$$\begin{aligned} &4s^23d^n, \\ &5s^24d^n, \\ &6s^25d^n, \\ &7s^26d^n \quad (n = 1 - 10), \end{aligned}$$

в то время как в каждой главной подгруппе валентная электронная структура атомов А существенно меняется в зависимости от номера периода:

$$\begin{aligned} \text{2-й:} & \quad 2s^22p^n, \\ \text{3-й:} & \quad 3s^23p^n, \\ \text{4-й:} & \quad 3d^{10}4s^24p^n, \\ \text{5-й:} & \quad 4d^{10}5s^25p^n, \\ \text{6-й:} & \quad 4f^{14}5d^{10}6s^26p^n \quad (n = 1 - 6). \end{aligned}$$

Поэтому в дополнительной подгруппе закономерности изменения свойств элементов хотя и носят нелинейный характер, но определяются в основном лишь особенностями родоначальника ($3d$ -кайносимметрия) и большой схожестью свойств всех его последователей. В главной же подгруппе закономерности изменения свойств элементов отчетливо немонотонны: имеет место *отсутствующая* в химии переходных металлов вторичная периодичность.

Вторичная периодичность является важнейшей закономерностью изменения свойств элементов в пределах каждой главной подгруппы: она отражает особый, немонотонный характер изменения физико-химических свойств непереходных элементов и их соединений в зависимости от положения элементов в главной подгруппе, т. е. от их принадлежности к тому или иному периоду системы.

Основопологающим фактором, определяющим немонотонный, вторично-периодический, характер изменения свойств элементов в главных подгруппах (и одновременно вторично-периодическую индивидуальность непереходного элемента), являются эффекты взаимодействий валентных электронов со сложным остовом многоэлектронного атома [34]. Вторичная периодичность представляет собой проявление особенностей химии непереходных элементов четных (2-го, 4-го, 6-го) периодов системы, а эти особенности, в свою очередь, являются отражением особых свойств валентной электронной структуры атомов непереходных элементов именно четных периодов. Поясним это на основе ранее приведенных электронных конфигураций свободных невозбужденных атомов непереходных элементов.

Особыми свойствами валентной электронной структуры обладают атомы непереходных элементов:

- 2-го периода: главные валентные электроны этих атомов — $2p$ -электроны — не имеют одинаковых (по значению орбитального квантового числа l) предшественников в невалентных оболочках атомов, характеризуются нулевым псевдопотенциалом, поэтому обладают резкой сжатостью в пространственном распределении зарядовых облаков и имеют аномально высокие значения орбитальных потенциалов ионизации;

- 4-го периода: в атомах этих элементов появляется внутренний $3d^{10}$ -электронный слой, отсутствующий в атомах непереходных элементов предшествующих периодов;

- 6-го периода: в атомах этих элементов появляется внутренний $4f^{14}$ -электронный слой, отсутствующий в атомах непереходных элементов предшествующих периодов.

Вторичная периодичность проявляется уже на вертикальных орбитальных потенциалах ионизации валентных ns - и np -электронов и на формируемых ими первых адиабатических ионизационных потенциалах свободных невозбужденных атомов элементов той или иной главной подгруппы. Конкретный вид этих зави-

симостей для любой главной подгруппы всегда указывает на повышенные значения этих потенциалов для атомов элементов 2-го (особенно), 4-го и 6-го периодов системы по сравнению со значениями, ожидаемыми в предположении плавного снижения потенциалов при движении в подгруппе сверху вниз, т.е. при последовательном увеличении главных квантовых чисел валентных ns - и np -электронов и соответствующем повышении их орбитальных энергий.

Итак, вторичная периодичность, будучи в целом отражением особенностей свойств непреходных элементов четных периодов системы, особенностей, вытекающих из электронных характеристик их атомов, исходит, главным образом, из соотношения энергетических характеристик валентных ns - и np -электронов. В этом состоит основа интерпретации вторичной периодичности в теории электронного строения молекул.

Особые свойства непреходных элементов 2-го периода, пониженные валентности их атомов, обусловленные повышенными значениями орбитальных потенциалов ионизации валентных $2s$ - и $2p$ -электронов для свободных атомов этих элементов, уже были рассмотрены ранее (явление кайносимметрии).

Особые свойства непреходных элементов 4-го периода, пониженная валентность их атомов также обусловлены повышенными значениями орбитальных потенциалов ионизации валентных $4s$ - и $4p$ -электронов для свободных атомов этих элементов. Причина возрастания значений орбитальных потенциалов ионизации валентных $4s$ - и $4p$ -электронов в атомах непреходных элементов 4-го периода по сравнению с соответствующими значениями валентных $3s$ - и $3p$ -электронов в атомах непреходных элементов 3-го периода, точнее, по сравнению с ожидаемыми значениями, заключается, естественно, в принципиальном отличии электронной структуры атомов непреходных элементов 4-го периода от электронной структуры атомов элементов предшествующего (3-го) периода. Это отличие состоит в появлении в атомах элементов 4-го периода (сверх замкнутой электронной оболочки атома соответствующего инертного газа) внутреннего $3d^{10}$ -электронного слоя, который двойным образом формирует энергетические и пространственные характеристики валентных $4s$ - и $4p$ -электронов. С одной стороны, присутствие этого слоя увеличивает межэлектронное отталкивание и тем самым повышает орбитальные энергии валентных $4s$ - и $4p$ -электронов. Но

этот слой имеет низкую орбитальную энергию и глубоко расположен в электронных оболочках атомов непереходных элементов 4-го периода, поэтому его дестабилизирующее воздействие на валентные $4s$ - и $4p$ -электроны этих атомов относительно невелико. Другим, притом противоположно действующим фактором, более чем компенсирующим дестабилизирующее воздействие межэлектронного отталкивания с участием $3d^{10}$ -электронов, является относительное возрастание (на 10 единиц) положительного заряда ядер атомов непереходных элементов 4-го периода, без чего немислимо появление $3d^{10}$ -электронного слоя в этих атомах. Данный, второй, фактор является решающим в понижении орбитальных энергий валентных $4s$ - и $4p$ -электронов в атомах непереходных элементов 4-го периода. Его решающая роль объясняется тем, что $4s$ - (особенно) и $4p$ -электроны являются глубоко проникающими, и существенная доля их зарядовой плотности сосредоточена в атоме в близких к ядру областях пространства, перед $3d^{10}$ -слоем, что и позволяет $4s$ - и $4p$ -электронам особенно сильно воспринимать стабилизирующее действие относительного возрастания (на 10 единиц) заряда атомного ядра при появлении в атоме $3d^{10}$ -электронного слоя. Оценки показывают [43], что из 10 дополнительных единиц положительного заряда ядра $3d^{10}$ -электроны экранируют всего 2,5 единицы для $4s$ -электронов и пять единиц для $4p$ -электронов, т. е. $3d^{10}$ -электронный слой весьма «прозрачен» для нарастающего (на 10 единиц) положительного заряда ядра, что создает повышенный заряд остова для валентных электронов атомов непереходных элементов 4-го периода.

Таким образом, воздействие слоя $3d^{10}$ -электронов на энергетическое состояние валентных $4s$ - и $4p$ -электронов в атомах непереходных элементов 4-го периода приводит в целом к повышенной энергетической стабильности электронов на валентных $4s$ - и $4p$ -орбиталях в этих атомах и к повышенным значениям их ионизационных потенциалов. Стабилизирующий эффект $3d^{10}$ -слоя в значительно большей мере сказывается на энергетических характеристиках $4s$ -, а не $4p$ -валентных электронов. Объясняется это тем, что проникающая способность $4s$ -электронов с тремя внутренними максимумами зарядовой плотности, первый из которых находится в непосредственной близости от ядра, существенно выше, чем у $4p$ -электронов с двумя такими максимумами при отсутствии зарядовой плотности в примыкающей к ядру области пространства. Имен-

но поэтому особо высокими значениями орбитальных потенциалов ионизации характеризуются валентные $4s$ -, а не $4p$ -электроны, так же как и в парном сочетании валентных $2s$ - и $2p$ -электронов.

Соединения так называемых тяжелых непереходных элементов 6-го периода, замыкающих главные подгруппы, значительно отличаются по свойствам от соответствующих соединений непереходных элементов предшествующих периодов. Сильнее всего эти отличия выражены на высших ступенях окисления, и самая важная из особенностей химического поведения Tl, Pb, Bi, Po и At состоит в пониженной устойчивости их высших окисленных форм в сравнении с соответствующими соединениями непереходных элементов 3-го, 4-го и 5-го периодов. Часто высшая окисленная форма тяжелого непереходного элемента вообще отсутствует.

В основе особенностей непереходных элементов 6-го периода лежит, в сущности, то же самое явление, которое объясняет особенности химического поведения непереходных элементов 4-го периода. Особые свойства тяжелых непереходных элементов, пониженные валентности их атомов определяются повышенными значениями орбитальных потенциалов ионизации валентных $6s$ - и $6p$ -электронов для свободных атомов этих элементов. Причину повышения орбитальных ионизационных потенциалов для атомов Tl, Pb, Bi, Po и At и связанных с этим общих особенностей химии тяжелых непереходных элементов следует видеть, разумеется, в принципиальном отличии электронной структуры указанных атомов от атомов-предшественников в соответствующих подгруппах (In, Sn, Sb, Te, I). В атомах Tl, Pb, Bi, Po и At появляется внутренний 14-электронный слой $4f^{14}$ (сверх замкнутой электронной оболочки атома соответствующего инертного газа), которого нет в атомах In, Sn, Sb, Te, I.

Как и в случае $3d^{10}$ -слоя, внутренний слой $4f^{14}$ -электронов двояким образом формирует энергетические и пространственные характеристики валентных $6s$ - и $6p$ -электронов атомов непереходных элементов 6-го периода. Присутствие этого слоя увеличивает межэлектронное отталкивание и тем самым повышает орбитальные энергии $6s$ - и $6p$ -электронов. Но поскольку $4f^{14}$ -слой имеет очень низкую орбитальную энергию и глубоко расположен в электронных оболочках атомов Tl, Pb, Bi, Po и At, его дестабилизирующее воздействие на валентные $6s$ - и $6p$ -электроны оказывается сравнительно небольшим.

Другим и притом противоположно действующим фактором, более чем компенсирующим дестабилизирующее воздействие межэлектронного отталкивания с участием $4f^{14}$ -электронов, является относительное возрастание положительного заряда ядер атомов на 14 единиц, без чего немислимо появление $4f$ -слоя в атомах Tl, Pb, Bi, Po и At. По-прежнему, как и случае $3d^{10}$ -слоя, этот, второй, фактор оказывается решающим в понижении орбитальных энергий валентных $6s$ - и $6p$ -электронов в атомах тяжелых непереходных элементов. Его решающая роль объясняется тем, что $6s$ - (особенно) и $6p$ -электроны являются глубоко проникающими и существенная доля их зарядовой плотности сосредоточена в атоме в близких к ядру областях пространства, перед $4f^{14}$ -слоем, что и позволяет $6s$ - и $6p$ -электронам особенно сильно воспринимать стабилизирующее действие относительного возрастания (на 14 единиц) заряда атомного ядра при появлении в атоме $4f^{14}$ -электронного слоя. Простые вычисления показывают [43], что из 14 дополнительных единиц положительного заряда ядра $4f^{14}$ -электроны экранируют только 3,5 единицы для $6s$ -электронов и семь единиц для $6p$ -электронов; следствием такой высокой «прозрачности» $4f^{14}$ -электронного слоя для увеличивающегося (на 14 единиц) положительного заряда ядра является повышенный заряд остова для валентных электронов атомов непереходных элементов 6-го периода (см. Приложение 1).

Таким образом, как и в случае $3d^{10}$ -слоя, воздействие слоя $4f^{14}$ -электронов на энергетическое состояние валентных $6s$ - и $6p$ -электронов в атомах непереходных элементов 6-го периода приводит в целом к повышенной энергетической стабильности валентных электронов на $6s$ - и $6p$ -орбиталях в этих атомах и к повышенным значениям их ионизационных потенциалов, особенно для $6s$ -электронов.

Именно поэтому особенности химии непереходных элементов 6-го периода, отличия их химических свойств от свойств всех их предшественников в главных подгруппах, вообще говоря, имеющие место при всех возможных формальных валентностях, наиболее четко проявляются на высших, равных номеру группы, ступенях окисления и выражаются в сильно пониженной устойчивости высших окисленных форм тяжелых непереходных элементов по сравнению со всеми предшествующими (кроме кайносимметриков 2-го периода) элементами соответствующих главных подгрупп.

Феноменологическая причина сниженной устойчивости высших окисленных форм тяжелых непереходных элементов, как и в случае элементов 4-го периода, состоит в том, что их образование предполагает участие валентных $6s^2$ -электронов атомов Tl, Pb, Bi, Po и At, а именно эти электроны наиболее стабилизированы (их орбитальные энергии понижены) под воздействием факторов, отвечающих наличию в атомах этих элементов внутренних $4f^{14}$ -электронных слоев. Такое упрочнение связи валентных $6s^2$ -электронов с остовом в атомах Tl, Pb, Bi, Po и At выражено настолько сильно,* что носит название *эффекта инертной пары*. Именно эффектом инертной пары принято объяснять частое снижение максимально достижимой степени окисления тяжелых непереходных элементов на две единицы по сравнению с высшей формальной валентностью, равной номеру группы (Tl^I, Pb^{II}, Bi^{III}, Po^{IV}, At^V, Xe^{VI} вместо Tl^{III}, Pb^{IV}, Bi^V, Po^{VI}, At^{VII}, Xe^{VIII}). Подчеркнем, что пониженная валентность атомов, пониженная устойчивость высших соединений и другие родственные явления в химии непереходных элементов четных периодов (2-го — кайносимметрия, 4-го и 6-го — эффект инертной пары) наиболее четко выражены у поздних элементов — V, VI и особенно VII, VIII групп. И причина нарастания этих эффектов заключается в том, что преимущественная энергетическая стабилизация валентных $2s^2$ -, $4s^2$ -, $6s^2$ -электронных пар в атомах тем больше, чем больше заряд ядра атома.

Вторичная периодичность, будучи в химии этих элементов явлением всеобщим, затрагивающим в той или иной степени все возможные ступени окисления, проявляется, вообще говоря, в свой-

* Упрочнение связи $6s^2$ -электронов с остовом в атомах Tl, Pb, Bi, Po и At выражено намного сильнее, чем упрочнение связи $4s^2$ -электронов с остовом в атомах Ga, Ge, As, Se, Br. И причин тому, очевидно, две: во-первых, эндовклад в энергетические характеристики $6s^2$ -электронов за счет межэлектронного отталкивания с участием $4f^{14}$ -электронного слоя меньше эндовклада в случае межэлектронных взаимодействий $4s^2$ -электронов с $3d^{10}$ -электронным слоем (в первом случае главные квантовые числа отличаются на 2, что свидетельствует о большем пространственном разделении зарядовых плотностей $6s$ - и $4f$ -состояний, во втором случае — только на единицу); во-вторых, стабилизация $6s^2$ -электронов за счет относительного возрастания ядерного заряда на 14 единиц, естественно, выше стабилизации $4s^2$ -электронов за счет относительного увеличения заряда ядра на 10 единиц (то же самое, в принципе, относится и к большему упрочнению связи с остовом $6p$ - нежеле $4p$ -электронов).

ствах всех соединений элементов той или иной главной подгруппы. Но наиболее ярко она выражена в свойствах высших соединений непереходных элементов, включающих в себя центральный атом на максимальной, равной номеру группы в периодической системе, ступени окисления. Это обусловлено тем, что описанные ранее изменения в электронной структуре атомов, происходящие при увеличении порядкового номера элемента в главной подгруппе, наиболее сильно сказываются на состоянии валентных ns -электронов, являющихся наиболее проникающими. Поэтому из всех валентных электронов атома непереходного элемента немонотонное, вторично-периодическое, изменение характеристик (в частности, орбитальных энергий) с увеличением главного квантового числа наиболее сильно проявляется именно в случае валентных ns -электронов на фоне весьма умеренного, но также вторично-периодического изменения этих величин для валентных np -электронов. Участие же данных электронов в связях с лигандами приводит, как полагают, к образованию исключительно высших окисленных форм. Иначе говоря, поскольку высшие окисленные формы образуются при участии валентных ns -электронов центрального атома, характеристики которых в наибольшей степени подвержены вторично-периодическому изменению в пределах главной подгруппы, именно в свойствах высших соединений непереходных элементов вторичная периодичность проявляется в наиболее яркой форме. В случае высших соединений вторично-периодический характер изменения свойств выражается, как правило, в виде экстремальных зависимостей. Для других соединений непереходных элементов немонотонность в изменении свойств в подгруппе проявляется в общем, в значительно более затухавшей форме и иногда обнаруживается лишь по изменению значения (но не знака) градиента, т. е. по перегибам линии, описывающей изменение того или иного свойства в главной подгруппе.

Валентные $2s$ -, $4s$ -, $6s$ -электроны в атомах непереходных элементов четных периодов по указанным причинам относительно более стабилизированы, чем $3s$ - и $5s$ -электроны в атомах элементов нечетных периодов. Следовательно, феноменологически можно утверждать, что $2s$ -, $4s$ -, $6s$ -электроны испытывают наибольшие энергетические затруднения в образовании прочных связей центральных атомов с лигандами. Именно поэтому главным проявлением вторичной периодичности в свойствах непереходных эле-

ментов той или иной подгруппы оказывается относительно малая устойчивость высших соединений, образуемых элементами 2-го, 4-го и 6-го периодов.

Теоретическая интерпретация вторичной периодичности как отражения особенностей непереходных элементов четных периодов системы в целом и составляющих ее моментов в отдельности (кайносимметрия, особенности химии непереходных элементов 4-го периода, эффект инертной пары) разработана с использованием концепции гипервалентных связей [34]. Повышенные орбитальные энергии валентных $2s$ -, $2p$ -, $4s$ -, $4p$ -, $6s$ -, $6p$ -электронов в атомах непереходных элементов четных периодов системы определяют сравнительно небольшие энергии гипервалентных связей центрального атома с лигандами, т. е. трехцентровых четырехэлектронных связей $L_{(1)}-A-L_{(2)}$, образуемых за счет валентных электронных пар ns^2 или np^2 атома A . В свою очередь, это приводит к сравнительно небольшим усредненным энергиям всех (ковалентных и гипервалентных) связей в молекулах и, следовательно, к пониженной устойчивости (или просто к ее отсутствию) соответствующих соединений. Из-за преимущественной стабилизации валентной ns -орбитали центрального атома особенно слабыми оказываются гипервалентные связи $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ на основе ns^2 -электронной пары атома A . Именно поэтому наименее прочными, имеющими наименьшие усредненные энергии связей между центральным атомом и лигандами, оказываются высшие соединения обсуждаемых элементов, в которых предполагается участие валентной ns^2 -электронной пары центрального атома в связях с лигандами (см. Приложение 1).

Количественной мерой преимущественной стабилизации ns -орбитали атома A может служить разность энергий его валентных np - и ns -орбиталей ($\epsilon_{np} - \epsilon_{ns}$, так называемая энергия $(np - ns)$ -разделения). Чем больше стабилизирована ns -орбиталь атома A , тем, с одной стороны, больше эта энергетическая разность, а с другой — тем меньше усредненная энергия связей $A-L$ в молекулах высших соединений, в которых существуют гипервалентные связи $L_{(1)}-A(ns^2)-L_{(2)}$. Отсюда следует, что характеристики таких молекул, и в первую очередь суммарная энергия связей в них, зависят от значения энергии $(np - ns)$ -разделения валентных орбиталей центрального атома. И можно предвидеть, что с увеличением (уменьшением) энергии $(np - ns)$ -разделения в ато-

мах непереходных элементов будет уменьшаться (увеличиваться) усредненная энергия связей А–L в образуемых этими атомами однотипных молекулах. Иными словами, будет все более затрудняться участие валентных ns^2 -электронов центрального атома в гипервалентном связывании с лигандами в тех молекулах, в которых центральный атом характеризуется повышенным значением разности $\varepsilon_{np} - \varepsilon_{ns}$. Поскольку в пределах главной подгруппы энергия ($np - ns$)-разделения меняется (по причинам, подробно рассмотренным ранее) вторично-периодически, усредненная энергия связей А–L в молекулах (и вместе с ней прочность высших соединений и их реакционная способность) должны меняться в главной подгруппе вторично-периодически. Ниже приведены значения энергии (E_B) двухцентровых связей А–F для гексафторидов (AF_6) кислорода и халькогенов и характерные для их свободных атомов значения ε -энергии ($np - ns$)-разделения:

	OF ₆	SF ₆	SeF ₆	TeF ₆	PoF ₆
E_B , ккал/моль	Не существует	73	69	79	57
ε , эВ	14,9	9,8	10,4	8,8	12

Концепция гипервалентных связей рационально и непротиворечиво объясняет и менделеевское правило четности, и вторичную периодичность, которые в полной мере начинают проявляться лишь с появлением гипервалентных структур. В новой теории вторичной периодичности кайносимметрия как явление и как теория фигурирует и непосредственно (особенности валентных $2s, p$ -электронов), и опосредованно, объясняя особенности валентных $4s, p$ - и $6s, p$ -электронов появлением в атомах кайносимметричных субвалентных $3d^{10}$ - и $4f^{14}$ -электронных слоев, слабо экранирующих кулоновое поле ядра в сравнении с s^2 - и p^6 -слоями.

Итак, в проявлении принципа периодичности в М- и А-химии имеют место существенные различия. Вместе с тем при всех этих различиях принцип периодичности, безусловно, един. И в химии переходных металлов, и в химии непереходных элементов на фоне сходства химического образа элементов в пределах одной и той же подгруппы (главной или дополнительной) со всей отчетливостью проявляется сходство физико-химических свойств М или А элементов одного и того же периода. Все это составляет основу Т-образной интерпретации принципа периодичности и в М-, и в А-химии.

3.5. Периодическая система химических элементов как упорядоченное множество

Формулировка того или иного закона природы совершенна лишь тогда, когда она выражена в строгой математической форме, количественно описывающей и предсказывающей подвластные этому закону явления. Такими математическими формами часто являются алгебраические, дифференциальные, интегральные уравнения и системы уравнений, операторы, матрицы, тензоры и т. д. Но для Периодического закона (точнее, для принципа периодичности) ни одна из этих форм не подходит вследствие его всеобъемлющего характера. И поэтому сам Д. И. Менделеев предложил очень строгую, весьма лаконичную, элегантную и вместе с тем наиболее действенную и выразительную форму математического выражения принципа периодичности — *систему* химических элементов. Именно к идее о системе химических элементов как к единственному реальному средству строгого математического описания принципа периодичности он обратился сразу же после открытия Периодического закона.

Д. И. Менделеев предложил *систему* как основу глубокого по смыслу и строгого по форме математического отражения Периодического закона. Система — это строгая математическая категория, означающая *упорядоченное множество*. (Чтобы не утратить самый смысл менделеевской идеи, нельзя использовать термин «таблица», так как таблица есть лишь графическое изображение *системы* химических элементов на плоскости.) «Чем более всеобъемлюще некоторое определенное положение науки и чем оно более сложно, тем в более абстрактной форме принуждены мы изображать его главные общие черты, отбрасывая явные формы функциональных зависимостей и все бесчисленные их подробности» [39].

Периодическая система — суперматрица, которая в наиболее четкой форме отражает взаимосвязь всех химических элементов и воплощает идею о том, что химические элементы, являясь качественно отличными друг от друга индивидуальными субстанциями, в то же время представляют в совокупности упорядоченное множество, подчиненное внутренней взаимосвязи всех элементов.

В периодической системе как в упорядоченном множестве (в отличие от многочисленных неупорядоченных множеств) каждый элемент имеет свой строго определенный порядковый номер (эле-

менты нельзя менять местами), и этот номер является главной характеристикой элемента; смысл данного тезиса совершенно ясен: порядковый номер элемента равен заряду ядра атома и числу электронов в оболочке атома.

Структуру периодической системы химических элементов не следует считать совершенно неизменной от первого до последнего (из известных) элемента. Возможно, что параметры электронной структуры атомов сверхтяжелых элементов приведут к некоторой коррекции теоретических представлений, а именно: к существенному изменению классических представлений о менделеевских группах в областях химических элементов с большими атомными номерами (в конце 7-го периода, особенно в 8-м периоде и далее) вплоть до исчезновения, «смещения» этих групп. По-видимому, традиционные представления о периодичности в изменении свойств химических элементов, основанные на понятии группы и подгруппы в системе, охватывают только около 100 элементов и могут оказаться неадекватными в области сверхтяжелых элементов, атомы которых включают в себя очень много электронов. Традиционная периодичность, свойственная элементам первых пяти-шести периодов системы, может претерпеть в этой области сильные изменения и приобрести сложный характер. Не случайно уже в 6-м и 7-м периодах системы наблюдаются отклонения от эмпирического правила « $n + l$ ». Возможно, эти отклонения являются предвестниками более глубоких и серьезных изменений в характере зависимости структуры и свойств атомов при все большем возрастании числа электронов в них.

Физическая основа обсуждаемых явлений заключается в том, что при очень большом числе электронов в атоме заселяющиеся электронами (верхние) орбитали имеют близкие по значению энергии, последовательность которых подвержена влиянию тонких эффектов. И эта энергетическая последовательность верхних атомных орбиталей может подвергаться существенной перестройке под воздействием многих и разнообразных факторов, приводя тем самым к неконтролируемому многообразию электронных конфигураций и соответствующему вырождению традиционной периодичности, связанной с понятиями групп и подгрупп сходных по химической природе элементов. Интересно, что сам Д. И. Менделеев вскоре после открытия Периодического закона предвидел возможность исчезновения идеальных групп, объединяющих действительно близкие по

поведению химические элементы, что, безусловно, лишь обогащает принцип периодичности, делает его более сложным и многогранным.

3.6. Правило последовательного заполнения $(n+l)$ -групп

Важнейшим положением теории периодической системы химических элементов является интерпретация зависимости числа элементов в периоде от его номера, иными словами, концепция, определяющая длину и границы периодов.

Периоды в системе, начиная с 1-го, содержат 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32, (50), (50), ... элементов. Первым, кто попытался описать этот ряд чисто формально, был И. Ридберг. Анализируя структуру периодической системы, И. Ридберг ввел представление о диадах — группах парных периодов — и предложил ряд порядковых номеров элементов, завершающих периоды:

$$P = 2(1^2 + 1^2 + 2^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 + 4^2 + 4^2 + \dots).$$

Последовательность чисел в ряду Ридберга

$$2, 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32, \dots$$

несколько не соответствует реальности; так как 1-й период не повторяется; последовательность точно соответствует периодической системе элементов, если исключить первый член ряда. Истинный ряд может быть представлен предложенным Тюдесом выражением $2(n/2 + 1)^2$, если при вычислениях брать только целочисленную часть стоящего в квадратных скобках аргумента.

В классическом, традиционном, подходе число химических элементов в периоде системы обуславливается (для конца системы предсказывается) максимальным числом электронов, которые могут находиться в соответствующем слое электронной оболочки атома, т. е. которые описываются главным квантовым числом n , равным номеру слоя, а, стало быть, и номеру периода.

Квантовая механика атома позволяет на основе принципа исключения (запрета) Паули установить, какое максимальное число электронов заселяет всю совокупность разрешенных состояний с

различными орбитальными l , магнитными m и спиновыми s квантовыми числами при заданном главном квантовом числе n . Максимальное число таких электронов определяется выражением

$$l = n - 1,$$

$$\sum_{l=0} 2(2l + 1) = 2n^2,$$

где $2(2l + 1)$ — наибольшее число электронов, которые в соответствии с принципом Паули могут заселять в атоме все разрешенные состояния с заданным l . Это означает, что в каждом слое электронной оболочки атома (а каждый такой слой характеризуется строго определенным значением главного квантового числа n) должно размещаться максимально $2n^2$ электронов, и распределение электронов по замкнутым, т. е. полностью заполненным, слоям в электронной оболочке атома имеет вид

$$2, 8, 18, 32, 50, \dots$$

Действительно, это распределение точно соответствует выведенной еще в ранних работах Э. Шредингера последовательности одноэлектронных nl -состояний в водородоподобных атомах, в которых присутствует только один электрон, полностью отсутствует межэлектронное взаимодействие, энергия электрона определяется только главным квантовым числом n и не зависит от орбитального квантового числа l :

1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f 5g ...
2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14 18
$2e^-$	$8e^-$	$18e^-$	$32e^-$	$50e^-$

Теория самосогласованного поля Хартри—Фока для многоэлектронных атомов при строгом учете межэлектронных взаимодействий дает следующую последовательность одноэлектронных nl -состояний:

1s	2s 2p	3s 3p	4s 3d 4p	5s 4d 5p
2	2 6	2 6	2 10 6	2 10 6
$2e^-$	$8e^-$	$8e^-$	$18e^-$	$18e^-$

6s 4f 5d 6p	7s 5f 6d 7p	8s 5g 6f 7d 8p	9s 6g 7f 8d 9p ...
2 14 10 6	2 14 10 6	2 18 14 10 6	2 18 14 10 6
$32e^-$	$32e^-$	$50e^-$	$50e^-$

Это распределение электронов по полностью заполненным слоям в оболочке многоэлектронного атома

2, 8, 8, 18, 18, 32, 32, 50, 50

уже без малейшего отклонения соответствует числам элементов в периодах периодической системы. Это истинное распределение электронов в отличие от идеализированного (2, 8, 18, 32, 50, ...) отражает зависимость энергии электронов в многоэлектронном атоме не только от значений главного n , но уже и от значений орбитального квантового числа l — в многоэлектронном атоме с увеличением ядерного заряда и числа электронов (с увеличением порядкового номера химического элемента) возрастает роль углового момента и соответственно уменьшается относительная роль радиального пространственного распределения зарядовой плотности в определении энергии одноэлектронного nl -состояния. Математически это отвечает возрастающей роли угловой составляющей и относительному уменьшению роли радиальной составляющей (протяженность и число узлов) волновой функции, описывающей это одноэлектронное nl -состояние.

Каноническую структуру периодической системы хорошо передает известное эмпирическое правило Клечковского—Демкова [44—46].

Использование статистической модели Томаса—Ферми в 1960-х годах позволило сформулировать и на основе анализа оптических и рентгеновских термов многоэлектронных атомов обосновать общее правило, согласно которому заполнение электронами nl -состояний в нейтральных невозбужденных атомах с увеличением заряда ядра, числа электронов, порядкового номера химического элемента в периодической системе должно происходить последовательно $(n + l)$ -группами, т. е. с учетом возрастающего значения суммы главного n и орбитального l квантовых чисел. Под $(n + l)$ -группой подразумевают всю совокупность nl -состояний с одинаковым значением суммы главного и орбитального квантовых чисел.

Применительно к теории атомных орбиталей (АО) это правило означает, что энергетической предпочтительностью (меньшей энергией) обладают АО с минимальной возможной суммой главного n и орбитального l квантовых чисел. Согласно этому правилу, при соблюдении принципа минимума полной энергии нейтрального невоз-

бужденного атома порядок заполнения электронами его АО определяется минимизацией суммы $n + l$, а при одинаковых значениях этой суммы — минимизацией главного квантового числа n , т. е. в нейтральных невозбужденных атомах электроны в первую очередь заселяют атомные орбитали, характеризующиеся минимальным возможным значением суммы $n + l$, а при фиксированной сумме — в порядке увеличения главного квантового числа n , или, что то же самое, в порядке уменьшения орбитального квантового числа l .

Итак, очередность заполнения электронами $(n + l)$ -групп и составляющих эти группы nl -состояний с возрастанием порядкового номера элемента отвечает общему правилу, получившему название **правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп**: с увеличением заряда ядра атома, суммарного числа электронов в атоме, атомного номера элемента заполнение одноэлектронных состояний свободных невозбужденных нейтральных атомов происходит последовательно от групп с меньшим значением суммы $n + l$ главного и орбитального квантовых чисел к группам с большим значением этой суммы, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы — от nl -состояний с меньшим значением n и большим значением l к nl -состояниям с большим значением n и меньшим значением l . Заполнение каждой $(n + l)$ -группы завершается двумя s -электронами, после чего происходит переход к заполнению следующей $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, на единицу большим предыдущего.

Несколько переформулируем это правило: последовательное заполнение $(n + l)$ -групп в электронной оболочке нейтрального атома происходит в порядке возрастания суммы $n + l$ (для упрощения последующих операций обозначим ее символом K), причем при каждом заданном значении K заполнение происходит от больших l и меньших n к меньшим l и большим n , т. е. с учетом квантово-механического закона $l \leq (n - 1)$ для атомов, в последовательности

$$\left. \begin{aligned} l &= (K - 1)/2, (K - 3)/2, \dots, 0 \\ n &= (K + 1)/2, (K + 3)/2, \dots, K \end{aligned} \right\} \text{(при нечетных } K),$$

$$\left. \begin{aligned} l &= (K/2 - 1), (K/2 - 2), \dots, 0 \\ n &= (K/2 + 1), (K/2 + 2), \dots, K \end{aligned} \right\} \text{(при четных } K).$$

Максимальное число электронов в пределах $(n + l)$ -группы в зависимости от значения суммы $n + l$ вычисляются по уравнению

$$N_{\max}(n + l) = \frac{1}{2} \left[(n + l) + \sin^2 \frac{\pi}{2} (n + l) \right]^2,$$

полученному аналогично классической формуле $2n^2$ для n -группы. Поэтому число элементов с данным значением K составляет $(K + 1)^2/2$ при нечетных K и $K^2/2$ при четных K .

При теоретическом обосновании правила $n + l$ на основе статистической модели Томаса—Ферми были определены также:

1) суммарное число заполнения всех $(n + l)$ -групп для всех значений суммы $n + l$ от наименьшего (единицы) до некоторого положительного числа Y :

$$N_Y = \left[\frac{1}{6}(Y + 1)^3 + (Y + 1) \left(\frac{1}{2} \sin^2 \frac{\pi}{2} Y - \frac{1}{6} \right) \right];$$

2) границы интервала порядковых номеров Z химических элементов, в котором заполняются все nl -состояния с заданным значением суммы $n + l$:

$$\left\{ \frac{1}{6}(n + l)^3 + (n + l) \left[\frac{1}{2} \cos^2 \frac{\pi}{2} (n + l) - \frac{1}{6} \right] \right\} \leq Z \leq \left\{ \frac{1}{6}(n + l + 1)^3 + (n + l + 1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{\pi}{2} (n + l) - \frac{1}{6} \right] \right\};$$

3) максимальное значение порядкового номера элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого нет электронов с данным (или превышающим его) значением суммы $n + l$:

$${}^0Z_{n+l} = \left\{ \frac{1}{6}(n + l)^3 + (n + l) \left[\frac{1}{2} \cos^2 \frac{\pi}{2} (n + l) - \frac{1}{6} \right] \right\};$$

4) значение порядкового номера элемента, отвечающее началу заполнения $(n + l)$ -группы с заданным значением суммы $n + l$:

$$Z_{n+l} = {}^0Z_{n+l} + 1;$$

5) наименьшее значение порядкового номера элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого

заполнены все nl -состояния, принадлежащие $(n+l)$ -группам с данным и всеми меньшими его значениями суммы $n+l$:

$${}_{n+l}Z = \left\{ \frac{1}{6}(n+l+1)^3 + (n+l+1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{\pi}{2}(n+l) - \frac{1}{6} \right] \right\}.$$

Вычисленные по этим уравнениям значения ${}^0Z_{n+l}$, Z_{n+l} и ${}_{n+l}Z$ полностью совпадают с соответственными реальными параметрами периодической системы (табл. 2).

Таблица 2. Порядок заполнения $(n+l)$ -групп в периодической системе

$n+l$	${}^0Z_{n+l}$	Элемент	Z_{n+l}	Элемент	${}_{n+l}Z$	Элемент
1	0	—	1	H	2	He
2	2	He	3	Li	4	Be
3	4	Be	5	B	12	Mg
4	12	Mg	13	Al	20	Ca
5	20	Ca	21	Sc	38	Sr
6	38	Sr	39	Y	56	Ba
7	56	Ba	57	La	88	Ra
8	88	Ra	89	Ac	120	жа-Ra

В теории периодической системы представления о числе элементов в периоде, о длине и границах периодов неразрывно связаны с общими представлениями о закономерности, определяющей последовательность заполнения электронами nl -состояний с увеличением числа электронов в многоэлектронных атомах при возрастании порядкового номера элемента, и, следовательно, с представлениями об электронных конфигурациях свободных невозбужденных нейтральных атомов.

Для описания электронной конфигурации атомов на основе $(n+l)$ -последовательности введен конфигурационный индекс Υ_k , равный суммарному числу вакансий во всех nl -состояниях с данным значением суммы $n+l$:

$$\Upsilon_k = \left\{ \frac{1}{6}(n+l+1)^3 + (n+l+1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{\pi}{2}(n+l) - \frac{1}{6} \right] \right\} - Z$$

при условии

$$\leq \left\{ \frac{1}{6}(n+l+1)^3 + (n+l+1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{\pi}{2}(n+l) - \frac{1}{6} \right] \right\},$$

где Z — порядковый номер химического элемента в периодической системе, или суммарное число электронов в его нейтральном невозбужденном атоме.

При заполнении электронами nl -состояний с нечетным K происходит уменьшение Υ_k от $[(K+1)^2/2 - 1]$ до нуля с последующим восстановлением значения Υ_k до $[(K+1)^2/2 - 1]$. При заполнении же nl -состояний с четным K значение Υ_k уменьшается от $[K^2/2 - 1]$ до нуля, после чего с переходом к $K+1$ происходит скачкообразное возрастание Υ_k до $[(K+2)^2/2 - 1]$. Очевидно, что окончанию заполнения электронами nl -состояний с разными значениями суммы $n+l$ отвечают следующие порядковые номера Z химических элементов:

$n+l=K$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Z	2	4	12	20	38	56	88	120	170
$(\Upsilon_k)_{\max}$	1	1	7	7	17	17	31	31	49

Величина Υ_k одинакова для атомов элементов, являющихся электронными аналогами. Вместе с тем конфигурационный индекс имеет неодинаковые значения для атомов элементов разных подгрупп (главной и дополнительной) одной и той же менделеевской группы. С помощью конфигурационного индекса определяется тип электронной конфигурации конкретных атомов, например атомов лантана и актиния, с одной стороны, и атомов скандия, иттрия, лютеция — с другой. Различия в электронных конфигурациях указанных атомов обусловлены наличием или отсутствием на периферии их электронной оболочки пустых f -состояний, принадлежащих к начавшей заполняться $(n+l)$ -группе: они отсутствуют в атомах Sc, Y, Lu и присутствуют в атомах La, Ac.

Приведенные в табл. 3 данные свидетельствуют об отсутствии расхождений вычисленных параметров с реальными. Величина Υ_k инвариантна в пределах тех перераспределений электронов между валентными АО ns и $(n-1)d$, а также между $(n-1)d$ и $(n-2)f$, которые вызывают небольшие отклонения от электронных конфигураций, диктуемых правилом последовательного заполнения $(n+l)$ -групп.

Устанавливаемая правилом $n+l$ последовательность заполнения одноэлектронных nl -состояний в нейтральных многоэлектронных

Таблица 3. Расположение химических элементов в системе координат, отражающей взаимозависимость Z , $n + l$ и Υ_k

Υ_k	Элемент							Валентная электронная конфигурация атомов
31						La	Ac	$s^2 f^1$
30						Ce	Th	$s^2 f^2$
29						Pr	Pa	$s^2 f^3$
28						Nd	U	$s^2 f^4$
27						Pm	Np	$s^2 f^5$
26						Sm	Pu	$s^2 f^6$
25						Eu	Am	$s^2 f^7$
24						Gd	Cm	$s^2 f^8$
23						Tb	Bk	$s^2 f^9$
22						Dy	Cf	$s^2 f^{10}$
21						Ho	Es	$s^2 f^{11}$
20						Er	Fm	$s^2 f^{12}$
19						Tm	Md	$s^2 f^{13}$
18						Yb	No	$s^2 f^{14}$
17				Sc	Y	Lu	Lr	$s^2 d^1$
16				Ti	Zr	Hf	Rf	$s^2 d^2$
15				V	Nb	Ta	Db	$s^2 d^3$
14				Cr	Mo	W	Sg	$s^2 d^4$
13				Mn	Tc	Re	Bh	$s^2 d^5$
12				Fe	Ru	Os	Hs	$s^2 d^6$
11				Co	Rh	Ir	Mt	$s^2 d^7$
10				Ni	Pd	Pt	110	$s^2 d^8$
9				Cu	Ag	Au	111	$s^2 d^9$
8				Zn	Cd	Hg	112	$s^2 d^{10}$
7		B	Al	Ga	In	Tl	113	$s^2 p^1$
6		C	Si	Ge	Sn	Pb	114	$s^2 p^2$
5		N	P	As	Sb	Bi	115	$s^2 p^3$
4		O	S	Se	Te	Po	116	$s^2 p^4$
3		F	Cl	Br	I	At	117	$s^2 p^5$
2		Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	118	$s^2 p^6$
1	H	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr	s^1
0	He	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra	s^2
$n + l$	1	2	3	4	5	6	7	8

Примечание. Валентные электронные конфигурации свободных нейтральных невозбужденных атомов приведены в соответствии с правилом $n + l$, без учета реально существующих отклонений

атомах с большой точностью отражает реальную последовательность, а также расположение химических элементов в периодической системе (табл. 4).

Таблица 4. Правило $n + l$ и периодическая система

$n + l$	n	l	nl -состояние (АО)	Максимальное число электронов	Число химических элементов	Химические элементы
1	1	0	1s	2	2	H, He
2	2	0	2s	2	2	Li, Be
3	2	1	2p	6	6	B, C, N, O, F, Ne
	3	0	3s	2	2	Na, Mg
4	3	1	3p	6	6	Al, Si, P, S, Cl, Ar
	4	0	4s	2	2	K, Ca
5	3	2	3d	10	10	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn
	4	1	4p	6	6	Ga, Ge, As, Se, Br, Kr
	5	0	5s	2	2	Rb, Sr
6	4	2	4d	10	10	Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd
	5	1	5p	6	6	In, Sn, Sb, Te, I, Xe
	6	0	6s	2	2	Cs, Ba
7	4	3	4f	14	14	Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
	5	2	5d	10	10	La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg
	6	1	6p	6	6	Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn
	7	0	7s	2	2	Fr, Ra
8	5	3	5f	14	14	Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr
	6	2	6d	10	10	Ac, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, 110–112
	7	1	7p	6	6	113–118
	8	0	8s	2	2	119, 120

Окончание табл. 4

$n + l$	n	l	nl -состояние (АО)	Максимальное число электронов	Число химических элементов	Химические элементы
9	5	4	5g	18	18	122–139
	6	3	6f	14	14	140–153
	7	2	7d	10	10	121, 154–162
	8	1	8p	6	6	163–168
.....						
9	0		9s	2	2	169, 170

Примечание: Пунктирными линиями разделены периоды в системе Д. И. Менделеева.

Графической иллюстрацией этого правила может служить столеточная «шахматная доска»:

1s									
	2s								
2p		3s							
	3p		4s						
3d		4p		5s					
	4d		5p		6s				
4f		5d		6p		7s			
	5f		6d		7p		8s		
5g		6f		7d		8p		9s	
	6g		7f		8d		9p		10s

Заполнение электронами nl -состояний в нейтральных атомах происходит в строках этой «шахматной доски» слева направо. Границы между периодами менделеевской системы проходят ниже главной диагонали, параллельно ей.

Это правило не отражает лишь нескольких имеющих место в действительности отклонений от диктуемой этим правилом по-

следовательности заполнения электронами nl -состояний. А именно, после заполнения двумя электронами орбитали $6s$ следующий (57-й) электрон появляется на орбитали $5d$, а не на $4f$ (рождается атом La с валентной электронной конфигурацией $6s^2 5d^1$), и лишь после этого происходит заселение 14 электронами орбиталей $4f$ (рождаются атомы 14 лантаноидов от Ce до Lu с электронными конфигурациями $6s^2 5d^1 4f^{1-14}$), после чего процесс продолжается до завершения заселения десятиэлектронного состояния $5d$. Аналогичная последовательность заполнения характерна и для соответственных орбиталей $7s$, $6d$ и $5f$: после заполнения двумя электронами орбитали $7s$ следующий (89-й) электрон появляется на орбитали $6d$, а не на $5f$ (рождается атом Ac с валентной электронной конфигурацией $7s^2 6d^1$), лишь после этого происходит заселение 14 электронами орбиталей $5f$ (рождаются атомы 14 актиноидов от Th до Lr с электронными конфигурациями $7s^2 6d^1 5f^{1-14}$, что было предсказано Г. Сиборгом еще в 1944 г. в его актиноидной гипотезе, получившей в дальнейшем блестящее экспериментальное подтверждение и ставшей одной из важных концепций теории периодической системы), после чего процесс продолжается до завершения заселения десятиэлектронного состояния $6d$. Еще более сложную, многогранную картину заполнения электронами nl -состояний следует ожидать в атомах 8-го и 9-го периодов при конкуренции орбиталей $7d$, $6f$, $5g$ и соответственно $8d$, $7f$, $6g$.

Таким образом, последовательность заполнения электронами nl -состояний с увеличением заряда ядра, суммарного числа электронов в атоме, порядкового номера химического элемента подчиняется строгой закономерности, которая поддается четкому теоретическому обоснованию и формулируется с помощью совокупности электронных состояний по сумме главного и орбитального квантовых чисел. В оптических спектрах нейтральных многоэлектронных атомов при сопоставлении энергетической последовательности n -групп с последовательностью $(n + l)$ -групп отчетливо проявляются две области: n -область, где энергетическая последовательность спектральных термов соответствует возрастанию значений только главного квантового числа, и $(n + l)$ -область, где энергетическая последовательность спектральных термов определяется возрастанием суммы главного и орбитального квантовых чисел. При этом $(n + l)$ -группы термов в атомных спектрах более компактны по сравнению с n -группами термов, которые вза-

имно перекрываются и охватывают чрезвычайно широкий энергетический интервал термов в оптических спектрах нейтральных атомов.

Существование $(n + l)$ -области атомных явлений наряду с классической n -областью, в которой доминирующую роль играет изменение главного квантового числа, составляет сущность концепции, используемой в различных областях физики и химии. Существование $(n + l)$ -области оправдывает применение представлений о $(n + l)$ -группах электронных состояний, т. е. состояний, сгруппированных по сумме главного и орбитального квантовых чисел, для теоретической интерпретации структуры периодической системы химических элементов. Очевидно, что $(n + l)$ -область относится, прежде всего, к периферическим, внешним, электронам нейтральных многоэлектронных атомов, к их основному состоянию и близким к нему возбужденным состояниям с не очень высокими значениями орбитального квантового числа. Границей $(n + l)$ -области можно считать значения l , не превышающие значения орбитального квантового числа в электронной оболочке атомного остова, в первом приближении не затронутого возбуждением. Но ведь это именно такие состояния многоэлектронных атомов, которые играют преимущественную роль не только при электронном возбуждении, но и в образовании химических связей в молекуле за счет валентных электронов. Все эти состояния находятся в пределах $(n + l)$ -области или поблизости от нее. Поэтому $(n + l)$ -область — это прежде всего область химических явлений и эффектов, чем и объясняется ее важность для теории периодической системы. Использование $(n + l)$ -правила и его следствий в теории периодической системы привело к решению многих задач в проблеме «распределение электронов в атомах — структура системы Менделеева».

Одной из таких задач как раз и явилось установление последовательности заполнения nl -состояний в электронных оболочках нейтральных невозбужденных атомов и, как следствие, строгая интерпретация структуры периодической системы, включая определение числа химических элементов в ее периодах. Это определение содержит следующее положение: в каждом периоде системы сначала происходит заполнение s -состояния со значением главного квантового числа n , равного номеру периода, затем — всех, кроме s , состояний со значением $n + l$, на единицу большим номера периода. Такая совокупность nl -состояний может быть названа m -группой,

отвечающей периоду с номером m . Тогда

$$m = \begin{cases} n & \text{при } l = 0, \\ n + l - 1 & \text{при } l > 0. \end{cases}$$

Для числа nl -состояний в m -группе, т. е. для числа элементов в m -периоде системы, справедливо выражение

$$N_m = \sum_{l=0}^{l_{\max}} 2(2l + 1) \quad \text{при } l_{\max} = \frac{1}{2} \left(m - \sin^2 \frac{\pi}{2} m \right),$$

и окончательно имеем

$$N_m = \frac{1}{2} \left(m + 1 + \cos^2 \frac{\pi}{2} m \right)^2.$$

Полученные выражения для зависимости между длиной периода и его номером в системе, для границ (начала и окончания) каждого периода, для описания распределения электронов по m -группам как функции порядкового номера элементов приводят к результатам, во всех без исключения случаях совпадающих с реальными параметрами. Так, последнее уравнение приводит к последовательности длин периодов

$$2, 8, 8, 18, 18, 32, 32, \dots,$$

совпадающей с фактической структурой периодической системы.

Правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп устанавливает не только переход от одной $(n + l)$ -группы к другой в соответствии с возрастающими значениями суммы $n + l$, но и очередность заселения одноэлектронных s -, p -, d -, f -АО; в пределах $(n + l)$ -группы заселение происходит от АО с бóльшим значением орбитального квантового числа к АО с меньшим его значением, т. е. сначала заселяются АО с бóльшим, а затем с меньшим l .

Вытекающее из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп распределение электронов в атоме по nl -состояниям как функция n , l и Z в подавляющем большинстве случаев совпадает с данными атомной спектроскопии. На основе этого правила в сочетании с правилом Хунда получается вполне удовлетворительная зависимость между мультиплетностью основного терма в спектрах нейтральных атомов и порядковым номером Z химического элемента.

Из правила $n + l$ следует общий вывод о присоединении электрона к однократно заряженному атомарному катиону: электрон, присоединяющийся к однократно положительно заряженному атому, занимает в основном, невозбужденном, состоянии nl -орбиталь с наименьшей возможной без нарушения запрета Паули суммой главного и орбитального квантовых чисел. Аналогичный вывод можно сформулировать для положения основного термина в нейтральных атомах: основной терм в спектре нейтрального атома с одним излучающим электроном всегда принадлежит $(n + l)$ -группе с минимальным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел.

В теории периодической системы важное место занимают представления о внешних (валентных) и внутренних (остовных) слоях электронной оболочки атомов, об их участии в химических связях, о взаимосвязи между числом валентных электронов и типом электронной конфигурации атома. Эти представления получают новое освещение на основе $(n + l)$ -правила и его многочисленных следствий. Здесь находят отражение известные в атомной спектроскопии перемещения одноэлектронных состояний с высокими значениями углового момента из внешних положений на внутренние, как это, в частности, происходит при заполнении электронами f -АО в атомах элементов 6-го и 7-го периодов. Можно предсказать еще более существенные эффекты для g -АО в атомах октадеканойдов — гипотетических элементов 8-го периода.

При малых значениях n и l для электронов атомов начала периодической системы последовательность $(n + l)$ -групп и n -групп отвечает одной и той же (реальной) очередности заполнения nl -состояний. Тем самым в начале периодической системы $(n + l)$ - и n -области сосуществуют, и это положение аналогично многим другим известным ситуациям, при которых в ограниченной некоторыми определенными рамками области действует одна закономерность, сменяющаяся при выходе за эти рамки другой, более общей, причем, эта, более общая, закономерность оказывается справедливой и в прежних границах.

Эмпирическое объяснение «нарушений» монотонной зависимости энергий одноэлектронных атомных орбиталей от главного квантового числа n , т. е. объяснение реализации в многоэлектронном атоме приближенной последовательности $1s2s2p3s3p4s3d4p5s4d5p6s4f5d6p7s5f6d7p8s5g6f7d8p9s6g7f8d9p \dots$, а не идеализи-

рованной последовательности $1s2s2p3s3p3d4s4p4d4f5s5p5d5f5g\dots$ одноэлектронных nl -состояний, довольно простое [47]. Из известного в квантовой механике уравнения для квантованных уровней энергии E_n атома водорода и любого водородоподобного атома в зависимости от заряда eZ атомного ядра

$$E_n = -\frac{4\pi m e^4 Z^2}{2h^2 n^2}$$

следует, что с увеличением главного квантового числа n разность энергий атомных орбиталей с соседними (отличающимися на единицу) значениями n уменьшается как $1/n^2$. В то же время дополнительная величина, отражающая зависимость энергии атомной орбитали от орбитального квантового числа l , увеличивается с ростом l . Это и приводит к тому, что состояния с бóльшим n и меньшим l имеют более низкие одноэлектронные энергии по сравнению с состояниями с меньшим n и бóльшим l , например, $E_{4s} < E_{3d}$, $E_{7s} < E_{5f}$ и т. д.

Но непременно следует иметь в виду, что с увеличением заряда атомного ядра и соответственно с увеличением суммарного числа электронов в атоме изменяются не только энергии одноэлектронных состояний, но и их относительное расположение. В тяжелых (многоэлектронных) атомах «восстанавливается» монотонная зависимость энергий внутренних (основных) одноэлектронных атомных орбиталей от главного квантового числа n : $E_{4s} > E_{3d}$, $E_{7s} > E_{5f}$ и т. д.

Энергетическую последовательность одноэлектронных nl -состояний в атомах невозможно однозначно определить на качественном уровне, исходя из общих положений квантовой механики атома. Для этого необходимо численное интегрирование релятивистских уравнений Фока. Вместе с тем существует общий подход, основанный на использовании статистического метода Томаса—Ферми и позволяющий теоретически определить число электронов с разными значениями орбитального квантового числа l в нейтральных атомах. В этом методе электроны в атоме рассматриваются как вырожденный электронный газ, что позволяет получить функцию распределения электронов по скоростям и моменту количества движения. Основное уравнение метода, выведенное, как показал Дирак, из уравнений Хартри в пренебрежении некоторыми чертами квантовомеханического описания, позволяет вычислить числа s -

p -, d -, f -электронов в нейтральных атомах; эти числа представляются монотонными плавными функциями порядкового номера Z атома. При этом первое появление s -, p -, d -, f -электронов следует ожидать у атомов с $Z = 1, 5, 21, 55$ соответственно, что совпадает с действительным положением за исключением атома с порядковым номером $Z = 58$, в котором впервые появляются f -электроны.

Неэмпирическая интерпретация сформулированного В. М. Клечковским правила основана на предложенной Ю. Н. Демковым и В. Н. Островским модели атома, которая непосредственно оперирует квантовым числом $N = n + l$ и для частиц с нулевой энергией использует потенциал Ленца в качестве центрального потенциала с фокусирующими свойствами и кулоновской особенностью в начале координат (т. е. при $r = 0$):

$$U(r) = -\frac{Z}{r} \left(1 + \frac{r}{R}\right)^{-2},$$

где $R = bZ^{-1/3}\alpha$; $b = 0,5(3\pi/4)^{2/3}$; α — безразмерный параметр; Z — заряд ядра атома. Этот потенциал имеет замечательные свойства: 1) убывает в бесконечности как r^{-3} , т. е. представляет собой экранированный кулоновский потенциал, который можно использовать для аппроксимации усредненного поля многоэлектронного атома; 2) при Z , чуть больших

$$Z = \left[\left(\frac{1}{4b} \right) N(N+1) \right]^{3/2},$$

появляется состояние с заданным значением N и энергией, близкой по значению к нулю, и, кроме того, при данном N состояния с меньшим n лежат ниже, что согласуется с правилом $n + l$.

3.7. Количественная формулировка Периодического закона

При традиционной интерпретации периодической системы целесообразно вновь обратиться к формулировке Периодического закона. Каноническая формулировка — «Свойства химических элементов, а также формы существования и свойства химических соединений элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов элементов», —

появившаяся вскоре после известного закона Мозли,* и стала общепринятой. С развитием квантовой механики атомов периодичность свойств химических элементов сразу же была непосредственно связана с периодичностью построения электронных оболочек атомов элементов, или, точнее, с периодичностью электронной структуры атомов. Принцип сосуществования электронов в атоме (отраженный в запрете Паули) обосновывает Периодический закон и периодическую систему элементов в том смысле, что при *последовательном* увеличении ядерного заряда и сопутствующем увеличении числа электронов в атомах происходит *периодическое* образование сходных электронных структур атомов и, следовательно, сходных по их природе химических элементов. Или проще: периодичность в изменении свойств химических элементов определяется периодичностью возникновения подобных электронных структур атомов, подобных электронных конфигураций атомов. В этом, собственно, и заключается сущность Периодического закона.

В приведенной формулировке Периодического закона не детализированы представления о сходных электронных структурах атомов. В этой связи заслуживает внимания предложенная недавно количественная формулировка Периодического закона, в которой в качестве конкретного периодически повторяющегося свойства химического элемента фигурирует орбитальное квантовое число валентных электронов атома [48]. Авторы данной работы исходят из обычного представления электронной конфигурации атома в виде последовательности n, l -орбиталей с главными n и орбитальными l квантовыми числами. Заселение n, l -орбиталей электронами происходит в соответствии с принципом минимума энергии (в порядке возрастания их энергий) и принципом Паули, ограничивающим максимальное число электронов на каж-

* Открытый в 1913 г. английским физиком Г. Мозли закон устанавливает строгое количественное соотношение между частотой ν рентгеновского излучения атома и зарядом Z его ядра: $\nu = [a(Z - b)]^{1/2}$, где a и b — константы, очень мало изменяющиеся с изменением частоты. Этот закон, согласно которому частота рентгеновского излучения монотонно возрастает с увеличением ядерного заряда, позволяет «измерять» заряды ядер, точнее, по экспериментальным рентгеновским спектрам атомов однозначно определять заряды ядер атомов и, стало быть, устанавливать порядковые номера химических элементов. Этот закон сразу же позволил подтвердить экспериментально известную гипотезу голландского физика А. Ван ден Брука (1911 г.) о равенстве порядкового номера химического элемента заряду ядра его атомов.

и т. д. На основе наблюдаемой периодичности повторения значений l при возрастании порядкового номера атомной орбитали можно дать следующую формулировку Периодического закона: в последовательности n, l -орбиталей свободных нейтральных невозбужденных атомов химических элементов, начиная с $l+1$, l -орбитали с порядковым номером N , равным $[l(l+1) + 1]$, значение орбитального квантового числа l периодически повторяется с возрастанием N через $l+1, l+2, l+2, l+3, l+3, l+4, l+4, \dots$ номера при одновременном увеличении главного квантового числа n на единицу. Эта количественная формулировка Периодического закона содержит полную информацию о том, что и как меняется в электронных конфигурациях свободных нейтральных невозбужденных атомов с повышением энергии орбиталей.

Периодичность в изменении физико-химических свойств реальных простых веществ и соединений во многих случаях может быть выражена количественно с использованием периодических функций [49]. Такие периодические функции должны содержать в качестве аргументов число и качественную характеристику (главное и орбитальное квантовые числа) электронов атомов, составляющих описываемые объекты, параметры положения химических элементов в периодической системе (в простейшем варианте — порядковые номера химических элементов), конкретные характеристики свойства, вычисляемые для заданного ряда объектов, параметры эталонного объекта, константы, характеризующие соответствующую периодическую кривую. Такие периодические функции всегда многочленные, и их составление представляет собой очень трудную задачу.

3.8. Новая теория периодической системы

Несмотря на почти полуторавековую историю учения о Периодическом законе и периодической системе химических элементов, многие фундаментальные вопросы этого учения до сих пор не получили окончательного объяснения. В 30-е годы двадцатого столетия в связи со стремительным развитием квантовой механики атомов и молекул казалось, что это учение близко к завершению. Хорошо известны слова Э. Резерфорда, сказанные им в 1934 г. в сообщении «Периодический закон и его интерпретация» на заседании Британского химического общества, посвященном столетию со дня

рождения Д. И. Менделеева: «Развитие волновой механики столь совершенно, что Периодический закон химических элементов теперь может быть выведен исходя из ее основных принципов. Любой действительно очень компетентный математик, знакомый с законами квантовой механики атома и с одним дополнительным постулатом — принципом Паули, даже в том случае, если бы он никогда не слышал о Периодическом законе, был бы в состоянии построить периодическую систему химических элементов. Ему, конечно, понадобилось бы громадное количество времени и помощь вычислителей, и, если только он не отличается совершенно исключительным умением, время от времени в некоторых критических точках периодической системы ему пришлось бы делать свои шаги очень осторожно». Но тридцать пять лет спустя, в 1969 г., известный и тоже английский теоретик Ч. Коулсон в докладе «Волновая механика и периодическая система», представленном к столетию Периодического закона, сказал: «Современная волновая механика не внесла достаточной ясности в детали периодической системы. Однако в этот вывод нужно внести поправки: хотя квантовая механика не может углубить наше знание периодической системы, она в то же время в состоянии дать качественную, а иногда и количественную информацию по некоторым вопросам, имеющим отношение к периодической системе элементов» [50].

И вместе с тем Периодический закон и периодическая система химических элементов все еще остаются объектом исследования. До сих пор не ясны до конца причины (точнее, первопричины) периодичности, в частности, причины периодической повторяемости сходных электронных конфигураций атомов, хотя очевидно, что феномен этот связан непосредственно с динамической симметрией атомных систем. До сих пор четко не очерчены границы применимости Периодического закона — продолжается полемика относительно специфики ядерных и электронных свойств атомов сверхтяжелых элементов.

Особое место в теории периодической системы занимает теоретико-групповая интерпретация.

В квантовой механике используются в основном четыре типа групп симметрии.

1. Группы пространственной (геометрической) симметрии, например, точечные группы, характеризующие симметрию ядерного остова молекулы, группа трехмерных вращений.

2. Группы «динамической» («скрытой», «высшей») симметрии, способные дать полное описание квантовомеханической системы, включая энергетический спектр.

3. Группы «неинвариантности» — это такие группы, часть элементов которых не коммутирует с гамильтонианом системы, а действует как понижающие или повышающие операторы на волновую функцию системы; в качестве группы неинвариантности обычно фигурирует некоторая некомпактная группа, содержащая динамическую группу в качестве подгруппы; наиболее известной является группа де Ситтера $O(4,1)$ атома водорода.

4. Симметрические (перестановочные) группы, используемые в теории многочастичных систем; например, многофермионные волновые функции преобразуются по одномерному неприводимому представлению вида $[I^N]$ группы S_N (N — число фермионов в системе), что отражает содержание принципа Паули.

Рассмотрим динамическую симметрию периодической системы, но сначала обратимся к группе симметрии атома водорода.

Атом водорода представляет собой квантовомеханическую систему, для описания всех свойств которой недостаточно чисто геометрических преобразований, образующих ортогональную компактную группу $O(3)$. Эта группа является прямым произведением группы $SO(3)$ ортогональных преобразований трехмерного координатного пространства на группу C_i инверсии пространства относительно начала координат: $O(3) = SO(3) \times C_i$. Координатные волновые функции электрона при этом классифицируются по $(2l+1)$ -мерным неприводимым представлениям группы $SO(3)$, что соответствует заданию квантовых чисел l и m , и по одномерным неприводимым представлениям группы C_i , что соответствует заданию четности состояния. Квантовое число l , определяющее значение квадрата орбитального момента количества движения, нумерует неприводимые представления $D^{(l)}$ группы $O(3)$. Каждому значению l соответствует $2l+1$ различных значений квантового числа m , определяющего проекцию орбитального момента на ось квантования. Число возможных значений m , т. е. $2l+1$, равно размерности неприводимого представления $D^{(l)}$. Таким образом, с помощью группы пространственных преобразований $O(3)$ можно объяснить вырождение спектра атома водорода по m , но эта группа не объясняет *случайного* вырождения по l , характерного для водородоподобных систем.

В 1935 г. один из основоположников квантовой механики академик В. А. Фок показал [51], что полная группа симметрии атома водорода, объясняющая оба типа вырождения (по m и l), изоморфна группе $O(4)$ вращений четырехмерного шара. Собственные функции водородного атома, отвечающие главному квантовому числу n , образуют базис конечномерного неприводимого представления группы $O(4)$. Эта группа, в свою очередь, изоморфна прямому произведению $SU(2) \times SU(2)$, где $SU(2)$ — группа унитарных унимодулярных преобразований двумерного векторного пространства.

Генераторами группы $O(4)$ являются векторные оператор орбитального момента количества движения и оператор, соответствующий классическому вектору Лапласа—Рунге—Ленца. В случае многоэлектронных атомов группа $O(4)$ уже не является их динамической группой симметрии. Тем не менее в одноэлектронном приближении состояния электронов по-прежнему задаются с помощью квантовых чисел, полученных при решении задачи для атома водорода. В качестве приближенной динамической симметрии периодической системы элементов можно использовать группу $G = SU(2) \times SU(2) \times SU(2)$. Тогда периодичность свойств химических элементов можно связать с нарушением G -симметрии, обусловленным увеличением межэлектронного отталкивания и релятивистских эффектов, с возрастанием атомного номера (т. е. числа электронов в атоме) элемента. Остановимся на этом подробнее.

В каждой составной физической системе (в том числе в атоме) существуют ряд взаимодействий и соответствующая ему иерархия симметрий. Эта иерархия симметрий определяет редукцию представлений высших групп симметрии на представления их подгрупп, т. е. конкретную реализацию базиса пространства состояний этой физической системы. Для атома схема обсуждаемой редукции определяется последовательностью учета различных поправок к приближению центрального поля и может быть представлена редукционной цепочкой [52, 53]

$$G = SU(2) \times SU(2) \times SU(2) \supset O(4) \supset SO(3).$$

Последовательное «сужение» группы G на ее подгруппы $O(4)$ и $SO(3)$ сопровождается тем, что неприводимые представления группы G распадаются на неприводимые представления ее подгрупп $O(4)$ и $SO(3)$. Неприводимые представления группы G задаются

три квантовыми числами (p, q, r) , принимающими значения $0, 1/2, 1, 3/2, \dots$. Неприводимые представления подгруппы $O(4)$ задаются двумя квантовыми числами $(\mu = p, \nu = r + q, r + q - 1, \dots, |r - q|)$, которые могут быть либо целыми, либо полуцелыми, но оба одновременно. Неприводимые представления подгруппы $SO(3)$ задаются одним квантовым числом $l = \mu + \nu, \mu + \nu - 1, \dots, |\mu - \nu|$, всегда целым. Неприводимые представления группы G и ее подгрупп $O(4)$ и $SO(3)$ для вышеприведенной редукционной цепочки и собственные значения оператора полной энергии атома $E = (1/n^2)Ry$ приведены в табл. 5.

Таблица 5. Значения квантовых чисел для группы G и ее подгрупп и собственные значения E

G (p, q, r)	$O(4)$ (μ, ν)	$SO(3)$ (l)	E, Ry
0, 0, 0	0, 0	0	-1
1/2, 1/2, 0	1/2, 1/2	0, 1	-1/4
1/2, 0, 1/2	1/2, 1/2	0, 1	-2/11
1, 1, 0	1, 1	0, 1, 2	-1/9
1, 0, 1	1, 1	0, 1, 2	-1/13
3/2, 3/2, 0	3/2, 3/2	0, 1, 2, 3	-1/16
3/2, 0, 3/2	3/2, 3/2	0, 1, 2, 3	-2/47
2, 2, 0	2, 2	0, 1, 2, 3, 4	-1/25

Легко убедиться в том, что последовательность заполнения (n, l) -электронных оболочек в свободных атомах, получаемая в терминах нарушения G -симметрии, хорошо совпадает с реальной. Для иллюстрации рассмотрим известный пример, а именно, последовательность состояний $3p, 3d, 4s$. Атомной орбитали $3p$ отвечает неприводимое представление $(1/2, 0, 1/2)$, и для конфигурации с занятыми $3p$ -орбиталями собственное значение $E = -(1/6, 4) Ry$. Атомной орбитали $3d$ отвечает неприводимое представление $(1, 1, 0)$, и для конфигурации с занятыми $3d$ -орбиталями собственное значение $E = -(1/9, 4) Ry$. Атомной орбитали $4s$ отвечает неприводимое представление $(1, 1, 0)$, и для конфигурации с занятыми $4s$ -орбиталями собственное значение $E = -(1/9) Ry$. Сопоставляя собственные значения оператора полной энергии атома для этих трех состояний, получаем (с учетом принципа минимума энергии, разумеется) следующий порядок заполнения электронами рассматриваемых орбиталей: $\dots 3p, 4s, 3d, \dots$, что полностью совпадает с имеющим место в действительности.

Интерпретация принципа заполнения электронных оболочек в атомах на основе теории групп может быть дана и с помощью групп инвариантности. В этом случае основные состояния атомов всех элементов образуют базис специального неприводимого представления некомпактной группы $SO(4, 2)$.

Среди новейших исследований выделяется изящная работа [54], в которой с использованием методов теории групп и методов алгебры Ли на основе обобщенного правила Маделунга для D -размерности и принципа исключения Паули создана модель для построения D -размерной периодической системы (в частности, для гипотетического двумерного мира).

Итак, традиционная квантовомеханическая интерпретация периодической системы химических элементов на основе орбитальной n, l -оболочечной модели атома в определенной степени противоречива. Для детального анализа «принципа построения» конструктивны математические и особенно теоретико-групповые модели периодичности на уровне свободных атомов, поскольку периодичность правомернее всего связывать непосредственно с симметрией атома, установленной В. А. Фоком для атома водорода.

В работе [55] В. А. Фок поставил главный для учения о принципе периодичности и теории периодической системы вопрос: укладываются свойства атомов и их составных частей в рамки чисто пространственных представлений или необходимо расширить понятия пространства и пространственной симметрии, чтобы вместить присущие атомам и их составным частям степени свободы?

В своей интерпретации Периодического закона и периодической системы элементов Н. Бор на основе своей же теории атомных электронных оболочек, используя первоначальную формулировку принципа Паули (требования присутствия не более двух электронов на каждой орбите, характеризуемой тремя определенными квантовыми числами), ввел понятие замкнутых электронных оболочек атомов и сопоставил их с периодами системы Менделеева. Это был первый серьезный успех в теоретической трактовке закономерностей, выражаемых периодической системой элементов. Но, несмотря на этот значительный успех, задача объяснения периодической системы Д. И. Менделеева была далека от решения. При всей глубине и радикальности этих новых идей они еще укладывались в рамки тривиальных пространственных представлений. Дальнейший важный шаг связан с открытием внутренней, не простран-

ственной, степени свободы электрона — спина, представляющего собой, отнюдь, не механическое понятие, и разработкой волновой механики. В волновой механике принцип Паули имеет более совершенную формулировку и связан со свойствами симметрии волновой функции. И успехи в теоретической интерпретации периодической системы в рамках более строгой квантовомеханической теории электронного строения атомов основаны на непространственном обобщении и последовательном применении понятия симметрии; само же понятие симметрии родственно понятию периодичности в том смысле, в каком его применял Д. И. Менделеев.

Ответ академика В. А. Фока на им же поставленный вопрос безупречен и ясен: «Чисто пространственных степеней свободы электрона недостаточно для описания свойств электронной оболочки атома, и нужно выйти за пределы чисто пространственных понятий, чтобы выразить те законы, которые лежат в основе периодической системы. Новая степень свободы электрона — его спин — позволяет описать чуждые классическим представлениям свойства физических систем. Эта внутренняя степень свободы электрона существенно необходима для формулировки свойств многоэлектронных систем, а тем самым и для теоретического обоснования периодической системы Менделеева».

ПАРАДИГМА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ И ПРИНЦИП ИЗОЭЛЕКТРОННОСТИ

Принцип изоэлектронности является одной из важнейших концепций теоретической химии, непосредственно отражает парадигму молекулярных орбиталей (хотя они могут оказаться лишь математическим мифом) и используется, как правило, в рамках валентного приближения квантовомеханической теории электронного строения молекулярных систем.

Поясним наши слова о математическом мифе. Напомним, что аналитических решений уравнения Шредингера для многоэлектронных систем не существует. (Как и в классической механике систем четырех и более частиц.) Поэтому полную волновую функцию (Ψ) атома с n электронами ищут в виде произведения

$$\Psi(1, \dots, n) = \psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_n(n), \quad (4.1)$$

где одноэлектронные волновые функции $\psi_i(i)$ подобраны так, чтобы полная волновая функция Ψ максимально приближалась к точному решению уравнения Шредингера для n -электронного атома. Для этого, прежде всего, вместо одного варианта (4.1) используют антисимметричную комбинацию всех возможных произведений $\psi_i(i)$:

$$\Psi = (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_b(1) & \dots & \psi_k(1) \\ \psi_a(2) & \psi_b(2) & \dots & \psi_k(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_a(n) & \psi_b(n) & \dots & \psi_k(n) \end{vmatrix}. \quad (4.2)$$

Конструкцию (4.2) называют *слейтеровским определителем*, а одноэлектронную волновую функцию $\psi_i(i)$ — *спин-орбиталью*. Конечно, и слейтеровский определитель (4.2) не позволяет с бесконечной точностью представить истинное решение уравнения Шредингера для n -электронного атома. Для этого используют *многоконфигурационное приближение*, в котором полную Ψ ищут в виде линейной комбинации определителей (4.2). При этом значительно повышается точность получения полной волновой функции Ψ , но нет общей теоремы о том, что многоконфигурационная волновая

функция с бесконечной точностью приближается к истинной Ψ по мере увеличения числа конфигураций.

Похоже, что такой теоремы и не будет, поскольку не только конфигурации (4.2), но даже более широкие конфигурации из пространства Фока не образуют полной ортонормированной системы в соответствующем гильбертовом пространстве, ибо не включают в себя непрерывной части спектра n -электронного оператора Шредингера. (На это обстоятельство впервые обратил внимание И. фон Нейман в своей эпохальной книге «Математические основы квантовой механики», где показал, что собственные функции образуют полную ортонормированную систему лишь для очень узкого класса *вполне непрерывных эрмитовых* операторов, коим является, к примеру, оператор Шредингера для гармонического осциллятора. А собственные функции «просто» эрмитова оператора Шредингера для кулоновского потенциала, соответствующие дискретной части спектра, не образуют полной ортонормированной системы. Кстати, это недоразумение исходит из работ самого Э. Шредингера.)

Аналогичная ситуация имеет место и для молекулярных орбиталей и полных молекулярных волновых функций. Это означает, что одноэлектронное приближение в теории электронного строения молекулярных систем аналогично простейшему приближению (4.1), т. е. волновую функцию некоторой молекулы аппроксимируют произведением одночастичных волновых функций — *молекулярных спин-орбиталей*. Ясно, что такое приближение является весьма грубым. Еще более грубым является *валентное приближение*, в котором остовные электронные орбитали считаются «замороженными» и заменяются эффективным ядерным потенциалом. Но уже и это приближение позволяет качественно объяснить основные закономерности электронного строения молекул, а потому было бы неразумно пренебрегать им (см. Приложение 2).

4.1. Корреляционные диаграммы

Делокализованные молекулярные орбитали составляют валентную оболочку в электронной структуре молекулы, легко «отделимую» от внутренних (остовных) оболочек той же молекулы (их число равно числу атомов). Теоретические и экспериментальные критерии такого «отделения» вполне очевидны: это многоцентровый характер одноэлектронных волновых функций для каждого валентного электрона на фоне практически одноцентрового, близкого

к сферическому, распределения зарядовой плотности всех остовных электронов; это и критически большие разности энергий валентных электронов, с одной стороны, и остовных электронов — с другой, о чем надежно свидетельствуют данные высокоэнергетических (рентгеновских эмиссионных и рентгенофотоэлектронных) спектров.

Роль каждой делокализованной МО в валентной оболочке регулируется распределением всех МО по трем типам: связывающие, несвязывающие (неподеленные электронные пары, вакансии) и разрыхляющие. Для дальнейшего важно подчеркнуть, что разрыхляющая орбиталь «разрыхляет» в большей степени, чем соответствующая ей связывающая орбиталь «связывает». Дело в том, что энергии связывающей и антисвязывающей орбиталей равны, как известно [56],

$$E_{\pm} = \frac{E_A \pm \beta}{1 \pm S} \quad \text{или} \quad E_{\pm} = E_A \pm \frac{\beta - E_A S}{1 \pm S},$$

где E_+ — энергия связывающей МО (ниже E_A), E_- — энергия разрыхляющей МО (выше E_A), E_A — энергия каждой из двух АО, при взаимодействии которых образуются обе МО, S — интеграл перекрывания взаимодействующих АО, β — резонансный интеграл, отражающий энергию взаимодействия двух АО. Энергетическое расщепление относительно атомных уровней E_A (его значение определяется значением резонансного интеграла) несимметрично благодаря знаменателю $1 \pm S$, причем энергетическое расстояние до более высокого, антисвязывающего, уровня (знаменатель $1 - S$) превышает расстояние до более низкого, связывающего, уровня (знаменатель $1 + S$).

Теория МО указывает на существование молекул с принципиально близкими параметрами электронной структуры. Такие молекулы содержат одно и то же суммарное число валентных электронов и поэтому называются *изоэлектронными*. Принципиальное сходство в электронном строении, в свою очередь, обеспечивает и большее сходство (часто даже количественную близость) многих свойств изоэлектронных молекул и комплексов, включая их энергетическую устойчивость и реакционную способность. В этом и состоит суть *принципа изоэлектронности*.

В общем виде принцип изоэлектронности [56] гласит: изоэлектронные молекулы с одинаковой геометрией обладают сходными

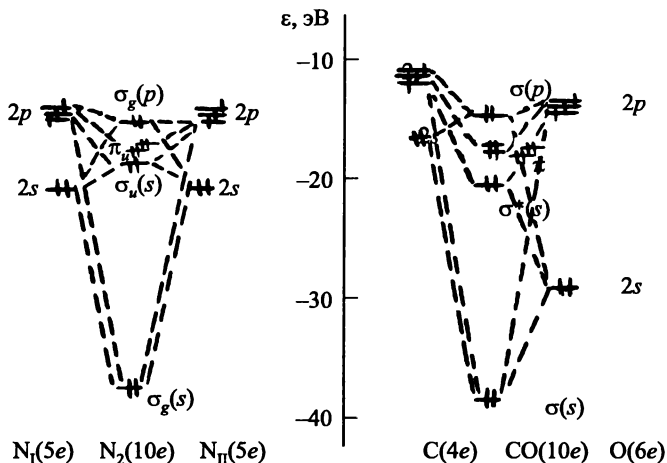


Рис. 6. Занятые молекулярные орбитали изоэлектронных молекул N_2 и CO .

молекулярными орбиталями (рис. 6). Основу принципа изоэлектронности нетрудно уяснить с помощью так называемых корреляционных диаграмм [56, 57]. Корреляционные диаграммы отражают связь молекулярных орбиталей молекулы, с одной стороны, с атомными орбиталями, в которые переходят рассматриваемые МО при бесконечном увеличении межъядерных расстояний (т. е. при образовании предельной конфигурации разъединенных атомов), а с другой — с атомными орбиталями, в которые переходят рассматриваемые МО при уменьшении межъядерных расстояний до нуля (т. е. при слиянии ядер молекулы с образованием другой предельной конфигурации — объединенного атома). Корреляционные диаграммы, показывающие изменение энергий молекулярных орбиталей молекулы с изменением межъядерных расстояний, исключительно важны и, по словам Ван-Флека, «вполне достойны находиться рядом с периодической системой элементов Менделеева. Точно так же, как последняя позволяет понять строение атомов, так эти диаграммы позволяют понять строение молекул».

При построении корреляционных диаграмм необходимо выполнять строго определенные требования. В случае гомоядерных двухатомных молекул следует учитывать, что четные (g) МО могут образовываться лишь из четных атомных s, d -функций, нечетные (u) МО — из нечетных атомных p, f -функций. Четность МО определя-

ется сохранением (g) или изменением на противоположный (u) знака ее волновой функции при операции инверсии. Четность атомной функции при этом определяется сохранением или изменением знака лишь ее угловой составляющей Y_{lm} , так как радиальная составляющая $R_{n\ell}$ при операции инверсии не изменяется. В сферических координатах инверсия описывается как переход

$$\vartheta \rightarrow \pi - \vartheta \quad (0 \leq \vartheta \leq \pi)$$

и

$$\phi \rightarrow \phi + \pi \quad (0 \leq \phi \leq 2\pi).$$

Поскольку сферическая функция меняется при этом как

$$Y_{\ell m}(\pi - \vartheta, \phi + \pi) = (-1)^\ell Y_{\ell m}(\vartheta, \phi),$$

четность атомной функции определяется просто положительным или отрицательным значением множителя $(-1)^\ell$, где ℓ — орбитальное квантовое число, четное для $s(0)$ - и $d(2)$ -функций и нечетное для $p(1)$ - и $f(3)$ -функций.

МО σ -типа образуются при взаимодействии любых атомных орбиталей (s , p , d , f), МО π -типа — лишь с участием p , d , f -орбиталей, МО δ -типа — только из d , f -орбиталей (тип симметрии молекулярной орбитали не изменяется при изменении параметра R). При этом *связывающие* молекулярные орбитали коррелируют с теми орбиталями объединенного атома, которые имеют то же самое главное квантовое число, что и орбитали разъединенных атомов; *разрыхляющие* же МО коррелируют с теми орбиталями объединенного атома, у которых главное квантовое число больше, чем у орбиталей разъединенных атомов. Орбитали, соответствующие орбиталям объединенного атома с более высокими главными квантовыми числами, называются *промотированными*. Наличие в молекуле заполненных промотированных орбиталей существенно снижает прочность химической связи.

Но главное — необходимо соблюдать **правило непересечения** Неймана — Вигнера [56, 58], согласно которому «энергетические кривые МО с одинаковой симметрией не пересекаются» и даже взаимно отталкиваются. Именно с помощью этого правила можно коррелировать энергии орбиталей в двух предельных случаях — объединенного атома и изолированных атомов.

Сформулированное положение можно обосновать в результате использования вариационного метода Ритца. Для этого составим линейную комбинацию двух функций ψ_1 и ψ_2 , энергетические параметры E_1 и E_2 которых зависят от межъядерного расстояния R (иначе говоря, E_1 и E_2 — это энергии, соответствующие отдельным слагаемым, из которых строится волновая функция молекулы). Для такой линейной комбинации

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

получим два уровня энергии, один из которых расположен ниже, а другой выше первоначальных уровней E_1 и E_2 . Поэтому можно утверждать, что энергетические кривые $E(R)$, вычисленные для линейной комбинации, располагаются ниже и выше первоначальных кривых $E_1(R)$ и $E_2(R)$, как если бы эти энергетические кривые отталкивались друг от друга. Даже в том случае, когда кривые $E_1(R)$ и $E_2(R)$ пересекаются, энергетические кривые $E(R)$ для двучленной функции никогда не могут пересечься (рис. 7).

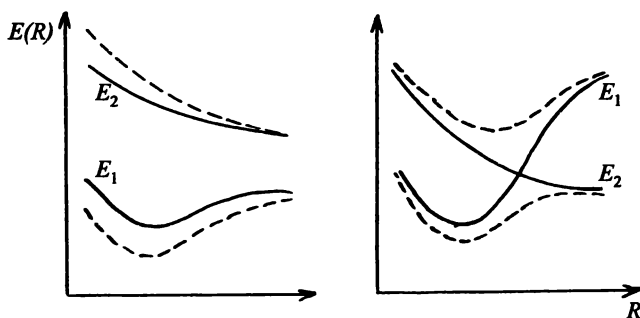


Рис. 7. Правило непересечения для двух случаев.

Сплошными линиями изображены уровни энергий E_1 и E_2 , отвечающие отдельным функциям ψ_1 и ψ_2 ; штриховыми — уровни, возникающие в результате варьирования линейной комбинации ψ_1 и ψ_2 .

Правило непересечения относится только к уровням, соответствующим отдельным слагаемым полной волновой функции вида $\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$, форма которой требует выполнения условий, связанных с симметрией функций ψ_1 и ψ_2 . Правило непересечения можно применять только к состояниям с одинаковой симметрией. Энергетические кривые состояний, отвечающих разной симметрии,

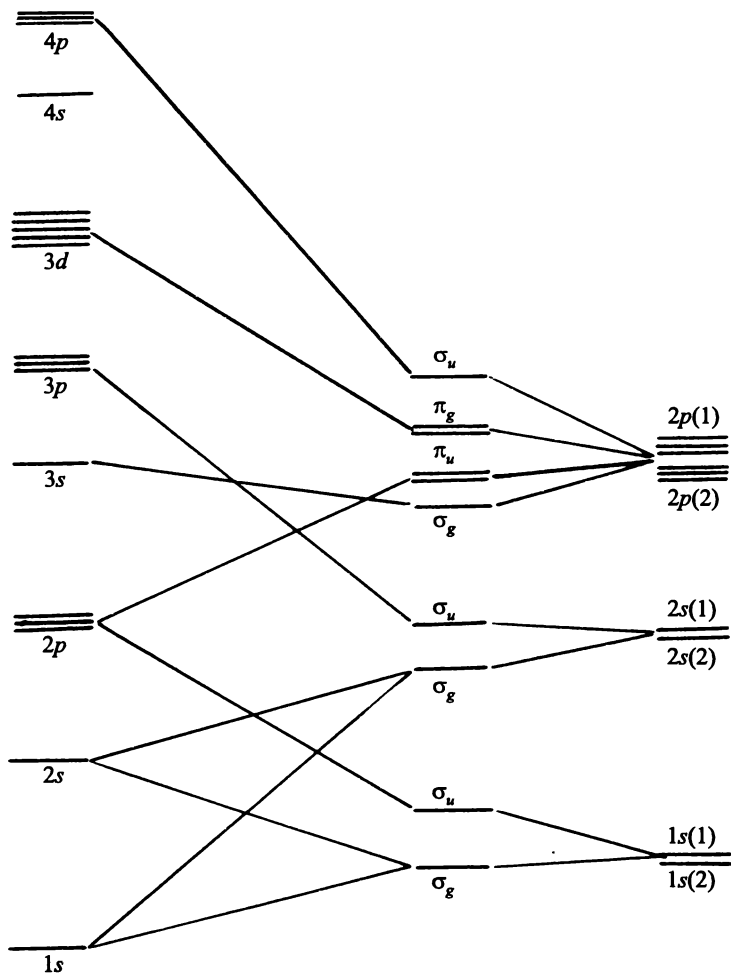


Рис. 8. Корреляционная диаграмма для двухъядерной молекулы с одинаковыми ядрами.

Слева — объединенный атом (например, атом Si), справа — разделенные атомы (например, атомы N и N).

совершенно независимы и могут пересекаться произвольным образом. Кроме того, правило непересечения выполняется только в приближении неподвижных ядер.

Типичная корреляционная диаграмма для двухъядерной молекулы с одинаковыми ядрами приведена на рис. 8.

Хотя корреляционные диаграммы для гомо- и гетероядерных молекул несколько различаются, в действительности между ними существует единство, отвечающее принципу изоэлектронности.

Рассмотрим в качестве примера молекулы N_2 и CO . Представим, что N_2 превращается в CO в результате постепенного «оттягивания» единичного положительного заряда от одного ядра азота и «добавления» его к другому. Если это «проделать» достаточно постепенно, то можно ожидать, что орбитали молекулы N_2 также постепенно, без резких изменений (такого рода изменения называют адиабатическими), превратятся в орбитали молекулы CO . Это означает, что при постепенном уменьшении электроотрицательности одного атома и сопутствующем увеличении электроотрицательности другого ($N_2 \rightarrow CO$) орбитали обеих молекул должны коррелировать друг с другом. При одинаковой электронной заселенности таких однотипных МО в двух изоструктурных молекулярных системах эти молекулы должны обладать сходными наборами физико-химических характеристик. В этом и состоит смысл принципа изоэлектронности.

4.2. Изоэлектронные молекулы

Концепция изоэлектронности, утверждающая близость свойств молекул со сходными ядерными конфигурациями и одинаковым числом электронов, присуща именно теории МО, поскольку эта теория не подчеркивает атомного происхождения валентных электронов в молекуле. Принцип изоэлектронности особенно ярко проявляется при рассмотрении энергий диссоциации двухатомных молекул, составленных из атомов элементов 2-го периода. Если рассматривать эти энергии как дискретные значения непрерывной функции $D_e(n_A, n_B)$, где n_A и n_B — число электронов в атомах А и В, то контуры поверхности $D_e(n_A, n_B)$ в основном параллельны линиям $n_A + n_B = \text{const}$, и главная особенность диаграммы такой поверхности как раз и состоит в приближенном постоянстве энергий диссоциации для изоэлектронных молекул [59].

В качестве примера рассмотрим закономерности изменения самых важных характеристик (энергий связи, межъядерных расстояний, силовых постоянных валентных колебаний) двухатомных молекул из атомов элементов 2-го периода в зависимости от их порядковых номеров. Эти зависимости носят ярко выраженный экстремальный характер. Так, в ряду гомоядерных молекул A_2 экстремальное положение занимает молекула азота N_2 (максимальная энергия связи, минимальное межъядерное расстояние, наибольшая силовая постоянная валентных колебаний), в ряду монооксидов AO — молекула монооксида углерода CO и, наконец, в ряду монофторидов AF — молекула монофторида бора BF (табл. 6).

Объяснить описываемые явления довольно просто. В случае гетероядерных двухатомных молекул (типа AO , AF и т. д.) молекулярно-орбитальная структура такая же, как и для гомоядерных молекул A_2 . Здесь в целом сохраняется общее соответствие связывающих и антисвязывающих МО, даже инверсия $\sigma(p)$ - и π -МО также имеет место и происходит по тем же причинам. Поэтому легко понять, как в рядах A_2 , AO и AF по мере увеличения порядкового номера элемента A и сопутствующего увеличения числа валентных электронов в его атомах происходит последовательное заполнение электронами сначала связывающих молекулярных орбиталей, а затем разрыхляющих и как в соответствии с этим меняется разность между числом связывающих и числом разрыхляющих электронов в молекулах A_2 , AO и AF . Эта разность изменяется экстремально, достигая предельного значения ($6e^-$) в ряду молекул N_2 , CO и BF с тройными ($\sigma + 2\pi$)-связями. Это, в свою очередь, объясняет, почему молекулы N_2 , CO и BF отличаются исключительной прочностью; их энергии диссоциации составляют 953, 1070 и 757 кДж/моль соответственно.*

Особое положение N_2 , CO , BF в своих рядах объясняется тем, что наиболее важные параметры их электронной структуры одинаковы. Молекулы содержат одно и то же суммарное число валентных электронов и потому изоэлектронны. Сходство в свойствах изоэлектронных молекул характерно не только для нейтральных, но и для

* В молекуле BF энергия двухцентровой связи (757 кДж/моль) почти вдвое превышает среднюю энергию двухцентровой связи $B-F$ в молекуле BF_3 , что надежно свидетельствует о ее высокой (тройной) кратности за счет одного ковалентного (1:1) и двух донорно-акцепторных (0:2) электронных взаимодействий $B \equiv F$.

Таблица 6. Характеристики двухатомных гомо- и гетероядерных молекул элементов 2-го периода

Молекула	E , кДж	R , Å	k , мдин/Å	$n(e^-)$	Молекула	E , кДж	R , Å	k , мдин/Å	$n(e^-)$	Молекула	E , кДж	R , Å	k , мдин/Å	$n(e^-)$
Li ₂	105	2,68	0,25	2	LiO	347	1,80	—	3	LiF	577	1,56	—	4
(Be ₂)	—	—	—	—	BeO	443	1,33	—	4	BeF	669	1,36	—	5
B ₂	276	1,59	3,5	2	BO	769	1,21	—	5	BF	757	1,26	—	6
C ₂	691	1,24	9,3	4	CO	1070	1,13	18,6	6	CF	481	1,27	—	5
N ₂	953	1,10	22,4	6	NO	627	1,15	15,5	5	NF	301	1,32	6,0	4
O ₂	493	1,44	4,5	2	FO	184	1,40	5,4	3	FF	155	1,44	4,5	2
F ₂	155	1,44	4,5	2	FO	184	1,40	5,4	3	FF	155	1,44	4,5	2
(Ne ₂)	—	—	—	—	(NeO)	—	—	—	—	(NeF)	—	—	—	—

Примечание. n — разность между числом связывающих и числом разрыхляющих электронов, или эффективное число электронов двухцентровой связи, определяющее ее формальную кратность.

заряженных частиц. Так, к ряду изоэлектронных молекул N_2 , CO и BF в полной мере должны быть причислены такие молекулярные ионы, как цианид-анион CN^- и нитрозильный катион NO^+ . И нитрозильный катион $[N\equiv O]^+$, и цианид-анион $[C\equiv N]^-$ содержат тройные связи и отличаются высокой прочностью. Об этом свидетельствуют не только значения их энергии диссоциации (1045 и 961 кДж/моль соответственно), но и особая устойчивость многочисленных нитрозильных и цианидных комплексов в различных процессах (за исключением, естественно, реакций внутрисферного замещения). С позиции принципа изоэлектронности в целом ясно, что наличие у молекулярного иона электростатического заряда, придающего этому иону специфические свойства (скажем, облегчающего процессы комплексообразования), не является фактором, разграничивающим свойства нейтральных и заряженных частиц. Показательно в этом отношении большее сходство в свойствах нейтральной молекулы CO и молекулярного катиона NO^+ по сравнению со значительными различиями в природе нейтральных молекул CO и NO .

Конечно, изоэлектронные молекулы обладают схожими (близкими), но, отнюдь, не одинаковыми свойствами. Различия в их свойствах зависят от различий в ядерных зарядах атомов, в межъядерных расстояниях и т. д. По-видимому, одним из главных факторов в этом отношении является степень ионности связи. Действительно, в рядах изоэлектронных молекул относительно большие различия отвечают молекулам с максимально различающейся степенью ионности связей. Переход от гомонуклеарной молекулы (N_2) с нулевой степенью ионности связи к гетеронуклеарной (CO) вносит важные изменения в симметрию молекулярных систем. Так, исчезают центр симметрии и вслед за ним — операция инверсии и деление молекулярных волновых функций на четные и нечетные. Появляется известная асимметрия молекулярного валентного электронного облака, концентрирующегося, главным образом, около ядра с бóльшим эффективным зарядом, возникает дипольный момент двухцентровой связи (и двухатомной молекулы в целом). Это сразу же изменяет реакционную способность молекулы не только в процессах присоединения (легкость образования разнообразных карбониллов переходных металлов и трудность образования комплексов с молекулярным азотом), но и в процессах, связанных с исчезновением (разрушением) исходной молеку-

лярной структуры, например, в окислительно-восстановительных реакциях.

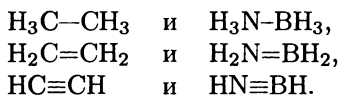
Асимметрия в распределении валентной электронной плотности существенно облегчает образование переходного комплекса, значительно снижает энергию активации и тем самым способствует протеканию реакции; по-видимому, на этой основе можно объяснить повышенную реакционную способность монооксида углерода по сравнению с молекулярным азотом, несмотря на то, что энергия связи в молекуле CO (1070 кДж/моль) превышает энергию связи в молекуле N₂ (953 кДж/моль).

Принцип изоэлектронности часто позволяет глубже понять природу химического соединения путем сопоставления его строения и свойств со строением и свойствами изоэлектронного ему партнера, даже если оба они относятся к весьма различающимся классам веществ. Так, природу кристаллического боразона (нитрида бора BN) можно интерпретировать как подобную природе твердого углерода. Аналогия в их пространственной структуре проявляется в том, что их элементарные ячейки одинаковы. В структуре боразона каждый атом бора образует тетраэдрические (как атом углерода в структуре алмаза) связи со своими четырьмя координированными соседями — атомами азота; в свою очередь, каждый атом азота образует тетраэдрические связи с четырьмя атомами бора. Это обеспечивает чрезвычайно высокую прочность боразона (энтальпия атомизации 1292 кДж/моль), сходную с прочностью алмаза (энтальпия атомизации 1430 кДж в расчете на 2 моля углерода), и его инертность по отношению ко многим весьма агрессивным реагентам. Различия в структуре и свойствах боразона и углерода имеют основой различия в характере химических связей: если атомы углерода образуют друг с другом ковалентные (1:1) гомоядерные связи, то в структуре боразона связи между атомами бора и азота образуются не только по ковалентному (1:1) механизму за счет валентных неспаренных электронов атомов B и N, но и по донорно-акцепторному (0:2) за счет вакантной орбитали атома B и электронной пары атома N и к тому же, будучи связями гетероядерными, имеют отличную от нуля степень ионности. Много общего обнаруживается также между изоэлектронными двухатомными молекулами BN и C₂ с двойными связями, обладающими диамагнитными свойствами и большими энергиями диссоциации.

С позиции принципа изоэлектронности легко понять сходство

в строении и химическом поведении бензола C_6H_6 и «неорганического бензола» — боразола $B_3N_3H_6$. Оба кольца представляют собой плоские правильные шестиугольники. В боразоле в результате донорно-акцепторного взаимодействия π -электронных пар атомов азота с вакантными π -орбиталями атомов бора атомы N и B становятся формальными аналогами атомов C в бензоле. В боразоле, как и в бензоле, имеется секстет делокализованных π -электронов; именно поэтому боразол может быть отнесен к ароматическим системам. Отличие боразола от бензола состоит в том, что в боразоле связи N–N и B–N имеют разную полярность (отрицательный эффективный заряд на атомах N и положительный — на атомах B), тогда как в бензоле все связи C–H, естественно, одинаковы по всем свойствам.

С точки зрения концептуального единства в химии показательна схожесть свойств изоэлектронных этана и боразана, этена и боразена, этина и боразина, представляющих собой ярко выраженные символы «органики» и «неорганики»:



В настоящее время изоэлектронные аналогии распространяют значительно шире, включая так называемые псевдоизоэлектронные двойники. Так, клзозокобальтоборану $(CrCo)_3(\mu_3-PPh)(\mu_3-PPh)$ соответствует чисто изоэлектронный аналог $(CrCo)_3(\mu_3-CMe)_2$, в то время как близкому клзозокобальтоборану $(CrCo)_4(PPh)(BH)_2$ соответствует псевдоизоэлектронный двойник $[Ru_4(CO)_9](PPh)(CPh)_2(CO)_2$ (рис. 9).

Принцип изоэлектронности (в традиционной интерпретации — только) относится прежде всего к молекулам с одинаковым числом ядер и одинаковым расположением ядер в пространстве, т. е. к молекулам с одной и той же ядерной структурой. Вместе с тем обращает на себя внимание (в редких, правда, но концептуально весьма важных случаях) близость термодинамических, кинетических, функциональных характеристик молекул с одинаковым числом валентных электронов и одинаковым суммарным числом электронов, но с разной ядерной структурой. По-видимому, самым важным и показательным примером является «великая троица»: молекулы метана CH_4 , аммиака NH_3 и воды OH_2 . Эти молекулы

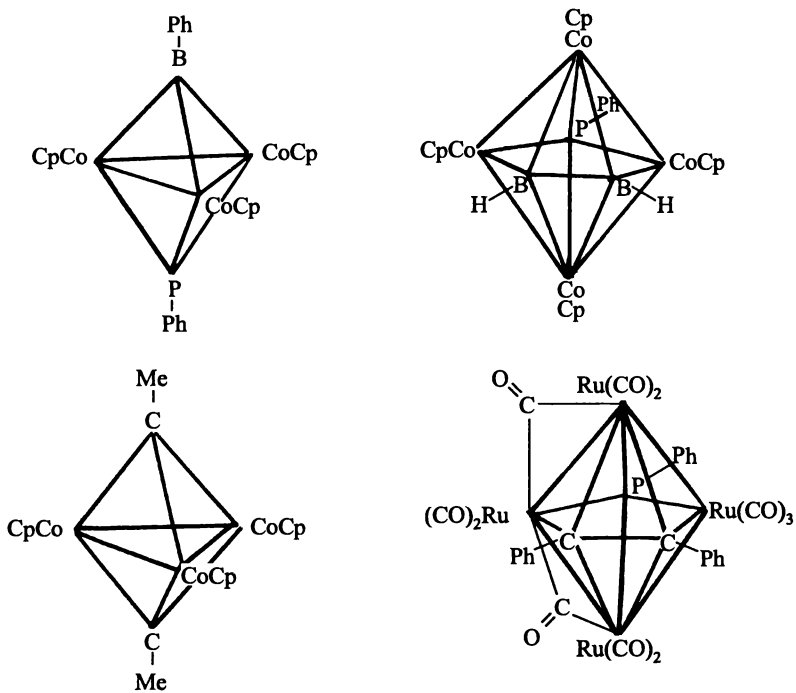


Рис. 9. Структуры изоэлектронных $(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-BPh})(\mu_3\text{-PPh})$, $(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-CMe})_2$ и псевдоизоэлектронных $(\text{CpCo})_4(\text{PPh})(\text{BH})_2$, $[\text{Ru}_4(\text{CO})_9](\text{PPh})(\text{CPh})_2(\text{CO})_2$.

имеют по восемь валентных электронов, суммарное же число электронов в каждой из них — десять. Молекула CH_4 имеет структуру правильного тетраэдра, точечная группа симметрии T_d ; молекула NH_3 — это Ψ_1 -тетраэдр, реальная ее структура тригонально-пирамидальная («зонтичная»), точечная группа симметрии C_{3v} ; молекула OH_2 — это Ψ_2 -тетраэдр, реальная ее структура угольковая, точечная группа симметрии C_{2v} .

Итак, все три изоэлектронные (как по числу валентных электронов, так и по общему числу электронов) молекулы имеют сильно различающиеся ядерные структуры. Но некоторые их характеристики чрезвычайно схожи, и, в первую очередь, это относится к их очень высокой стабильности: энергия разрыва каждой связи А–Н в этих молекулах лежит в интервале 96–111 ккал, да и

другие параметры связей А–Н указывают на их очень высокую прочность. Зато по реакционной способности эти молекулы сильно различаются: вода обладает огромной реакционной способностью, существенно меньше реакционная способность у аммиака, а реакционная способность метана весьма (или даже пренебрежимо) мала. По-видимому, здесь проявляется мало изученная закономерность, а именно: пониженная реакционная способность молекул, характеризующихся таким пространственным распределением валентной электронной плотности, которое полностью соответствует геометрической конфигурации ядерного скелета, и, напротив, значительное повышение реакционной способности молекул с возрастанием «несоответствия» между присущими им пространственным распределением валентной электронной плотности и ядерной конфигурацией. Действительно, для молекулы метана CH_4 характерно одинаковое (тетраэдрическое) пространственное распределение и ядер, и зарядовой плотности валентных электронов. В молекуле аммиака NH_3 такого совпадения уже нет: на фоне тригонально-пирамидальной ядерной конфигурации распределение валентной электронной плотности имеет квазитетраэдрический вид; одна валентная электронная пара «вытолкнута» за пределы ядерного остова молекулы, и этим определяется бóльшая реакционная способность аммиака. Еще больше расхождение проявляется между угловой ядерной конфигурацией и квазитетраэдрическим распределением валентной электронной плотности в молекуле воды OH_2 ; здесь уже две валентные электронные пары «вытолкнуты» за пределы ядерного остова молекулы, что обеспечивает очень высокую реакционную способность воды.

Использование принципа изоэлектронности иногда наталкивается на определенные трудности, но в целом он является весьма действенным при изучении молекулярной структуры и, главное, при интерпретации наблюдаемых закономерностей изменения свойств в рядах разнохарактерных неорганических молекул.

КОНЦЕПЦИЯ ОСТОВНЫХ ОРБИТАЛЕЙ. ТЕОРЕМА ВИРИАЛА

Все явления, относящиеся к химической форме движения материи, т. е. все собственно химические явления, имеют в основе электроноядерные взаимодействия и изменение этих взаимодействий в двух- и многоатомных (молекулярных) системах. Поэтому естественно, что в теоретической химии наиболее важны представления об электронном строении молекул, комплексов и кристаллов. Содержание этой, равно как и еще нескольких глав части I, составляют основные в этом отношении квантово-химические концепции — их обоснование, сущность, границы применимости.

5.1. Валентное приближение в теории МО и теорема вириала

Концепция, отражающая весьма высокую роль остовных орбиталей атомов в химических связях [3, 60], является новой теоретической концепцией, построению которой предшествовал критический анализ традиционных представлений. Поэтому, прежде всего, остановимся на основных положениях теории канонических делокализованных молекулярных орбиталей как ведущей и наиболее последовательной теории электронного строения молекул.

Одноэлектронное приближение указывает на доминирующую роль заселенных электронами и вакантных валентных делокализованных МО в формировании большинства свойств молекул и комплексов.

Простая МО ЛКАО-теория электронного строения молекул и комплексов отводит главную роль валентным электронам (орбиталям) взаимодействующих атомов, считает важнейшим эффектом образование делокализованных МО при взаимодействии валентных АО в соответствии с точечной группой симметрии молекулы, приписывает образованию и заселению электронами связывающих МО роль основного фактора в понижении полной энергии молекулы по сравнению с суммой полных энергий соответствующих свободных атомов, т. е. рассматривает действие этих МО как главный вклад

в экзoeffект образования химических связей (с учетом изменяющегося межэлектронного отталкивания, возникающего межъядерного отталкивания, электронной корреляции). При этом первостепенное значение приписывается накоплению валентного электронного заряда в районе связи между ядрами или атомными остовами. Эта теория не отрицает, но и не учитывает в явной форме изменение состояния (энергии и пространственной протяженности) остовных электронов в атомах при образовании молекулы. В простейшей схеме МО ЛКАО считается, что вклады внутренних атомных орбиталей взаимно компенсируются и суммарная энергия связывания обеспечивается верхними связывающими занятыми валентными МО, антисвязывающие партнеры которых вакантны либо заселены электронами частично.

Таким образом, парадигма теории МО ЛКАО состоит в признании за делокализацией валентной электронной плотности на канонических МО роли решающего и даже исключительного фактора, определяющего главные свойства молекулы, начиная с ее стабильности и первопричины образования. Но есть веские основания подвергнуть такие представления определенному сомнению. Эти основания восходят к теореме вириала и результатам экспериментального и теоретического исследования электронного строения комплексов.

Сформулированная впервые Р.Клаузиусом теорема вириала (ТВ) есть следствие второго закона Ньютона. Она представляет собой фундаментальное и весьма общее соотношение, которое может быть в одном и том же плане отнесено к законам сохранения моментов и энергии. Область применимости ТВ включает в себя все сферы физики: ТВ «находит бесчисленные применения в физических проблемах, простирающихся от атомов и молекул до галактик» [61].

Поскольку электростатические взаимодействия включают в себя обратноквадратичные силы, ТВ утверждает, что средняя кинетическая энергия системы равна ее вириалу, т. е.

$$2\bar{T} = -\bar{V} \quad (5.1)$$

при условии нулевого давления на граничной поверхности системы. Соотношение (5.1) дает ключ к пониманию как механизма звездных систем, так и состояния и поведения электронов в атомах, молекулах и кристаллах.

Рассмотрим теорему вириала для молекулы с фиксированными ядрами. Полная энергия E постоянна для замкнутой системы и есть функция межъядерных расстояний. Поэтому

$$2\bar{T}_e + \bar{V} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} \frac{\partial E}{\partial R_{\alpha\beta}} = 0,$$

или

$$2\bar{T}_e + \bar{V} + \sum_{\mu} R_{\mu} \frac{\partial E}{\partial R_{\mu}} = 0,$$

если R_{μ} — набор межъядерных расстояний, причем $E = \bar{T}_e + \bar{V}$. Тогда для двухатомной молекулы (с одним межъядерным расстоянием R)

$$2\bar{T}_e + \bar{V} + R \frac{dE}{dR} = 0.$$

Если $E(R)$ задана, легко найти зависимости средних кинетической и потенциальной энергий от R :

$$\bar{T}_e = -E - R \frac{dE}{dR}, \quad \bar{V} = 2E + R \frac{dE}{dR}. \quad (5.2)$$

Эти соотношения позволяют найти изменения \bar{T}_e и \bar{V} при взаимодействии двух свободных атомов, т. е. при образовании химической связи в двухатомной молекуле. В соответствии с ТВ для двух изолированных атомов с суммарной полной энергией E_{∞} справедливы следующие равенства:

$$(\bar{T}_e)_{\infty} = -E_{\infty}, \quad \bar{V}_{\infty} = 2E_{\infty}. \quad (5.3)$$

При равновесном межъядерном расстоянии R_e величина $\frac{dE}{dR}$ равна нулю (минимум E), так что из (5.2) следует

$$(\bar{T}_e)_{R_e} = -E_{R_e}, \quad \bar{V}_{R_e} = 2E_{R_e}. \quad (5.4)$$

Наконец, из (5.3) и (5.4) получаем неравенства

$$\begin{aligned} (\bar{T}_e)_{R_e} - (\bar{T}_e)_{\infty} &= -(E_{R_e} - E_{\infty}) > 0, \\ \bar{V}_{R_e} - \bar{V}_{\infty} &= 2(E_{R_e} - E_{\infty}) < 0. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Выполнение неравенств (5.5) необходимо для образования устойчивой (к диссоциации) молекулы. Таким образом, возникновение стабильной молекулы ($\Delta E < 0$, $D_e > 0$), т. е. образование

химической связи, обязательно сопровождается увеличением кинетической энергии и уменьшением потенциальной энергии. Именно на этом аспекте ТВ подробно остановимся при обсуждении феномена химической связи.

По данным валентных рентгенофотоэлектронных спектров [62, 63], в электронной структуре большинства комплексов многие занятые электронами МО существенно дестабилизированы по сравнению с соответствующими валентными орбиталями свободных атомов (рис. 10), причем чем сложнее комплекс, чем больше он содержит центров и электронов, тем сильнее выражена дестабилизация.

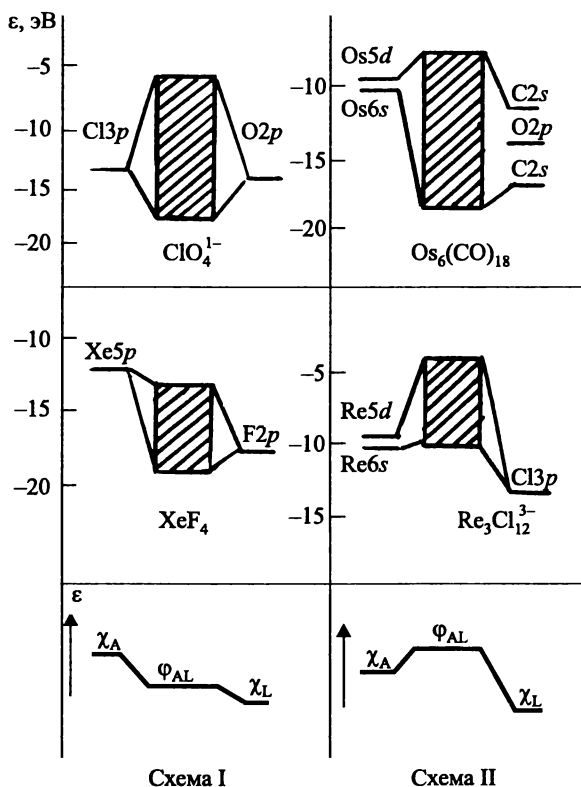


Рис. 10. Сравнение энергии занятых молекулярных орбиталей в комплексах с энергиями соответствующих валентных орбиталей свободных атомов.

Вакантные разрыхляющие МО не указаны, так как по энергии они всегда лежат выше АО.

Энергии делокализованных валентных МО лежат в области энергий соответственных АО (схема I) или даже выше этой области (схема II), но, как правило, не опускаются ниже этой области; по крайней мере, в большинстве случаев *сразу все* занятые МО не лежат по энергии ниже исходных АО. Поэтому занятые электронами валентные делокализованные МО нельзя рассматривать как связывающие и тем более как сильно связывающие. Возникновение и действие всех этих МО в электронной структуре комплекса не отвечает экзoeffекту образования химических связей (необходимо к тому же учесть эндоэффекты увеличения межэлектронного отталкивания при заселении делокализованных МО валентными электронами). Кроме того, описание энергетике химических связей в простой МО ЛКАО-теории за счет лишь таких МО противоречит теореме вириала [62, 63], поскольку образование занятых электронами делокализованных МО сопровождается уменьшением кинетической энергии ($\Delta T_1 < 0$) и возрастанием или малым изменением потенциальной энергии ($\Delta V_1 \geq 0$).

Вместе с тем в рентгенофотоэлектронных спектрах внутренних уровней всегда наблюдаются сильное понижение энергии, стабилизация всех остовных* уровней центральных атомов при одновременно малых, как правило, изменениях энергий остовных уровней лигандов (рис. 11). Эта стабилизация вызвана интерференцией валентных АО при образовании делокализованных МО с сопутствующим уменьшением валентной электронной плотности в области атомных остовов и полностью отвечает уменьшению их внутреннего экранирования. При этом происходит резкое сжатие стабилизирующихся остовных орбиталей (главным образом, центральных атомов) с повышением кинетической энергии ($\Delta T_2 > 0$) и сильным понижением потенциальной энергии ($\Delta V_2 < 0$), так что в итоге $\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2 > 0$, $\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2 < 0$ и экзoeffекты образования химических связей $\Delta E = \Delta T + \Delta V < 0$ удовлетворяют теореме вириала.

Изменение энергий квазиатомных (остовных и некоторых валентных, не участвующих в связях с центральным атомом) уровней лигандов представляет собой не только дестабилизацию. По-видимому, возможна и стабилизация некоторых квазиатомных

* Для краткости будем называть этим термином внутренние уровни и те валентные орбитали атома, которые не участвуют в образовании химических связей (делокализованных МО) в комплексе и остаются квазиатомными

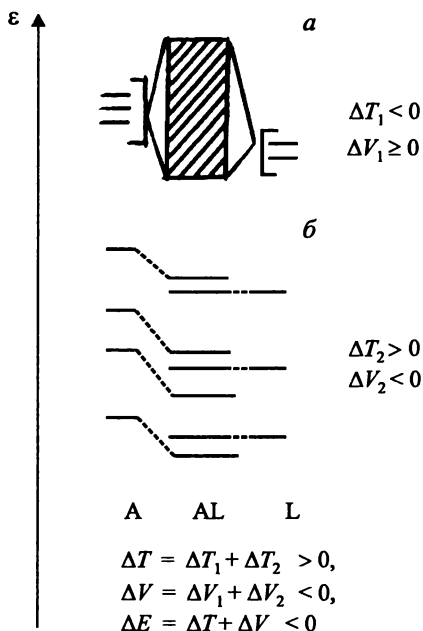


Рис. 11. Изменения энергии валентных (а) и остовных (б) атомных орбиталей при образовании химических связей.

уровней лигандов, особенно при небольших различиях в электроотрицательностях центрального атома и лигандов, а также в гомоатомных молекулах. Скорее всего, можно говорить о некоей компенсации экзо- и эндоэффектов на остовных уровнях L: с одной стороны, накачка валентных электронов на лиганды L (из-за большей электроотрицательности L, чем у центральных атомов A) при образовании связей A-L, т.е. при образовании валентных МО, и вызванная этим дестабилизация остовных электронов лигандов, с другой стороны, стабилизация остовных электронов лигандов за счет делокализации их валентных электронов по молекулярным орбиталям комплекса; для остовных электронов центральных атомов оба этих эффекта действуют в одном (экзо)направлении.

Таким образом, в многоатомных многоэлектронных комплексах экзоэффекты образования химических связей обусловлены стабилизацией остовных уровней. В некоторых молекулах эти экзо-

эффекты полностью или частично возникают за счет стабилизации (т. е. за счет образования сильносвязывающих) делокализованных валентных молекулярных орбиталей. Первая ситуация (экзоэффект связи обусловлен только стабилизацией связывающих МО) представляется исключительной и реализуется, очевидно, в молекуле H_2 , лишенной каких-либо остовных электронов. В этом случае понижение полной энергии обусловлено только образованием сильносвязывающей МО, которая из-за отсутствия остовных АО и, несмотря на делокализованный характер, претерпевает [64, 65] клубковое сжатие (по сравнению с исходными атомными $1sH$ -орбиталями), что обеспечивает выполнение теоремы вириала.

Другая ситуация, когда экзоэффект связей частично обусловлен образованием сильносвязывающих МО наряду со стабилизацией остовных АО, представляется промежуточной между предельным вариантом H_2 и большинством многоцентровых многоэлектронных комплексов. Она характерна для малых молекул, т. е. для молекул с малыми невалентными электронными атомными остовами, например, LiH , NH_3 , CH_4 , CO . В их электронной структуре эффекты взаимного экранирования электронов валентных делокализованных МО и внутренних атомных уровней не столь значительны и допускают стабилизацию занятых валентных МО наряду со стабилизацией остовных АО. В таких молекулах экзоэффекты химических связей во многом (при малом экранировании — решающим образом) определяются энергетической стабилизацией делокализованных МО, имеющих здесь, действительно, связывающий характер. Но даже в малых молекулах действие занятых связывающих МО не обеспечивает полного экзоэффекта связей, понижения полной энергии при образовании молекулы из свободных атомов. Эта стабилизация МО происходит наряду с уже рассмотренными эффектами стабилизации остовных электронных уровней и сопровождается клубковым сжатием МО.

Представления о различиях во взаимном экранировании позволяют говорить о трех различных типах молекул, в которых связи образуются за счет стабилизации:

- только занятых валентных МО (H_2);
- как валентных МО, так и внутренних электронных уровней составляющих молекулу атомов (LiH , NH_3 , CH_4 , CO и др.);
- только невалентных атомных уровней, в то время как все заселенные электронами валентные МО дестабилизированы или, по

крайней мере, не вносят значительного вклада в экзотические эффекты образования химических связей (многоцентровые многоэлектронные комплексы).

Важным фактором электронной структуры молекул с малыми атомными остовами и тем более при их отсутствии является сжатие валентных делокализованных МО (иногда подтверждаемое результатами неэмпирических расчетов). Они стабилизированы относительно исходных атомных орбиталей, т. е. реально обладают связывающим характером. В многоцентровых многоэлектронных комплексах не происходит сжатия валентных делокализованных МО. Именно поэтому такие МО дестабилизированы по сравнению с исходными АО и не имеют связывающего характера. На отсутствие сжатия валентных АО в электронной структуре сложных комплексов указывает фиксируемое в рентгенофотоэлектронных спектрах понижение энергии всех остовных уровней центральных атомов, а иногда и лигандов. С позиции эффекта внутреннего экранирования такие сдвиговые эффекты не совместимы со сжатием делокализованных МО.

В молекулах с малыми остовами квазиатомных орбиталей стабилизация занятых валентных делокализованных МО во многом определяется симметрией МО по сравнению с симметрией остовных АО (в частности, благоприятна стабилизация валентных π -МО на фоне одних лишь σ -АО остовов), а также с энергетическими соотношениями орбиталей. При упрощенном подходе можно полагать, что в отсутствие остовных орбиталей с той же симметрией, что и симметрия делокализованных МО, эти занятые МО сжаты и стабилизированы, являются, действительно, связывающими по энергиям и вносят существенный вклад в экзотический эффект химических связей. Когда же в электронной структуре молекулы есть остовные орбитали с той же симметрией, что и симметрия делокализованных МО, такие МО в соответствии с правилом непересечения [58] дестабилизированы, не обладают связывающим характером и не вносят вклада в понижение полной энергии молекулы. Стабилизации делокализованных МО способствует также отсутствие остова на одном из атомов, участвующих в связи (например, на атоме Н в связи С-Н в CH_4); в таком случае экранирование (точнее, его отсутствие) делает соответствующую молекулярную орбиталь ответственной за связывание.

5.2. Стабилизация внутренних уровней атомов в молекуле

Результаты *ab initio* расчетов методом ССП МО ЛКАО [66] электронной структуры некоторых малых молекул (CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , C_2H_2 , B_2H_6 , BF , CO , N_2) как в базисе неварьируемых атомных орбиталей, так и с использованием (на основе идеи Лёвдина) масштабных факторов для всех базисных волновых функций прямо указывают на сжатие одних и расширение других АО при образовании МО как на главное явление, сопровождающее возникновение химической связи. При этом существенным фактором являются эффекты взаимного экранирования электронов на разных орбиталях (как на остовных уровнях, так и валентных МО). Эти эффекты заметно различаются для разных молекул, что, вероятно, является одной из главных причин различий в их свойствах. Обращает на себя внимание тот факт, что вклады и *делокализации*, и *сжатия* электронной плотности в полную энергию молекулы CH_4 (в суммарную энергию ее связей) отрицательны, тогда как в случае молекулы N_2 вклад делокализации орбиталей положителен, а решающим оказывается отрицательный вклад сжатия орбиталей, который единственно обеспечивает понижение полной энергии молекулы относительно изолированных атомов.

При образовании молекулы N_2 валентные $2s$ -орбитали N эффективно взаимодействуют как друг с другом, так и с $2p_\sigma$ -орбиталями другого атома N. Тройная связь $\text{N}\equiv\text{N}$ в молекуле N_2 образована электронами всех валентных МО, но основной вклад в эту связь вносят электроны $2\sigma_g^+$ -МО и $1\pi_u$ -МО, в то время как электроны на МО $3\sigma_g^+$ и $2\sigma_u^-$ можно считать практически несвязывающими. Это отличается от тривиального утверждения о главном вкладе в связь $\text{N}\equiv\text{N}$ электронов $1\pi_u$ -МО и $3\sigma_g^+$ -МО, образованных в основном при взаимодействии $2p_{\pi 1^-}$, $2p_{\pi 2^-}$ и $2p_\sigma$ -АО, и о практически отсутствии (скомпенсированности) вклада электронов $2\sigma_g^+$ -МО и $2\sigma_u^-$ -МО, образующихся, главным образом, при взаимодействии $2s$ -АО. Именно валентный характер $\text{N}2s$ -АО обеспечивает их эффективное взаимодействие друг с другом и с $\text{N}2p_\sigma$ -АО и приводит к образованию валентных молекулярных орбиталей $2\sigma_g^+$, $2\sigma_u^-$, $3\sigma_g^+$ и $3\sigma_u^-$. В результате обсуждаемых взаимодействий (в пределах одного и того же неприводимого представления \sum_g^+ или \sum_u^- точечной группы симметрии $D_{\infty h}$) энергия $2\sigma_g^+$ -МО резко понижена, а энергия $3\sigma_g^+$ -

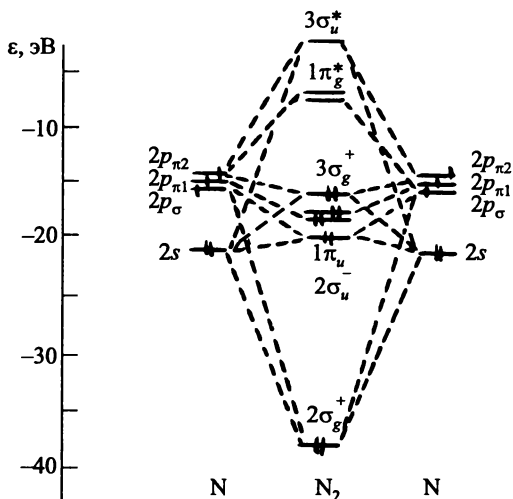


Рис. 12. Электронная структура молекулы N_2 .

МО повышена, что переводит ее из связывающей в практически несвязывающую. Энергия же $2\sigma_u^-$ -МО понижена, что переводит ее из разрыхляющей почти в несвязывающую, а энергия соответственной вакантной $3\sigma_u^-$ -МО повышена (рис. 12).

Все это полностью соответствует известному в квантовой механике правилу непересечения Неймана — Вигнера [56, 58]: энергетические кривые МО с одинаковой симметрией не пересекаются; кривые таких орбитальных энергий претерпевают взаимное отталкивание. Что же касается участия в образовании связей в молекуле N_2 внутренних электронных уровней атомов N, а именно — остовных $N1s^2$ -уровней, то сейчас невозможно сделать на этот счет какие-либо количественные выводы из-за отсутствия надежных экспериментальных данных об энергиях $N1s^2$ -уровней в свободных атомах N и молекуле N_2 . Но иллюстрирующие релаксацию $N1s^2$ -уровней оценки возможны. В свободном атоме $N(4S)$ каждый $1s$ -электрон находится в кулоновском поле с эффективным зарядом $z_{эф} = +6, 10$, чему соответствует энергия $1s^2$ -электронной пары $-1012, 5$ эВ. При образовании молекулы $N_2(1 \sum_g^+)$ один $2p$ -электрон каждого атома N делокализуется на МО $3\sigma_g^2$, в результате чего его экранирующее воздействие на $1s^2$ -электроны ослабевает. По оценке [43] это ослабление составляет около 10%. Тогда в молекуле N_2 $1s^2$ -

электроны находятся в кулоновском поле с $z_{\text{эф}} = +6,11$ и имеют энергию $E(1s^2) = -1015,8$ эВ. Таким образом, лишь за счет этого фактора понижение полной энергии при образовании молекулы N_2 приобретает большое значение — $6,6$ эВ (при суммарной энергии связи N–N в N_2 $9,8$ эВ).

Разумеется, теорема вириала строго применима лишь к полной энергии молекулы, а не к энергиям ее орбиталей или энергиям совокупностей МО. Приведенные ранее рассуждения были сделаны в рамках того существенного приближения (его часто используют в квантовой химии), что сумма орбитальных энергий занятых электронных состояний в молекуле изменяется подобно полной энергии молекулы [57]. Отметим, что это приближение — более тонкое, чем используемое в простых полуэмпирических подходах теории МО приближение равенства суммарной энергии заселенных МО и полной энергии молекулы.

Важный момент теории — распределение электронной плотности на двух-, трех- или многоцентровых связях в молекулах. Традиционные представления об обязательном накоплении зарядовой плотности валентных электронов между ядрами (остовами) ковалентно связанных атомов нельзя считать доказанными. Речь идет об увеличении электронной плотности в области связи по сравнению с суммарной электронной плотностью при простом наложении зарядовых плотностей валентных орбиталей двух соответствующих не взаимодействующих атомов, сближенных на характеристичное для молекулы равновесное межъядерное расстояние, т. е. по сравнению с электронной плотностью «промолекулы». Накопление электронной плотности на связях определено происходит лишь в некоторых малых молекулах (в H_2 такое накопление, безусловно, имеет место) или в малых фрагментах больших молекул при неперменном условии, что атомные остовы очень малы или вообще отсутствуют. В этих молекулах накопление электронного заряда на связях сопровождается сжатием электронных облаков валентных делокализованных молекулярных орбиталей (они здесь, действительно, связывающие) и соответствующим понижением потенциальной и полной энергий.

В молекулах с достаточно большими атомными остовами распределение электронной плотности иное. Сжатие валентных МО не имеет места; в его отсутствие накопление валентного электронного заряда на связях невыгодно (в соответствии с теоремой вириала)

относительно потенциальной и, следовательно, полной энергии и поэтому обычно не происходит.

Наиболее удобной для анализа особенностей электронного распределения в системе связанных атомов и анализа перераспределения электронов в системе при образовании химических связей между атомами является функция деформационной электронной плотности (ДЭП) [67]

$$\delta\rho(r) = \rho_{\text{эксп}}(r) - \sum_n \rho_n(r),$$

представляющая собой разность между полной экспериментальной электронной плотностью реальной молекулы $\rho_{\text{эксп}}(r)$ и суммарной электронной плотностью $\rho_n(r)$ для совокупности n сферически симметричных атомов, расположенных так же, как и в реальной системе (электронная плотность «промолекулы»).

Имеющиеся результаты прецизионного определения и теоретического расчета деформационной электронной плотности для многоцентровых многоэлектронных молекул и комплексов обнаруживают весьма небольшие максимумы $\delta\rho(r)$ на связях между атомами с большими остовами, в частности, на кратных связях М-М, и внутри M_n -групп двух-, трех- и четырехъядерных кластеров [67, 68] даже в отсутствие мостиковых лигандов. Несмотря на то, что определение разностной электронной плотности зависит от выбора модели «промолекулы», отсутствие больших максимумов $\delta\rho(r)$, которые, казалось бы, должны всегда проявляться в связывающих областях молекулы, указывает на необязательность накопления заряда на связи между атомами. Накопление зарядовой связывающей плотности в межъядерной области подобно молекуле H_2 не является характеристичным для ковалентных связей в общем виде [69].

В этом отношении показательны следующие результаты неэмпирических расчетов [70]: при сближении двух атомов He на расстояние $R = 1,50 \text{ \AA}$ (намного меньшее, чем $2,74 \text{ \AA}$ для ван-дерваальсового взаимодействия) в межъядерной области «молекулы He_2 » появляется значительная доля электронного заряда, что, как известно, отнюдь, не означает образования связи между атомами He. Общепринятые представления о том, что обусловленное перекрыванием валентных АО накопление заряда в межъядерной области всегда приводит к образованию связи (или что существует од-

нозначная взаимосвязь между этими двумя эффектами), не оправданы. Известно [71], что эксимер Xe_2 ($^1 \Sigma_g^+$, $E_{\text{дис}} \approx 0,03$ эВ) резко упрочняется при электронном возбуждении в Xe_2^* ($^1 \Sigma_u^+$, $E_{\text{дис}} \approx 3$ эВ). На потенциальной кривой $\text{Xe}(^1 S_0) + \text{Xe}(^1 S_0) \rightarrow \text{Xe}_2(^1 \Sigma_g^+)$ нет минимума, тогда как для $\text{Xe}(^1 S_0) + \text{Xe}^*(^3 P_1) \rightarrow \text{Xe}_2^*(^1 \Sigma_u^+)$ наблюдается глубокий минимум (~ 3 эВ), характерный для обычных связей. При электронном возбуждении зарядовая плотность существенно перераспределяется, по-видимому, уменьшаясь в межъядерной области и увеличиваясь в более удаленных от ядер областях, что вызывает стабилизацию остовных уровней атомов Хе и упрочнение системы Xe_2^* .

Отсутствие существенно повышенной (по сравнению с «промолекулой») электронной плотности на связях в межъядерных областях сходно по природе со сжатием и стабилизацией остовных электронных уровней атомов из-за уменьшения (в районе атомных остовов) зарядовой плотности валентных электронов, заселяющих делокализованные молекулярные орбитали. Трудно удержаться от того, чтобы не вспомнить эмоциональное откровение Ч. Коулсона: «Иногда мне кажется, что связь между двумя атомами стала такой реальной, такой осязаемой, такой близкой, что я почти могу ее увидеть. А затем я как бы просыпаюсь от шока, потому что химическая связь нереальна, она не существует; никто никогда ее не видел, никто никогда не сможет увидеть. Это частица моего воображения».

Обсуждая вклад в суммарную энергию связей в молекуле, который обусловлен изменением (сжатием) остовных орбиталей, следует помнить, что при малом изменении (сжатии) остовной орбитали изменение ее одноэлектронной энергии, изменение полной кинетической энергии молекулы, изменение полной потенциальной энергии молекулы оказываются, как правило, значительными (величины первого порядка малости, умноженные на большие значения энергии остовной орбитали). Однако вклад в энергию связей, в составную часть полной энергии молекулы, может оказаться величиной второго порядка малости (это — следствие принципа минимума энергии). Поэтому полная энергия молекулы и энергия ее связей не должны быть чувствительны (как следствие вариационного принципа) к малым изменениям (сжатиям) остовных орбиталей.

В последнее время предпринимаются попытки модифицировать простую МО ЛКАО-теорию за счет введения новых положений, главное из которых утверждает возможность образования делокализованных МО в электронной структуре молекулы при взаимодействии не только незаполненных валентных АО, но и полностью занятых электронами внутренних АО. Согласно работам [72, 73], любой рентгенофотоэлектронный спектр можно условно разделить на три области:

1. Область с энергиями 0–15 эВ со слабо разрешенной структурой, отвечающую электронам внешних молекулярных орбиталей (ВМО). Эти ВМО образованы в основном из незаполненных валентных АО. Многие из занятых ВМО дестабилизированы и не обладают связывающим характером.

2. Область с энергиями 15–50 эВ с хорошо разрешенной, как правило, структурой, обусловленной электронами внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО). Эти ВВМО в большой степени состоят из заполненных АО, имеющих то же главное квантовое число n , что и незаполненных валентных АО, дающих обычные ВМО ($2s^2$ для N, $6p^6$ для U с его незаполненными валентными $6d$ -АО). Такие АО во многих случаях эффективно взаимодействуют друг с другом, и образующиеся при этом полностью занятые ВВМО так же, как и валентные ВМО, расщеплены по энергии на разруляющие и связывающие (иногда сильно связывающие) состояния. В некоторых случаях образуются преимущественно связывающие ВВМО, и поэтому электроны ВВМО в совокупности вносят существенный вклад в энергию химических связей. ВВМО (наряду с ВМО) ответственны за энергетику химических связей.

3. Область спектра электронов с энергией более 50 эВ, в которой проявляются внутренние (или остовные) молекулярные орбитали (ОМО). Наблюдение энергетической структуры электронов в спектре затруднено из-за ограничений разрешающей способности спектрометра.

При обсуждении роли остовных электронов в образовании молекулы следует иметь в виду, что в традиционных полуэмпирических методах используется приближение «замороженности» остовных орбиталей, в котором принимается неизменность волновых функций остовных электронов при вступлении атомов в химические связи в молекуле. Здесь задача сводится к решению системы валентных электронов во внешнем поле, создаваемом ядрами и остовными

электронами. При вычислении суммарной энергии связей в молекуле учитывается, естественно, вклад, обусловленный изменением взаимодействия остовных электронов с валентными электронами при переходе от свободных атомов к молекуле. При этом одноэлектронные энергии остовных орбиталей в молекуле можно приближенно вычислить как средние значения соответствующих операторов Фока. Эти энергии отличны от энергий этих же орбиталей в свободных атомах из-за возникновения взаимодействий (в молекуле) остовных электронов с электронами и ядрами других атомов, а также из-за изменения взаимодействий (при образовании молекулы) с валентными электронами того же атома (см. Приложение 2).

ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНОСТИ

В этой книге нет, как уже было сказано в Предисловии, глав об электронной структуре молекул. Нет в ней и теории молекулярных орбиталей как таковой — ведь эта теория изложена во многих монографиях, например, в классических монографиях Ч. Коулсона [56] и С. Фудзинага [58], хотя теория МО будет затронута в этой главе весьма основательно. Парадигма молекулярных орбиталей простирается от ответа на изначальный вопрос «молекулярный мир — почему он существует?» до интерпретации принципа периодичности и периодической системы химических элементов как упорядоченного множества (через принципы изоэлектронности и изолюбальности). И, разумеется, без теории МО современная теория валентности атомов в молекулярных системах просто бессмысленна.

6.1. Кратность двухцентральной связи и валентность атома в молекуле

Под *валентностью атома* понимают количественную меру его способности к образованию химических связей. Понятие валентности относится к категории фундаментальных научных понятий, «имеет более чем вековую историю и за этот срок претерпело огромную эволюцию. Многие существенные черты понятия изменились до неузнаваемости. За сто лет понятие валентности обросло множеством терминов-спутников, большинство из которых появились единственно из-за укоренившейся привычки химиков заменять объяснение непонятных явлений придумыванием для них специальных названий» [74]. Определение валентности в наиболее общей форме непосредственно связано с атомом, хотя строгая физическая теория делокализованных молекулярных орбиталей, в принципе, вполне может обойтись и без привлечения понятия атома для описания всей совокупности свойств молекулы и отличительных черт ее электронной структуры. Традиция представлять себе молекулу исходя из понятия атома и связи произвольна по своей сути, но удовлетворяет физической интуиции [64, 65]. Валентность, эта фундаментальная и универсальная характеристика связанных в моле-

кулу атомов, должна быть строго, полно и точно охарактеризована с физико-математических позиций, без какого бы то ни было эмпирического формализма.

Атом в молекуле описывают, считая его измененным, находящимся в «модифицированном (промотированном) состоянии». Выделение атома в молекуле предполагает, что при образовании молекулы атом модифицируется так, чтобы были достигнуты параметры его электронной структуры, необходимые для реализации соответствующей валентности. Валентность атома не является инвариантной, но изменяется в определенных физических пределах при изменении его окружения в молекулярной системе. Валентность может быть переменной, но обязательно действительной неотрицательной величиной.

Не существует сколько-нибудь определенных соотношений между валентностью атома в молекуле или комплексе и его степенью окисления, координационным числом, эффективным зарядом, определяемым из рентгенофотоэлектронных данных по энергиям основных уровней [11].

В теории локализованных связей валентность атома отождествляют с числом двухэлектронных двухцентровых связей, образуемых этим атомом в молекуле. Действительно, для возникновения единичной химической связи генезис пары электронов безразличен: образуется связь при взаимодействии неспаренных электронов центрального атома и лиганда или за счет неподеленной электронной пары центрального атома и вакантной орбитали лиганда, или, наконец, при взаимодействии неподеленной электронной пары лиганда и вакантной орбитали центрального атома. Поэтому независимо от ковалентного, донорно-акцепторного или дативного двухэлектронного взаимодействия атомных орбиталей *валентность* приравнивается к числу использованных в связывании валентных орбиталей атома, какова бы их исходная электронная заселенность ни была. Участие вакантных виртуальных орбиталей атома в образовании связей, отнюдь, не является надуманным атрибутом теории и подтверждено многочисленными прецизионными рентгеноспектральными исследованиями. Потенциальные валентные возможности изолированного атома определяются числом пригодных (по энергетическим и пространственным характеристикам) для образования связей валентных атомных орбиталей независимо от их электронной заселенности в свободном, несвязан-

ном, атоме (заняты они неспаренными электронами или неподеленными электронными парами или просто вакантны). Но установить число этих валентных АО удастся лишь в редких случаях. Даже в классическом примере атома С, обладающего четырьмя ВАО ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) с близкой пространственной протяженностью и небольшой разницей в энергиях (≈ 5 эВ), тезис о четырехвалентности не является абсолютно строгим. Действительно, в электронной структуре молекулы CH_4 наряду с четырехвалентным состоянием sp^3 двухвалентное состояние s^2p^2 (с валентно неактивной электронной парой s^2) играет весьма существенную роль [3, 4, 56].

В методе МО простейшее определение валентности атома может быть дано в рамках теории локализованных молекулярных орбиталей. Если все МО локализованы на двухцентровых связях и в этих связях участвуют гибридные орбитали некоторого атома А (причем одна гибридная орбиталь входит в состав только одной локализованной молекулярной орбитали (ЛМО)), то *валентность* атома А равна числу таких гибридных АО или числу указанных ЛМО.

Строгая квантово-химическая теория валентности возможна лишь в рамках метода делокализованных МО. Бесспорно, что и в теории делокализованных молекулярных орбиталей характеристикой валентности атома должно служить реальное число образуемых им в молекуле связей; это отвечает самой сути понятия валентности. Такое определение наталкивается на серьезные трудности, так как ассоциация единичной связи и двухэлектронной молекулярной орбитали возможна лишь в предельном случае, когда молекулярная орбиталь преимущественно локализована в пределах двухцентрового фрагмента молекулы.

Наиболее просто определить в теории МО *формальную валентность* атомов в двухатомной молекуле и формальную кратность двухцентровой связи в ней, исходя из разности между числом электронов на связывающих МО и числом электронов на разрыхляющих МО и отождествляя формальную валентность и кратность с половиной этой разности.

В теории делокализованных молекулярных орбиталей трудности определения *истинной валентности* атома вызваны вовлечением атома в «парциальное» связывание. В расчетах молекулярных орбиталей, включающих в себя все валентные электроны, учиты-

ваются взаимодействия между всеми валентными орбиталями всех атомов молекулы, и в результате вычислений для молекулы строится бесспиновая матрица электронной плотности, отражающая детальную картину электронной структуры всех связей в молекуле. При этом индивидуальный порядок связей для каждой пары валентных орбиталей обычно не является целочисленным и не ассоциируется с электронной парой. Далее, часто из совокупности молекулярных орбиталей не вытекает очевидным образом представление о присущей молекуле равноценности всех ее химических связей, каждая из которых обеспечивается (эффективно) электронной парой. В частности, в молекулах NH_3 и CH_4 имеются соответственно три и четыре двухэлектронные связи, эквивалентность которых в пределах каждой молекулы в теории МО, отнюдь, не ассоциируется с валентными электронными конфигурациями $\text{NH}_3 - (a'_1)^2(e')^4$ и $\text{CH}_4 - (a_1)^2(t_2)^6$, поскольку в этих молекулярных системах максимально допустимо соответственно только двух- и трехкратное орбитальное вырождение.

6.2. Молекулярно-орбитальная теория

Молекулярно-орбитальная теория кратности связи и валентности атомов в молекулах развита в работах [75–88]. Квантово-химическое определение кратностей связей и валентностей атомов связано с матрицей плотности, рассчитываемой методом ССП МО ЛКАО в базисе атомных орбиталей.

Молекулярно-орбитальное определение *кратности связи* K_{AB} атомов А и В в молекуле с замкнутой или открытой электронной оболочкой должно удовлетворять следующим условиям:

- 1) кратность связи должна быть вещественным числом, два атома А и В считаются несвязанными, если $K_{AB} = 0$;
- 2) для гомонуклеарных двухатомных молекул кратность связи должна быть равна половине разности занятых связывающих и разрыхляющих одноэлектронных молекулярных спин-орбиталей;
- 3) кратность связи должна быть инвариантна относительно унитарных преобразований базисных волновых функций (спин-орбиталей) любого из атомов, входящих в состав молекулы, т. е. относительно гибридизации и ориентации атомных спин-орбиталей.

Этим условиям удовлетворяет такое определение кратности связи:

$$K_{AB} = 2 \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} w_{ab}.$$

Здесь A и B — атомные центры; a и b — соответствующие базисные спин-орбитали; w_{ab} — обобщение индексов Вайберга [89] для пространства спин-орбиталей:

$$w_{ab} = \sum_i \sum_j c_{ai} c_{bi}^* c_{aj}^* c_{bj},$$

c_{ai} — a -й коэффициент разложения i -й молекулярной спин-орбитали по атомным спин-орбиталям лёвдинского базиса.

Итак,

$$K_{AB} = 2 \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \sum_i \sum_j c_{ai} c_{bi}^* c_{aj}^* c_{bj} = \sum_i \sum_j 2 \left(\sum_{a \in A} c_{ai} c_{aj}^* \right) \left(\sum_{b \in B} c_{bj}^* c_{bi} \right).$$

Это определение имеет смысл в любых вариантах теории ССП МО ЛКАО (например, в методе Рутаана), если под базисными функциями понимать именно лёвдинские орбитали, которые вполне можно трактовать как «ортогонализированные атомные орбитали».

В соответствии с условием 2) кратность связи в двухатомной гомонуклеарной молекуле должна быть равна числу электронных пар, обеспечивающих связь. Действительно, молекулярно-орбитальные расчеты кратности связи в нескольких двухатомных гомонуклеарных молекулах полностью и строго подтверждают это (табл. 7). В этой таблице приведены также термы двухатомных (и тем самым линейных) молекул и молекулярных ионов. Напомним, что электронные состояния линейных молекул можно классифицировать по значениям момента количества движения и спина, т. е. по термам, аналогичным атомным термам Рассела — Саундерса. Молекулярному терму принадлежат многоэлектронные собственные функции оператора энергии заданной конфигурации, которые преобразуются по одному и тому же неприводимому представлению пространственной группы симметрии молекулы. Заданная электронная конфигурация предполагает определенную систему базисных функций, и для построения молекулярных термов важны свойства симметрии этих функций, поэтому такое построение осуществляется методами теории групп.

Таблица 7. Кратности связей в двухатомных гомонуклеарных молекулах

Молекула	Электронная конфигурация молекулы без внутренних оболочек	Терм	Кратность связи
H_2^+	$1\sigma_g^1$	$2 \sum_g^+$	0,50
H_2	$1\sigma_g^2$	$1 \sum_g^+$	1,00
He_2^+	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^1$	$2 \sum_u^+$	0,50
He_2	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$	—	0
Li_2	$2\sigma_g^2$	$1 \sum_g^+$	1,00
Be_2	$2\sigma_g^2 2\sigma_u^2$	—	0
B_2	$2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2$	$3 \sum_g^-; 1 \Delta_g$	2,66
C_2	$2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^2$	$3 \sum_g^-$	2,00
C_2	$2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4$	$1 \sum_g^+$	3,75
N_2^+	$2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^1$	$2 \sum_g^+$	2,50
N_2^+	$2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^3$	$2 \Pi_u$	2,50
N_2	$2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$	$1 \sum_g^+$	3,00
O_2^+	$2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^1$	$2 \Pi_g$	2,60
O_2	$2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$	$3 \sum_g^-; 1 \Delta_g$	2,00
O_2^-	$2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3$	$2 \Pi_g$	1,80
F_2	$2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$	$1 \sum_g^+$	1,00

При этом необходимо учитывать, что молекулярные орбитали образованы из атомных орбиталей, имеющих одинаковые значения квантового числа m_l ; разным типам МО соответствуют определенные значения m_l . Молекулярные термы записываются в виде $2^{S+1}|M_L|$, где S имеет тот же смысл (полный спин), что и для атомов. Для различных M_L -состояний приняты следующие обозначения:

$M_L \dots$	0	± 1	± 2	± 3
Символ состояния...	Σ	Π	Δ	Φ

Если молекула обладает центром инверсии, то вводят дополнительные обозначения g и u .

В соответствии с ключевыми представлениями [76] о соотношении кратностей связей и валентности, точнее, о распределении валентности атома по его связям с остальными атомами молекулы, описываемом с помощью кратностей связей, валентность атома может быть определена как сумма кратностей всех связей, образу-

емых атомом в молекуле:

$$V_A = \sum_{B \neq A} K_{AB}.$$

В гомонуклеарных и гетеронуклеарных двухатомных молекулах валентность атомов совпадает, естественно, с кратностью связи. В ортонормированном базисе

$$V_A = 2 \sum_{a \in A} \left(P_{aa} - \sum_{a' \in A} |P_{aa'}|^2 \right).$$

Здесь P_{aa} и $P_{aa'}$ — заселенности и внутриатомный порядок связей спин-орбиталей, определяемые формулами

$$P_{aa} = \sum_i^{\text{occ}} c_{ai} c_{ai}^* \quad \text{и} \quad P_{aa'} = \sum_i^{\text{occ}} c_{ai} c_{a'i}^*.$$

Таким образом, валентность атома A в молекуле определяется матричными элементами $P_{aa'}$, относящимися лишь к атому A , т.е. валентным состоянием атома A в молекуле, которое зависит, вообще говоря, от всех атомов, образующих молекулу, и меняется от молекулы к молекуле. В валентно-гибридизованном базисе $P_{aa'} = 0$ при $a \neq a'$, и последнее выражение упрощается:

$$V_A = 2 \sum_{a \in A} (P_{aa} - |P_{aa'}|^2).$$

Для молекулярных систем с замкнутыми оболочками возможны дальнейшие упрощения, связанные с заменой спин-орбиталей пространственными орбиталями:

$$1) \quad K_{AB} = \sum_{\lambda \in A} \sum_{\sigma \in B} |P_{\lambda\sigma}|^2,$$

где $P_{\lambda\sigma}$ — элементы матрицы плотности, которые являются для замкнутых оболочек в ортогонализированном базисе индексом Вайберга и даются уравнением

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_k^{\text{occ}} c_{\lambda k} c_{\sigma k}^*;$$

$$2) \quad V_A = \sum_{B \neq A} K_{AB} = \sum_{\lambda \in A} 2P_{\lambda\lambda} - \sum_{\lambda \in A} \sum_{\lambda' \in A} |P_{\lambda\lambda'}|^2.$$

Здесь $2P_{\lambda\lambda} = \sum_{\sigma} |P_{\lambda\sigma}|^2$ в соответствии с известным уравнением Сейлема и Вайберга; $\sum_{\lambda \in A} P_{\lambda\lambda}$ — сумма всех орбитальных плотностей на атоме А, равная P_A , и поэтому

$$V_A = 2P_A - \sum_{\lambda \in A} \sum_{\lambda' \in A} |P_{\lambda\lambda'}|^2.$$

Альтернативное определение кратности связи предложено [90] для неортогонального базиса

$$K_{AB}^{(1)} = \sum_{\lambda \in A} \sum_{\sigma \in B} (PS)_{\lambda\sigma} (PS)_{\sigma\lambda}$$

и для открытых оболочек

$$K_{AB}^{(1)} = 2 \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} [(P^\alpha S)_{ab} (P^\alpha S)_{ba} + (P^\alpha S)_{ab} (P^\beta S)_{ba}],$$

где S — матрица перекрытия; $P^\sigma = \sum_{i=1}^{N_\sigma} c_i^\sigma c_i^{\sigma+}$ ($\sigma = \alpha$ или β).

Величины K_{AB} и $K_{AB}^{(1)}$ не обязательно целочисленные; они хорошо коррелируют с малликовской заселенностью $2 \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} P_{ab} S_{ab}$, где $S_{ab} = \langle \chi_a | \chi_b \rangle$. Величина K_{AB} всегда положительная, величина $K_{AB}^{(1)}$ может быть и отрицательной для химически несвязанных атомов А и В.

В формализме матриц плотности второго порядка электронная заселенность Q_A^e атома А равна

$$Q_A^e = \frac{1}{2} \left[\sum_{a, a' \in A} (PS)_{aa'} (PS)_{a'a} + \sum_{B (B \neq A)} \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} [(PS)_{ab} (PS)_{ba} + (P^S S)_{ab} (P^S S)_{ba}] + \sum_{a, a' \in A} (P^S S)_{aa'} (P^S S)_{a'a} \right],$$

где

$$\sum_A Q_A^e = N, \quad P = P^\alpha + P^\beta \quad \text{и} \quad P^S = P^\alpha - P^\beta.$$

Вводя понятия *полной валентности* V_A атома A , его *свободной валентности* F_A и используя выражение для K_{AB} в случае открытых оболочек, можно получить

$$V_A = \sum_{B(B \neq A)} K_{AB} + F_A.$$

Здесь

$$V_A = 2Q_A^e - \sum_{a, a' \in A} (PS)_{ab}(PS)_{ba} = 2 \sum_{a \in A} (PS)_{aa} - \sum_{a, a' \in A} (PS)_{aa'}(PS)_{a'a};$$

$$F_A = \sum_{a, a' \in A} (P^S S)_{aa'}(P^S S)_{a'a}.$$

В теории ССП индекс свободной валентности для систем с открытыми оболочками ($P^S = 0$) исчезает ($F_A = 0$), и $V_A = \sum_{B(B \neq A)} K_{AB}$. Используя заселенности атомных орбиталей n_a^M по

Малликену, при суммировании индексов $K_{AB}^{(1)}$ получаем [86]

$$V_A = \sum_{a \in A} [2n_a^M - (n_a^M)^2] - \sum_{a, a' \in A} (PS)_{aa'}(PS)_{a'a}.$$

Величина $[2n_a^M - (n_a^M)^2]$ есть мера потенциальной способности орбитали χ_a к связыванию в молекуле. Она имеет максимальное значение единица для орбитали с неспаренным электроном и минимальное значение нуль для вакантной или дважды заселенной (остовой или занятой неподеленной парой) орбитали, не участвующей в связывании. Орбиталь, включенная в неполяризованную локализованную двухэлектронную двухцентровую связь, характеризуется величиной $[2n_a^M - (n_a^M)^2] = 1$ и единичным вкладом в полную валентность атома. Частично ионный характер связи и различные эффекты делокализации вызывают отклонения от целочисленных значений величины $[2n_a^M - (n_a^M)^2]$ и тем самым значений V_A .

Концепцию K_{AB} , V_A и F_A можно обобщить на многодетерминантную волновую функцию в многоконфигурационном приближении в терминах двухэлектронной матрицы плотности [87, 88].

Молекулярно-орбитальная концепция кратности связей и валентности атомов тесно связана с неклассическими эффектами обмена во взаимодействии атомных орбиталей. Величины K_{AB} и V_A , вычисляемые по волновым функциям разного типа неэмпирической теории ССП МО ЛКАО, служат полезным связующим звеном между квантово-химическими расчетами и традиционными химическими концепциями. Они являются хорошей основой для интерпретации электронного строения молекулярных систем и особенно полезны в систематизации результатов, полученных для серии родственных молекул.

Имеется обширный расчетный материал по кратностям связей и валентностям атомов в различных неорганических и органических соединениях, включая координационные [80, 91]. В большинстве случаев их значения вычислены по бесспиновым матрицам плотности на основе теории ССП МО ЛКАО с учетом всех валентных электронов молекулы и всех электронных взаимодействий. Анализ этого материала показывает, что, во-первых, для большого ряда простых молекул вычисленные значения K_{AB} и V_A очень близки, и в теоретической химии они никогда не подвергались сомнению (например, $V_H = 0,98$; $V_C = 3,99$; $V_N = 2,98$; $V_O = 1,99$ в NH_3 , H_2O , HF , HCN). Это означает, что в строгой по физическому смыслу и использованным математическим методам теории делокализованных молекулярных орбиталей существует непредвзятый и надежный подход к количественному определению валентности атома, без которого любые, сколь угодно «математизированные» представления о природе молекулы никогда не будут полными.

Во-вторых, пренебрежимо малы валентные взаимодействия между неконтактирующими атомами в молекулярной системе. Но есть и значительные «исключения». Так, в молекуле озона O_3 кратности связей между соседними атомами (между центральным атомом $O_{(2)}$ и лигандами $O_{(1)}$ или $O_{(3)}$) далеки от двойных (1,26), но вклад делокализованного трехцентрового π -взаимодействия в эти двухцентровые связи весьма существен. Важной особенностью электронной структуры угловой молекулы O_3 (угол $O-O-O$ равен 117°) является заметное отличие от нуля кратности связи между концевыми атомами кислорода $O_{(1)}$ и $O_{(3)}$, исполняющими в этой молекуле роль лигандов. Этот эффект обязан своим происхождением специфике π -взаимодействий между валентными электро-

нами всех трех кислородных атомов (эффективной делокализации π -электронной плотности в поле всех трех ядер). Валентности атомов в молекуле O_3 ($V_{O_{(2)}} = 2,52$, $V_{O_{(1)}} = V_{O_{(3)}} = 1,43$) и кратности обеих связей $O_{(2)}-O_{(1)}$ и $O_{(2)}-O_{(3)}$, имеющие сильно пониженные значения (1,26) по сравнению с двойной, указывают на валентную ненасыщенность именно концевых атомов кислорода, являющихся активными центрами молекулы O_3 и обеспечивающих в целом высокую реакционную способность озона.

Этот пример не единичен, но тем не менее можно констатировать, что значения кратностей связей между несоседними атомами малы в большинстве молекул. Следует подчеркнуть, что кратности связей относятся только к «ковалентному» (т. е. определяемому перекрыванием валентных атомных орбиталей) связыванию.

В-третьих, валентности атомов и кратности связей в молекулах в общем случае нецелочисленны. В этом отношении полезно сравнить обсуждаемые характеристики с *электронной заселенностью* валентных орбиталей атома и *порядком связи*, которые также вычисляются в теории МО для описания электронного распределения в молекуле. Электронная заселенность и валентность являются комплементарными характеристиками: первая дает информацию о формальных зарядах на атомах в молекуле, вторая относится к связыванию тех же самых электронов. Валентность полезна и необходима для предсказания активных центров в молекулах, а электронная заселенность обеспечивает картину пространственного распределения электронного заряда вокруг атома в молекуле. Валентность указывает на реакционную способность молекулы, но при этом не указывает способ, каким электронный заряд распределен на атомах; эту информацию дает электронная заселенность валентных атомных орбиталей.

Кратность связи и порядок связи отражают меру связывания между атомами в молекуле. В теории МО существует несколько способов вычисления порядка связи между двумя атомами, но сами по себе эти величины не дают законченного представления о двухцентровой связи даже в том простейшем случае, когда она является заведомо двухэлектронной. Конечно, величины порядка некоторой конкретной связи, вычисленные для ряда родственных молекул, позволяют надежно судить об относительной прочности

этой двухцентральной связи и передают соотношения между ее кратностями:

	Порядок связи С—С	Кратность связи С—С
C_2H_2	1,88	2,99
C_2H_4	1,32	2,03
C_6H_6	1,11	1,44
C_2H_6	0,81	1,02

Тем не менее совершенно ясно, что для описания наиболее важных черт электронной структуры молекулы кратность связи является более полезной и значимой по смыслу характеристикой. Действительно, порядок связи С—С в молекуле C_2H_2 , равный 1,88, не определяет однозначно ее свойства. Кратность же (2,99) сразу указывает на тройной, шестиелектронный характер взаимодействия между атомами углерода. Рассчитанное значение кратности связи С—С в C_6H_6 составляет 1,44 и тем самым хорошо укладывается в рамки обычных представлений об ароматической природе молекулы C_6H_6 с присущей ей равномерной делокализацией валентной π -электронной плотности по всем шести центрам углеродного кольца. Интересен пример бутадиена (*транс*- C_4H_4), для которого кратности связей С—С составляют 1,07 и 1,93 соответственно для одного внутреннего и двух внешних взаимодействий; это надежно коррелирует с природой альтернантных двойных связей в полиенах.

Анализ имеющихся данных по валентностям атомов и кратностям связей убеждает в том, что за исключением простых молекул вычисленные значения K_{AB} и V_A существенно больше или меньше «ожидаемых» значений. Этот анализ приводит также к выявлению эффектов, ранее не нашедших отражения в различных интерпретациях электронной структуры молекулярных систем.

Валентность атомов кислорода часто заметно повышена по сравнению с его «классической» двухвалентностью (O_2 , H_2O , CO_2) в молекулах с сильными акцепторами электронов: NO (2,54), CO (2,67), NO^+ (2,84), BeO (2,41), NO_2^+ (2,40). Напротив, она существенно понижена в гипервалентных комплексах NO_2^- (1,67), N_2O (1,70). В оксоанионах AO_m^{n-} валентность кислородных атомов понижается до значений 1,3–1,7; это снижение, по-видимому, компенсируется при взаимодействии AO_m^{n-} с катионами.

Отклонения валентности атомов азота от трехвалентности (N_2 , NH_3 , HCN , FCN) имеют место в NH_4^+ (3,71), $NH_3 \cdot BF_3$ (3,54), NO_2^+

(3,90) или в NO^+ (2,84), NO (2,54). В молекулярном катионе NO^+ валентность атома O (2,84) высока, тогда как то же самое значение валентности атома N предполагает «валентную ненасыщенность» этого атома и тем самым — высокую способность лигандов NO^+ к образованию комплексов с переходными металлами через атомы N , а не через более электроотрицательный кислород. При «нейтрализации» нитрозильного катиона NO^+ электроном, т. е. при образовании незаряженной молекулы NO , валентность обоих атомов и кратность связи понижаются (от 2,84 до 2,54) из-за появления электрона на одной из ранее незаселенных разрыхляющих молекулярных π^* -орбиталей: такое снижение значений V_{N} , V_{O} и $K_{\text{N-O}}$ хорошо коррелирует с одновременным увеличением межъядерного расстояния, уменьшением суммарной энергии связи и силовой постоянной валентных колебаний молекулы NO .

В большинстве молекулярных систем валентность атомов бора существенно выше 3 (она равна 3 в BH_3). Уже в диборане $V_{\text{B}} = 3,62$. Значения V_{B} приближаются к 4 в BH_4^- (3,90), в кислород- и галогенсодержащих молекулярных системах, боранах, карборанах и металлкарборанах (3,7–3,9).

Важная особенность электронной структуры комплексов $\text{BH}_3\cdot\text{CO}$ и $\text{BH}_3\cdot\text{NH}_3$ — донорно-акцепторные связи $\text{B}\leftarrow\text{C}$ и $\text{B}\leftarrow\text{N}$. Рассчитанные кратности для этих связей оказываются весьма большими (1,0 и 0,5), что подтверждает существенную делокализацию зарядовой плотности электронной пары донора на соответствующей молекулярной орбитали, описывающей донорно-акцепторное взаимодействие, и указывает тем самым на это взаимодействие как на основную причину существования комплекса.

Для изоэлектронного ряда молекул N_2 , CO , BF кратности связей (3; 2,67; 1,50) заметно убывают с увеличением разности электроотрицательностей взаимодействующих атомов. В то время как в молекуле N_2 одна MO σ -типа и две MO π -типа осуществляют ковалентную тройную связь ($1\sigma + 1\pi_1 + 1\pi_2$), в молекуле CO ($0,93\sigma + 0,87\pi_1 + 0,87\pi_2$) и особенно в молекуле BF ($0,70\sigma + 0,40\pi_1 + 0,40\pi_2$) эта связь поляризована так, что MO (и, прежде всего, MO π -типа) локализованы вблизи ядер кислорода и фтора и в значительной степени сохраняют характер орбиталей, описывающих неподеленные электронные пары этих атомов. Частичная делокализация электронных пар в область связи обуславливает нецелочисленность

кратности связи в двухатомных гетеронуклеарных молекулах CO и BF в противоположность гомонуклеарной молекуле N₂ со строго целочисленной кратностью связи. Кратность связи в CO равна 2,67, валентность обоих атомов 2,67. В молекуле CO, безусловно, реализуется формально тройная ($\sigma + 2\pi$) связь, но истинная кратность этой двухцентральной связи и валентность каждого атома несколько меньше трех. Этот результат следует, очевидно, расценивать так: электронные взаимодействия, отвечающие каждой из двух π -связей в молекуле CO, несколько менее «эффективны», чем электронные взаимодействия, ответственные за образование истинно тройной связи в молекуле N₂, в которой оба атома N точно трехвалентны, либо только одна двухэлектронная связь (донорно-акцепторная π -типа) в молекуле CO обеспечивается меньшей делокализацией валентной электронной плотности, чем две другие (ковалентные σ и π).

Для двухатомной молекулы BF получены еще меньшие значения кратности связи и валентностей обоих атомов. Здесь уже две компоненты формально тройной ($\sigma + 2\pi$) связи оказываются донорно-акцепторными (в молекуле CO — только одна), и в этих донорно-акцепторных взаимодействиях в роли донора выступает атом F, лиганд с очень высокой электроотрицательностью (в молекуле CO — атом кислорода), что, безусловно, сдерживает делокализацию валентной электронной плотности по соответствующим молекулярным орбиталям двухцентровых π -связей и не позволяет им стать столь же эффективными, как в гомоатомной молекуле N₂. С понижением валентности атомов в ряду N₂ > CO > BF возрастает реакционная способность молекул, в то время как суммарные энергии связей в них (953, 1070 и 757 кДж соответственно) не отражают очевидным образом это возрастание реакционной способности.

6.3. Анизотропия распределения валентной электронной плотности

Концепция валентности атома и кратности связи в теории молекулярных орбиталей включает в себя еще одну важную характеристику электронной структуры молекулы — анизотропию распределения электронной плотности в пространстве атома. *Анизотропия атома* в молекулярной системе есть мера несферического искажения распределения электронной плотности в атомном про-

странстве. Обычно это искажение проявляется в виде неподеленных электронных пар, как у атома N в NH_3 или NO , у атома O в H_2O , у атома C в CO или CN^- . В этих молекулах названные атомы высокоанизотропны. В многоатомных молекулах анизотропия атомов, как правило, мала. Важность понятия *анизотропии атома* состоит в том, что она может указать меру реакционной способности атома в молекуле в процессах с участием этой молекулы.

Из определения [76, 77] анизотропии

$$L_A = \sum_{\lambda \in A} \sum_{\lambda' \in A} P_{\lambda\lambda'}^2 - \sum_{\ell} \left(\sum_{\lambda=\ell^2+1}^{\lambda=(\ell+1)^2} P_{\lambda\lambda} \right) \frac{1}{2\ell+1}$$

(где ℓ — орбитальное квантовое число) ясно, что она отражает эффективное состояние атома и подразумевает различия в электронном экранировании в разных направлениях и поэтому отражает легкость или затрудненность химической атаки на атом с заданного направления. Это важно для теории механизма реакций и представлений о способах образования и разрушения переходных состояний. Изменения анизотропии в том или ином процессе составляют количественную меру тенденции к повышению электронной симметрии (симметрии зарядового распределения).

В донорно-акцепторных реакциях анизотропия атомов резко уменьшается. Например, анизотропия атома азота в молекуле NH_3 исчезает при переходе в катион аммония NH_4^+ или сильно уменьшается при возникновении комплекса $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$, точнее, при образовании донорно-акцепторной связи $\text{B} \leftarrow \text{N}$.

Координационное поведение лигандов NO , NO^+ , CO , CN^- также можно описать в терминах большой анизотропии атома N (NO , NO^+) или C (CO , CN^-), которая весьма значительно уменьшается при образовании соответствующих комплексов. Валентности атомов C в CN^- (2,9) и CO (2,7) отражают электронодонорные свойства CN^- и CO и их способность образовывать комплексы (прежде всего, с переходными металлами). Высокие валентности атомов N (2,9) и O (2,7) в этих двух молекулах определяют способ координации CN^- и CO на атомах M в цианидных или карбонильных комплексах (через атомы C, а не через более электроотрицательные атомы N и O). Молекула CO является сильным π -акцепторным лигандом, и в соответствии с этим меняются характеристики фрагмента CO в процессе комплексообразования: например, для ком-

плекса $\text{ВН}_3 \cdot \text{СО}$ валентность атома кислорода (2,55) и кратность связи С—О (2,38) в фрагменте СО заметно меньше соответствующих значений (2,67 и 2,67) для свободной молекулы СО .

Понижение валентности атома кислорода и уменьшение кратности связи С—О указывают на действительно имеющую место дестабилизацию связи С—О (это подтверждается изменениями колебательных спектров), происходящую в результате уменьшения валентной электронной плотности на σ -связывающей молекулярной орбитали СО -группы за счет образования донорно-акцепторной σ -связи $\text{В} \leftarrow \text{С}$ (в комплексе $\text{ВН}_3 \cdot \text{СО}$) с участием вакантной $2p_\sigma$ -орбитали атома бора. Повышенная валентность атома С (3,53) в этом комплексе по сравнению с его валентностью в свободной молекуле СО (2,67) объясняется тем, что понижение валентности атома С (равно как и кислорода) при дестабилизации связи С—О с избытком компенсируется сопутствующим ее возрастанием за счет образования связи между атомами углерода и бора при возникновении комплекса.

6.4. Валентность радикала

В молекулярно-орбитальной теории валентность радикала R определяется как сумма валентностей составляющих его атомов за вычетом индексов (кратностей) внутрирадикальных связей [92]:

$$V_{\text{R}} = \sum_{\text{A} \in \text{R}} V_{\text{A}} - 2 \sum_{\text{A} < \text{B}} \sum_{\text{B} \in \text{R}} I_{\text{AB}}.$$

Вычисленные по этой формуле индексы валентности некоторых радикалов во многом проясняют их физико-химическую природу. В частности, значения $V_{\text{CN}} > 1$ и $V_{\text{C}_6\text{H}_5} > 1$ объясняют эффекты сопряжения этих радикалов с соседними кратными связями, или эффектами сверхсопряжения. Валентность диазогруппы NN лежит в интервале $1 < V_{\text{NN}} < 2$, причем изменение ее индекса валентности происходит практически при постоянной валентности каждого двухкоординационного атома азота ($V_{\text{N}} \approx 3,8$).

Новое квантово-химическое определение *полной атомной валентности*, учитывающее и ковалентную, и ионную составляющие химических связей, дано в [93]:

$$V_{\text{A}} = \frac{1}{2} \left[C_{\text{A}} + (C_{\text{A}}^2 + 4Q_{\text{A}}^2)^{1/2} \right],$$

где Q_A — ионная составляющая (электровалентность); C_A — ковалентная составляющая (ковалентность), определяемая как

$$C_A = \sum_{B \neq A} W_{AB}, \quad W_{AB} = \sum_a^A \sum_b^B P_{ab}^2.$$

Сумма ковалентностей C_A всех атомов в кристалле вдвое больше числа электронов, участвующих в химических связях:

$$\begin{aligned} N_A &= \sum_a^A P_{aa} = \frac{1}{2} \sum_a^A \sum_c^A P_{ac} P_{ca} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_a^A \sum_B \sum_b^B P_{ab} P_{ba} = \frac{1}{2} \sum_B W_{AB}. \end{aligned}$$

Полная валентность V_A атома не зависит от соотношения ионной и ковалентной составляющих (от степени ионности связей). В двух предельных случаях чисто ионной ($C_A = 0$) или чисто ковалентной ($Q_A = 0$) связи полная валентность совпадает соответственно с электровалентностью ($V_A = Q_A$) или ковалентностью ($V_A = C_A$).

6.5. Валентность атомов и периодическая система

Остановимся кратко на феноменологическом аспекте теории валентности. Очевидно, что в предсказаниях валентности важную роль играют суммарное число валентных орбиталей атома и их электронная заселенность. Среди элементов 2-го периода тенденции к проявлению предельно высокой валентности (4) следует ожидать от срединных элементов (O, C, B). Валентность атомов снижается при переходе от B к Be и Li из-за увеличения числа вакантных ВАО, вызванного уменьшением числа валентных электронов, и одновременного уменьшения акцепторной способности атома, сдерживающего образование донорно-акцепторных связей $A \leftarrow L$ за счет вакантных орбиталей атома A. Валентность атомов снижается также при переходе от N к O, F, Ne из-за увеличения числа занятых электронными парами валентных атомных орбиталей, вызванного увеличением числа валентных электронов, и одновременного уменьшения донорной способности атома, сдерживающего образование дативных связей $A \rightarrow L$.

Аналогично среди переходных металлов наибольшую валентность проявляют атомы Ru, Re, Os. Слева от них в периодической системе — атомы с вакантными ВАО, но со слабыми электроноакцепторными свойствами, необходимыми для образования донорно-акцепторных связей, без которых, в свою очередь, невозможно повышение валентности. Справа — атомы с электронными парами на ВАО, но со слабыми электронодонорными свойствами, необходимыми для образования дативных связей, без которых не может быть повышения валентности.

Все изложенное убеждает в высокой информативности вычисляемых в теории делокализованных молекулярных орбиталей двух фундаментальных характеристик электронной структуры молекулы — валентности атомов и кратностей образуемых ими связей. Молекулярно-орбитальная концепция валентности атомов и кратности связи в молекулах не только обнаруживает простые (традиционные) правила и согласуется с представлениями классической теории валентности для простых молекул, но и описывает валентную структуру химических соединений, не укладывающуюся в рамки классической теории валентности, и показывает, что большинство неорганических соединений из-за делокализации и поляризации химических связей не может быть охарактеризовано целочисленными значениями валентностей атомов и кратностей связей. Представления теории ССП МО ЛКАО о валентности атомов в молекулах и кристаллах вместе со сведениями об анизотропии распределения электронной плотности в пространстве атома важны с позиции общей проблемы устойчивости и реакционной способности химических соединений. В принципе ясно, что с повышением валентности атомов, с увеличением числа и (или) кратности связей в молекулярной системе возрастает ее стабильность и уменьшается реакционная способность.

ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Концепция потенциальной поверхности (поверхности потенциальной энергии, ППЭ) является фундаментальной для многих разделов современной химии, где она используется для анализа структурного многообразия и структурной нежесткости молекул и комплексов, в расчетах колебательных спектров, в теории элементарного акта химических реакций [94].

7.1. Адиабатическое приближение

Представление о ППЭ возникает при решении квантовомеханических уравнений для молекулы в так называемом адиабатическом приближении Борна — Оппенгеймера, суть которого состоит в разделении электронных и ядерных переменных. В этом приближении уравнение Шредингера для молекулы сводится к двум уравнениям, одно из которых — электронное уравнение — определяет электронную волновую функцию Ψ_e для заданной ядерной конфигурации, второе уравнение — ядерную волновую функцию для каждого электронного состояния, так что полная волновая функция всей молекулярной системы задается произведением электронной и ядерной волновых функций.

Электронные состояния молекул определяются решением электронного уравнения Шредингера [94, 95]

$$\hat{H}_e \Psi_e \equiv [\hat{T}_e + V_{ne} + V_{ee}] \Psi_e = E^{el} \Psi_e,$$

а также

$$\hat{H}^{(e)} \Psi_e \equiv [\hat{H}_e + V_{nn}] \Psi_e = E^{(e)} \Psi_e,$$

где E^{el} — электронная энергия (без учета отталкивания ядер), $E^{(e)} = E^{el} + V_{nn}$ — полная электронная энергия (с учетом межъядерного отталкивания).

Это решение дает ряд энергий E^{el} или $E^{(e)}$ как функций ядерных параметров, одновременно оно дает и соответствующие функции Ψ_e .

Равновесные конфигурации электронных состояний имеют возрастающие энергии:

$$E_e^{(0)} \leq E_e^{(1)} \leq E_e^{(2)} \leq \dots$$

Электронное состояние с наименьшей энергией $E_e^{(0)}$ называется *основным состоянием*, остальные $E_e^{(i)}$ представляют собой *возбужденные электронные состояния*.

Энергия $E^{(e)}$ каждого электронного состояния зависит от ядерных координат R_1, \dots, R_n как от параметров:

$$E^{(e)} = E^{el} + V_{nn} = E^{(e)}(R_1, \dots, R_n).$$

Это геометрически отвечает потенциальной поверхности (в частном случае двухатомной молекулы — потенциальной кривой). Потенциальной поверхностью, или *поверхностью потенциальной энергии*, называется функция $E^{(e)}(R)$, представленная графически как функция переменных R , определяющих конфигурацию ядер. Находя значения $E^{(e)} = E^{el} + V_{nn}$ для фиксированных положений ядер, можно построить поверхность потенциальной (электронной) энергии и по выявленному на ней минимуму (если он имеется) определить то расположение ядер, которое отвечает равновесной конфигурации. Если такая поверхность имеет хотя бы один минимум, лежащий ниже всех диссоциативных пределов, то в состоянии, отвечающем соответствующей энергии $E_e = E^{(e)}(R_{1e}, \dots, R_{ne})$ и соответствующей ядерной конфигурации, молекула существует как устойчивая частица. В этом устойчивом состоянии образуется химическая связь, признаком чего является понижение (при сближении атомов) энергии $E^{(e)}$ до минимального значения E_e . В отсутствие минимума на потенциальной поверхности химической связи не возникает, и молекула в данном состоянии не существует.

Функция $E^{(e)}(R)$ зависит, по существу, лишь от тех ядерных переменных, которые описывают относительное расположение ядер, и по своему физическому смыслу характеризует то потенциальное поле, которое создается электронами молекулярной системы и межъядерными взаимодействиями.

Определяя поле, в котором движутся ядра, ППЭ характеризует тем самым распределение плотности вероятности нахождения ядер и относительные энергетические уровни молекулярной системы. Минимумы ППЭ соответствуют равновесным геометрическим ядерным конфигурациям. При этом стабильность различных молекулярных форм определяется соотношением энергий соответствующих им минимумов и характеристиками потенциальной поверхности вблизи каждого из этих минимумов. Поэтому для решения структурных и кинетических задач необходимо знать общую топо-

графию потенциальной поверхности и ее особенности в различных областях пространства ядерных переменных.

Адиабатическое приближение и потенциальные поверхности представляют собой весьма работоспособную квантово-химическую конструкцию. Ниже кратко проиллюстрированы возможности ППЭ в определении главных характеристик молекулы: строения в равновесных конфигурациях, энергетического спектра, термодинамических функций соответствующего вещества как ансамбля этих молекул, электронно-возбужденных состояний (при наличии дополнительных данных о дипольных моментах переходов). Далее, поскольку система двух или большего числа молекул также характеризуется некоторой потенциальной поверхностью (или системой поверхностей для разных состояний), ППЭ дает информацию о взаимодействиях молекул и химических реакциях в определенных состояниях и в целом — о строении молекулы в динамическом аспекте.

ППЭ получают в результате квантово-химических расчетов, иногда с привлечением дополнительных экспериментально измеренных энергий диссоциационных пределов, энергий переходов между различными состояниями и т. д. При этом на ППЭ каждого (основного и возбужденных) электронного состояния многоатомной молекулы имеется много минимумов, максимумов и седловых точек, соединяющих долины; некоторые из этих долин соответствуют возможным диссоциационным пределам.

7.2. Сечения ППЭ и правило непересечения

При общем анализе ППЭ используют сечения, двумерные сечения и «картографические представления», когда на плоскости с координатами R_1 , R_2 изображают линии с одинаковыми значениями энергии, т. е. изоэнергетические линии $E(R_1, R_2) = \text{const}$.

Для простейшей трехатомной молекулярной системы (из трех атомов А, В, С) потенциальная поверхность, определенная на пространстве трех независимых переменных (межъядерных расстояний R_{AB} , R_{BC} , R_{AC}), включает в себя, по крайней мере, два диссоциационных предела, каждый из которых отвечает атому и двухатомной группе АВ+С или А+ВС. На такой ППЭ есть две соответствующие описанным диссоциационным пределам долины; на пути перемещения из одной долины в другую с минимальными энергетиче-

ческими затратами имеется седловая точка (точка перевала). Отвечающее седловой точке положение ядер принадлежит молекулярной системе, представляющей собой переходное состояние химической реакции $AB+C \rightarrow A+BC$. Сечение ППЭ по координате реакции (в координатах R_{AB} и R_{BC}) представляет собой профиль химической реакции, указывающий высоту потенциального барьера при осуществлении прямой и обратной реакций. При этом у системы в конфигурации, соответствующей вершине барьера, не может быть более одной седловой точки, так что прямая и обратная реакции идут через один и тот же переходный комплекс [94, 96].

При наличии на ППЭ области энергий (для определенных значений R), лежащих ниже каждого из диссоциационных пределов, молекулярная система может иметь связанные состояния ABC , в противном случае состояния будут либо несвязанными, либо метастабильными.

Сложнее в этом отношении положение для электронно-возбужденных состояний. Потенциальные поверхности таких состояний расположены над потенциальной поверхностью основного состояния, поэтому даже связанные состояния электронно-возбужденной молекулярной системы могут иметь более высокую энергию по сравнению с любым из диссоциационных пределов основного состояния, и, значит, при переходе из электронно-возбужденного состояния в основное молекула может диссоциировать.

Важной характеристикой потенциальных поверхностей является их симметрия. Для молекулы с эквивалентными ядрами потенциальная поверхность имеет ряд особенностей, отражающих эту эквивалентность. Потенциальная поверхность не меняется при перестановках эквивалентных ядер, т. е. является полносимметричной относительно таких перестановок. Перестановочная симметрия, в свою очередь, связана с пространственной симметрией возможных конфигураций молекулы. Причем потенциальная поверхность молекулы с эквивалентными ядрами обладает более высокими свойствами симметрии, чем равновесная конфигурация молекулы, поскольку точечная группа симметрии молекулы в равновесной конфигурации (или возможных высокосимметричных конфигурациях) обычно содержит гораздо меньше операций по сравнению с числом операций симметрии (включая не меняющие энергию перестановки эквивалентных ядер) потенциальной поверхности, относительно которых она является инвариантной. Если равновесная конфигу-

рация молекулы не обладает максимально допустимой симметрией, то на потенциальной поверхности обязательно имеется не один, а несколько эквивалентных, одинаковых по энергии, минимумов, переходящих друг в друга при тех или иных операциях группы симметрии потенциальной поверхности, которые не входят в набор операций симметрии равновесной конфигурации молекулы. Например, равновесная конфигурация молекулы NH_3 в основном состоянии — это «зонтик» с точечной группой симметрии C_{3v} , а не более симметричный плоский треугольник D_{3h} . Поэтому на потенциальной поверхности NH_3 имеется второй минимум, отвечающий конфигурации «вывернутого зонтика» и отделенный от первого минимума потенциальным барьером.

Наконец, еще одной и часто встречающейся особенностью потенциальных поверхностей являются их всевозможные пересечения, т. е. равенство двух энергий в точке пересечения $E_1(R) = E_2(R)$, где R — совокупность ядерных переменных. Но вырождение энергетических уровней требует выполнения ряда дополнительных условий [95], поэтому пересечение потенциальных поверхностей иногда оказывается маловероятным. Для двухатомных молекул, когда вместо потенциальных поверхностей появляются потенциальные кривые, малая вероятность их пересечения выражается в так называемом **правиле непересечения** (см. рис. 7).

В явлении пересечения ППЭ важную роль играет симметрия. При достаточно высокой симметрии молекулы некоторые точки на ее ППЭ соответствуют ее вырожденным электронным состояниям. В этих особых точках энергии двух (или большего числа) потенциальных поверхностей заведомо совпадают. Отход же от симметричных ядерных конфигураций в общем случае приводит к снятию вырождения электронных состояний, обусловленного симметрией. При понижении симметрии ядерной конфигурации энергия, по крайней мере, одного из вырожденных по симметрии электронных состояний понижается, и равновесная конфигурация имеет пониженную симметрию. Это явление носит название **эффекта Яна — Теллера**. Этот эффект всегда связан с наличием у молекулы двух электронных состояний, потенциальные поверхности которых пересекаются (вырождаются) в точке, отвечающей высокосимметричной ядерной конфигурации.

Для описания молекулы при сближении потенциальных поверхностей существенно, что при вырождении (или почти при вырожде-

дении — при квазивыврождении) следует использовать не только функции адиабатического приближения, но и относительно слабые возмущения, приводящие к изменению волновых функций и определяющие неадиабатические поправки к энергии адиабатического приближения. Это означает, что при тех геометрических параметрах ядерной конфигурации молекулы, при которых потенциальные поверхности двух ее электронных состояний сильно сближаются, адиабатическое приближение перестает быть приемлемым, и требуются другие теоретические построения.

ППЭ проясняет очень интересное явление — природу так называемых нежестких молекул. В отличие от обычной («жесткой») молекулы нежесткая молекула имеет на своей ППЭ несколько (одинаковых или разных) минимумов, разделенных малыми энергетическими барьерами, или один очень пологий минимум. Энергии перехода из одной равновесной конфигурации в другую невелики и не превышают, как правило, нескольких десятков килоджоулей на моль. Такие изменения конфигурации происходят при инверсии, конформационных превращениях, политопных перегруппировках, внутреннем вращении, таутомерии и т. д. Стереохимическая нежесткость характерна для многих молекул — неорганических, органических, металлоорганических, простых и комплексных. В нежестких молекулах значительны ядерные смещения по сравнению с малыми колебаниями ядер жестких молекул.

Конфигурации, соответствующие конкретным минимумам на ППЭ, могут оказаться неразличимыми. Они принципиально неразличимы, если среднее время жизни конфигурации меньше периода колебаний. Но и принципиально различимые конфигурации могут оказаться неразличимыми экспериментально, если характеристическое время экспериментального (физического) метода больше среднего времени жизни тех молекулярных форм и состояний, которые соответствуют этим принципиально различимым конфигурациям. Неразличимость здесь объясняется просто: за время измерения система успевает перейти из одной конфигурации в другую, и эксперимент дает некий усредненный результат (если же время жизни отдельных конфигураций больше характеристического времени экспериментального метода, то эти отдельные конфигурации неизбежно проявятся при условии, что они принципиально различимы).

Простейшая нежесткая молекула — квазилинейная молекула C_3O_2 , совершающая непрерывный переход от изогнутой конфигу-

рации к линейной и обратно за счет деформации валентного угла С—С—С.

Тригонально-пирамидальные молекулы AL_3 (C_{3v}) (NH_3) претерпевают инверсию, при которой одна конфигурация молекулы за счет деформации валентных углов переходит в другую (зеркальную) конфигурацию через плоскую форму. Барьер инверсии зависит от индивидуальной природы А и L и может достигать высоких значений, что сразу же делает молекулу жесткой: 240 кДж/моль для NF_3 против 24 кДж/моль для NH_3 .

Тригонально-бипирамидальные молекулы AL_5 (D_{3h}) претерпевают внутримолекулярную реорганизацию. Часто встречающимся, но не единственным ее вариантом является псевдовращение Берри, при котором один из трех эквивалентных лигандов сохраняет свое положение, а два других за счет деформации валентных углов становятся аксиальными, тогда как оба аксиальных лиганда при этом одновременно становятся экваториальными. Указанная внутримолекулярная реорганизация тригонально-бипирамидальной молекулы легко описывается соответствующим графом и имеет промежуточное состояние в форме сплюсненной тетрагональной пирамиды (C_{4v}).

Молекула циклогексана, существующая в стабильной форме кресла D_{3d} (форма ванны C_{2v} на 27 кДж/моль менее стабильна), вследствие кручения вокруг связей С—С претерпевает инверсию цикла: форма кресла через промежуточные состояния C_s , C_2 , D_2 переходит в себе подобную с обращением связей С—Н (аксиальные \rightleftharpoons экваториальные).

Разумеется, концепция поверхности потенциальной энергии наиболее плодотворна при изучении химических реакций — динамических проблем химии.

Строгий подход включает в себя решение электронного уравнения Шредингера и определение на этой основе поверхностей потенциальной энергии для изучаемых состояний молекулярной системы [94]. Затем — решение задачи о движении ядер на основе решения уравнения, определяющего ядерную волновую функцию $\chi_{i\alpha}(R)$ для каждого i -го электронного состояния молекулярной системы:

$$\{\hat{T}_n + E_{ei}(R)\}\chi_{i\alpha}(R) = E_{i\alpha}\chi_{i\alpha}(R),$$

где R — совокупность ядерных переменных; E_{ei} — собственные значения оператора Гамильтона для электронного уравнения; \hat{T}_n —

оператор кинетической энергии ядер; $E_{i\alpha}$ — собственное значение оператора Гамильтона для ядерного уравнения.

Здесь надо заметить следующее. Кинетика химических реакций изучает заведомо нестационарные, т. е. зависящие от времени, процессы, но потенциальные поверхности от времени не зависят, поэтому решение временных квантово-химических задач можно свести к решению стационарных задач на основе приведенного ядерного волнового уравнения, поскольку через его решения можно выразить изменения любой волновой функции в системе. При этом можно анализировать вероятность перехода системы из одного нестационарного состояния в другое. При описании эволюции искомой молекулярной системы $A+B$ можно выяснять, что происходит с ядрами молекул A и B , находящимися в потенциальном поле $E(R)$, какова траектория их движения по поверхности потенциальной энергии, в частности, попадают ли ядра в ту область потенциальной поверхности, которой соответствуют продукты реакции $D+F$; в конечном счете можно установить, какая часть искомой системы $A+B$ оказывается в долине продуктов $D+F$, и тем самым определить вероятность протекания реакции $A+B \rightarrow D+F$.

Но из-за огромных (прежде всего, вычислительных) сложностей использования квантовомеханической теории химических реакций вместо подробного анализа потенциальных поверхностей при решении кинетических задач часто ограничиваются изучением небольших участков ППЭ. Иногда просто определяют переходные состояния, и их положения по энергии относительно реагентов соотносят с энергией активации. Иногда же изучают фрагменты ППЭ по одномерным и двумерным сечениям, квантовомеханически определяется вероятность преодоления потенциального барьера [94] и т. д.

Механизм химической реакции связан с симметрией потенциальных поверхностей. Путь химической реакции обычно пролегает вдоль минимального градиента энергии и соответствует, как правило, конфигурации ядер с сохраняющейся симметрией. Точке перевала отвечает если не максимально возможная, то, по крайней мере, более высокая симметрия, чем в целом на пути реакции. Точка, изображающая движение ядер при химическом превращении, движется из одной долины в другую, проходя через седловую точку лишь с одним главным направлением, отвечающим энергетическому максимуму. При этом точка на потенциальной поверхности, представляющая конфигурацию ядер молекулярной системы в хо-

де элементарного акта химической реакции, практически никогда не движется вдоль пути реакции. Но усреднение множества элементарных актов по всем возможным траекториям дает эффективную траекторию, напоминающую путь реакции. К тому же химическая реакция с участием многоатомной системы обычно затрагивает в существенной степени лишь ее некоторую локальную часть — реакционный центр. Качественный анализ симметрии для реакционного центра и пути реакции привел в свое время к правилам сохранения орбитальной симметрии в химических реакциях [97, 98].

КОНЦЕПЦИЯ ВИБРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Строение и свойства молекулярной системы определяются движением ее электронов и ядер, их взаимодействием. При квантовомеханическом описании строения и свойств молекул вводятся (из-за математических трудностей) физически обоснованные приближения. Главным и наиболее общим из них является адиабатическое приближение Борна—Оппенгеймера, согласно которому из-за очень большого различия в массах электронов и ядер и, следовательно, весьма существенного различия в скоростях их движения для каждого мгновенного положения ядер успевает установиться стационарное движение электронов. Другими словами, электроны безынерционно (адиабатически) следуют за движением ядер, а ядра движутся в созданном электронами усредненном поле.

8.1. Эффект и псевдоэффект Яна — Теллера

В 30-е годы Л. Ландау впервые высказал идею о том, что при наличии электронного вырождения (т. е. при наличии двух или нескольких орбитальных электронных состояний с одинаковой энергией) ядерная конфигурация может оказаться неустойчивой и самопроизвольно деформироваться. На основе этой идеи Х. Ян и Э. Теллер доказали теорему: в точке электронного вырождения (т. е. в ядерной конфигурации, при которой энергии двух или нескольких электронных состояний совпадают) адиабатические потенциалы не имеют минимума, и, следовательно, ядерная конфигурация неустойчива.*

Используя термин «неустойчивость» лишь формально (имея в виду отсутствие минимума адиабатического потенциала в точке электронного вырождения, а не характеристику поведения ядерной подсистемы) и теряя при этом известную долю строгости, можно тем не менее заключить, что при вырожденном электронном состоянии многоатомной системы ни одна нелинейная конфигурация

* Более строгая формулировка следующая: если адиабатический потенциал нелинейной многоатомной системы содержит несколько ветвей, совпадающих в одной точке, то хотя бы одна из них не имеет экстремума в этой точке.

ядер не может быть устойчивой; всегда существует колебательное движение ядер, при котором они смещаются таким образом, что симметрия молекулы понижается и вырождение снимается (происходит расщепление электронного терма, и основное состояние оказывается невырожденным).

В этом заключается эффект Яна — Теллера первого порядка. По аналогии с эффектом Яна — Теллера случай динамической неустойчивости линейных молекул в электронно-вырожденном состоянии называют эффектом Реннера.

Здесь и далее формулировка теоремы Яна — Теллера, ее содержание и интерпретация в терминах неустойчивости нелинейной многоатомной молекулы в ядерной конфигурации с вырожденным электронным термом, уточнение такой интерпретации и, главное, разработанная на этой основе новая концепция изложены в основном по книгам И. Б. Берсукера [99–105].

Теория, или концепция, вибронных (электронно-колебательных, электроноядерных) взаимодействий и их проявлений в свойствах многоатомных молекул, объединяемых иногда под общим названием эффекта Яна — Теллера, исходит из отказа от полного разделения движения ядер и электронов в молекулах и кристаллах в адиабатическом приближении и детально учитывает их взаимодействия посредством вибронного смешивания электронных состояний ядерными смещениями.

При описании электронного строения молекулярных систем разделение электронного и ядерного движений в адиабатическом приближении, в котором электронную структуру рассматривают отдельно от динамики ядер, возможно лишь в отсутствие электронного вырождения. При наличии же электронного вырождения такое разделение недопустимо: отдельные электронные состояния вырожденного терма теряют физический смысл, так как они полностью перемешиваются ядерными смещениями; ядерные колебания также нельзя более рассматривать зависящими от одного электронного состояния. Таким образом, при наличии электронного вырождения ядерные и электронные движения полностью перемешиваются, и состояние системы в целом становится вибронным (это и означает, что адиабатическое приближение

неприменимо). Адиабатический потенциал* в точке электронного вырождения не имеет минимума. Поведение адиабатического потенциала вблизи этой точки описывается теоремой Яна — Теллера.

При наличии эффекта Яна — Теллера электроны не следуют адиабатически за ядрами. Состояние ядер определяется не средним полем электронов, а его деталями, зависящими, в частности, от характера вырождения. Возникает сложная взаимосвязь между электронным и ядерным движением (это и есть существенное отклонение от адиабатического приближения). Отметим, что речь идет о весьма общем явлении, так как случаи вырождения в основном состоянии молекулы весьма часты и их число резко увеличивается с учетом возбужденных состояний, без которых невозможно достаточно полное описание строения и свойств молекул.

Прежде чем перейти к общему изложению вибронной концепции, сделаем наглядное пояснение. В случае двукратного (простой пример) вырождения электронных состояний той или иной молекулы уравнение Шредингера в адиабатическом приближении

$$H_0\Psi^{(0)} = E_0^{(0)}\Psi^{(0)}$$

имеет два линейно независимых решения $\Psi_1^{(0)}$ и $\Psi_2^{(0)}$. При возникновении какого-либо возмущения V необходимо уже решить уравнение

$$(H_0 + V)\Psi = E\Psi,$$

где функция Ψ записывается в виде

$$\Psi = C_1\Psi_1^{(0)} + C_2\Psi_2^{(0)},$$

а энергия E определяется из векового уравнения

$$\begin{vmatrix} V_{11} - \Delta E & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - \Delta E \end{vmatrix} = 0, \quad \text{где} \quad \Delta E = E - E_0^{(0)}.$$

* В отсутствие электронного вырождения адиабатический потенциал имеет смысл потенциальной энергии ядер в поле электронов. Он определяется при решении электронного уравнения в адиабатическом приближении, которое, вообще говоря, применимо только в том случае, если адиабатический потенциал имеет один абсолютный и притом достаточно глубокий минимум. Следовательно, простое адиабатическое приближение эквивалентно пренебрежению вибронным взаимодействием.

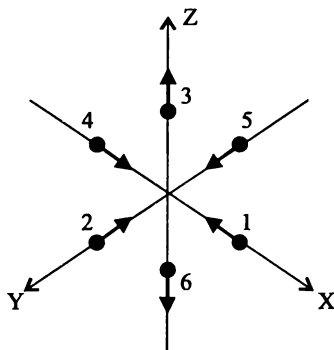
В эффекте Яна — Теллера роль возмущения V играют поправки к адиабатическому потенциалу.

Для анализа ян-теллеровских эффектов используются не декартовы ядерные переменные R , а нормальные координаты Q . Нормальные координаты являются линейными комбинациями декартовых координат; они симметризованы, т. е. преобразованы по неприводимым представлениям точечной группы симметрии молекулы. Нормальные координаты связаны с нормальными колебаниями молекулярной системы и определяются через симметризованные смещения. Симметризованными называются коллективные смещения ядер (атомов), которые при операциях симметрии точечной группы симметрии молекулы преобразуются по одному из ее неприводимых представлений. Они сравнительно легко могут быть найдены методами теории групп. Для молекулы с N ядрами (атомами) полное число ядерных степеней свободы равно $3N$, из них число внутренних (колебательных) степеней свободы равно $3N - 6$ (для линейных молекул $3N - 5$). Например, для октаэдрической семиатомной молекулы ML_6 это число равно 15. Переход от декартовых переменных $\mathbf{R} = (R_1, R_2, \dots, R_{15})$ к нормальным координатам $\mathbf{Q} = (Q_1, Q_2, \dots, Q_{15})$ есть ортогональное преобразование. Симметризованные смещения (нормальные координаты) для октаэдрической системы ML_6 нетрудно классифицировать по неприводимым представлениям $A_{1g}, E_g, T_{1g}, T_{1u}, T_{2g}, T_{2u}$ ее точечной группы симметрии O_h , используя аппарат теории групп. Среди 15 симметризованных смещений есть два (Q_ν и Q_ϵ), которые относятся к двумерному неприводимому представлению E_g и выражаются через декартовы смещения как

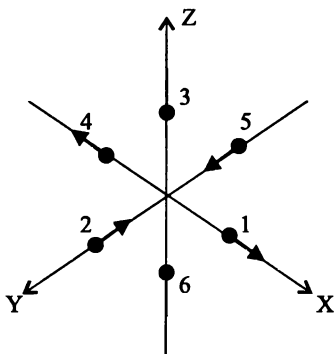
$$Q_\nu = \frac{1}{\sqrt{12}} [(2Z_3 - 2Z_6) - (X_1 - X_4) - (Y_2 - Y_5)],$$

$$Q_\epsilon = \frac{1}{\sqrt{4}} [(X_1 - X_4) - (Y_2 - Y_5)].$$

Первое, Q_ν , представляет собой колебательную моду, при которой в октаэдре ML_6 апикальные лиганды удаляются друг от друга, а в обоих парах экваториальных *транс*-лигандов происходит сближение:



Второе, Q_ϵ , представляет собой колебательную моду, при которой оба апикальных лиганда сохраняют свое положение, два экваториальных *транс*-лиганда сближаются, а два других таких же *транс*-лиганда расходятся:



В общем случае при учете вибронных взаимодействий полная волновая функция молекулярной системы

$$\Psi(r, Q) = \sum_k \chi_k(Q) \varphi_k(r, Q),$$

где r и Q обозначают совокупности координат электронов и ядер соответственно, включает в себя и возбужденные состояния. Другими словами, вибронные взаимодействия «перемешивают» основное и возбужденные электронные состояния молекулы, полученные в простом адиабатическом приближении при фиксированных положениях ядер.

Если наименьшая энергия электронного возбуждения намного больше кванта колебаний в основном электронном состоянии:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \gg \hbar\omega$$

(это сильное неравенство может служить критерием применимости адиабатического приближения), то учет вибронных членов в разложении оператора электроноядерных и ядерно-ядерных взаимодействий в ряд по малым смещениям Q в окрестности точки $Q = 0$

$$V(r, Q) = V(r, 0) + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}} \right)_0 Q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}} \right)_0 Q_{\alpha} Q_{\beta} + \dots$$

($V(r, Q)$ — часть гамильтониана $H = H_Q + H_r + V(r, Q)$) приводит к небольшим поправкам к величинам, найденным в адиабатическом приближении. Если же этот критерий не выполняется, то учет вибронных взаимодействий приводит к качественно новым эффектам (в приведенном разложении отличные от нуля линейные, квадратичные, ... слагаемые называются операторами электронно-колебательного (**vibration-electronic**), или, сокращенно, вибронного взаимодействия).

8.2. Вибронные взаимодействия

Для анализа новых эффектов удобно использовать поверхности (или кривые) адиабатических потенциалов, т. е. энергии электронных термов как функции ядерных смещений. На рис. 13 представлены три типа адиабатических потенциалов в области пересечения или близости двух электронных термов (для простоты рассмотрен одномерный случай), три наиболее важных варианта проявления вибронных эффектов (Q — координата ядерной конфигурации).

Первый — это собственно эффект Яна — Теллера, случай вырождения электронного состояния ($\varepsilon_2 = \varepsilon_1$; рис. 13, *a*), когда указанное выше неравенство не выполняется ни при каких значениях $\hbar\omega$, случай максимально симметричной ядерной конфигурации ($Q = 0$), когда две или несколько ветвей адиабатического потенциала (энергии как функции ядерных координат) пересекаются, образуя в этой точке электронное вырождение. Согласно теореме Яна — Теллера, в точке электронного вырождения (т. е. в ядерной конфигурации, при которой энергии двух или нескольких состояний совпадают) адиабатические потенциалы не имеют минимума,

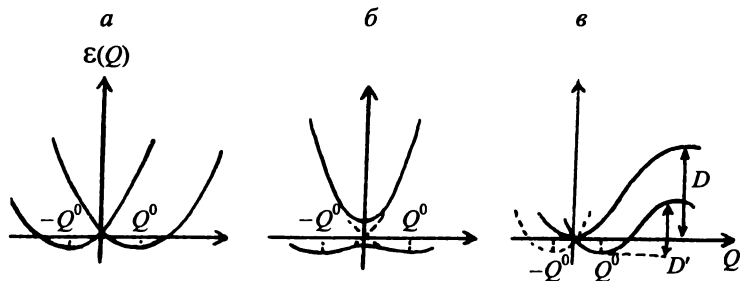


Рис. 13. Схематическое изображение трех основных случаев вибронных эффектов: *a* — вырождение (эффект Яна — Теллера); *b* — псевдовырождение (псевдоэффект Яна — Теллера); *в* — электронная перестройка, или вибронные эффекты на больших расстояниях.

и, следовательно, в этой точке ядерная конфигурация неустойчива. Если молекулярная система в этом электронном состоянии в принципе устойчива, то минимумы расположены в точках $Q = \pm Q_0 \neq 0$, в которых ядерная конфигурация имеет более низкую симметрию.

Аналогичная ситуация имеет место во втором варианте при ядерной конфигурации, где уровни ϵ_1 и ϵ_2 достаточно близки, хотя при $Q = 0$ термы не пересекаются (квазивырождение, или псевдовырождение, рис. 13, *b*). В этом случае молекула в основном состоянии «смягчается» или чаще (при выполнении определенного критерия) неустойчива в точке $Q = 0$ и имеет два минимума адиабатического потенциала при искаженной конфигурации $Q = \pm Q_0 \neq 0$ в полной аналогии с эффектом Яна — Теллера.

Самое главное состоит в том, что наиболее значительными по последствиям оказываются как раз вибронные взаимодействия в молекулах с невырожденными, но достаточно энергетически близкими электронными состояниями. Такую ситуацию иногда называют квазивырождением. Поведение адиабатического потенциала вблизи области квазивырождения аналогично его поведению в случае «полного» электронного вырождения, а именно — при взаимодействии двух близких по энергии электронных состояний основное состояние становится неустойчивым, так как отсутствует минимум адиабатического потенциала в точке псевдопересечения двух сближающихся потенциалов. Молекулы с таким строением (для описания их электронной структуры адиабатическое приближение, конечно, неприменимо) весьма многочисленны, и различные прояв-

ления вибронных взаимодействий в таких молекулах составляют содержание эффекта Яна — Теллера второго порядка (псевдоэффекта Яна — Теллера).

При наличии электронного псевдовырождения (равно как и в случае «полного» электронного вырождения) вместо одной поверхности адиабатического потенциала появляется несколько (их число равно кратности вырождения) пересекающихся поверхностей, и тогда поведение системы можно определить лишь в результате точного решения системы вибронных уравнений.

Критерий псевдовырождения определяется соотношением между тремя параметрами, так что близость электронных уровней ε_1 и ε_2 оказывается относительной характеристикой. Поэтому псевдоэффект Яна — Теллера в принципе охватывает все без исключения молекулярные системы, и суть дела состоит только в том, что в некоторых из них эффект мал и им можно пренебречь.

Третий вариант (рис. 13, в) — эффекты, которые проявляются на больших расстояниях от точки вырождения (или псевдовырождения), возникают при изменении электронного строения (в результате электронной перестройки) системы и приводят к изменению равновесной ядерной конфигурации, жесткости (силовых констант), ангармонизма и, следовательно, реакционной способности.

Таким образом, теоретическая основа обсуждаемой концепции — вибронное смешивание электронных состояний, учет вибронных взаимодействий.

Вибронные взаимодействия описываются при помощи линейных вибронных констант:

$$F_{\alpha}^{(ij)} = \left\langle \varphi_i(r, 0) \left| \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}} \right)_0 \right| \varphi_j(r, 0) \right\rangle.$$

Но более конструктивны для химических приложений теории орбитальные вибронные константы, которые в рамках метода молекулярных орбиталей можно ввести для каждого орбитального состояния. Для этого обозначим энергии и волновые функции МО через ε_i и $\psi_i(r)$ соответственно и воспользуемся аддитивностью оператора электроноядерного взаимодействия (N — число ядер):

$$V = \sum_i V_i(r_i), \quad V_i(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} + \frac{1}{N} \sum_{\alpha, \beta} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}.$$

Тогда линейная орбитальная вибронная константа (по аналогии с вышеприведенной интегральной) может быть определена по формуле

$$f_{\Gamma}^{(ij)} = \left\langle \psi_i(r_i) \left| \left(\frac{\partial V_i}{\partial Q_{\Gamma}} \right)_0 \right| \psi_j(r_i) \right\rangle.$$

Линейная орбитальная вибронная константа имеет физический смысл силы, с которой электрон, расположенный на i -й МО, деформирует исходную ядерную конфигурацию в направлении симметризованной координаты Q_{Γ} , за вычетом соответственной части отталкивания в этом направлении. При этом общая сила, с которой электронная оболочка воздействует на ядерный остов (в некотором направлении Q_{Γ}), равна сумме вкладов от каждой МО.

Электронное строение молекулы в традиционном одноэлектронном приближении МО (совокупность одноэлектронных энергий и волновых функций) дается в стационарной, или статической, картине. Орбитальные вибронные константы дополняют эту картину важной информацией о воздействии электронов на ядерный остов, т. е. динамической картиной, из которой только и видно, будет ли конфигурация ядер равновесной при данном электронном распределении, как изменится конфигурация ядер при изменении электронного распределения и т. д. Интегральные вибронные константы характеризуют деформирующие силы и силовые постоянные, соответствующие данному электронному строению. Орбитальные вибронные и силовые константы особенно полезны — они характеризуют вклады отдельных МО в динамические характеристики молекулярной системы, предсказывают поведение ядерного остова при изменении электронного строения, т. е. изменение равновесной конфигурации ядерного остова, силовых постоянных, констант ангармоничности, что прямо ведет к предсказанию характера изменения реакционной способности.

Орбитальные и силовые константы несут значительно более широкую информацию (особенно для многоатомных молекул), чем простое представление о связывающем или разрыхляющем характере МО. Они количественно оценивают не только степень этого характера, но и вклад каждой МО в деформирующую силу и силовую постоянную связи. Действительно, из теории групп симметрии следует, что линейная орбитальная вибронная константа

$$f_{\Gamma}^{(ij)} = \left\langle i \left| \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\Gamma}} \right)_0 \right| j \right\rangle$$

отлична от нуля, если произведение представлений Γ_i и Γ_j , по которым преобразуются i -я и j -я МО, содержит представление $\bar{\Gamma}$, соответствующее симметризованному направлению $Q_{\bar{\Gamma}}$. Для различных Γ_i и Γ_j представление $\bar{\Gamma}$ может быть любым. В случае $i = j$ представление $\bar{\Gamma}$ содержится в симметризованном квадрате $[\Gamma_i \times \Gamma_i]$, поэтому для невырожденной i -й МО представление $\bar{\Gamma}$ полносимметрично. Другими словами, электроны на невырожденной МО деформируют молекулу, не изменяя ее симметрии (изменяются лишь межъядерные расстояния). В зависимости от знака $f_{\bar{\Gamma}}^{(ij)}$ такие МО являются либо связывающими, либо разрыхляющими. Для вырожденных МО произведение $[\Gamma_i \times \Gamma_j]$ содержит помимо полносимметричного также неполносимметричные представления, так что электроны на вырожденных МО деформируют молекулу, меняя ее симметрию (в полном соответствии с эффектом Яна — Теллера), и «смягчение» молекулы, вносимое орбитальным электроном, может произойти в любом направлении (в зависимости от смешиваемых состояний i и j).

Итак, в основе вибронной концепции лежит отказ от адиабатического приближения и последовательный (в математическом плане) учет вибронных взаимодействий. Эта концепция, основанная на неадиабатичности взаимодействий электронов и ядер (учитываемом посредством смешения различных электронных состояний ядерными смещениями), более детально, чем в адиабатическом приближении, учитывает воздействие электронов и конкретных особенностей электронного строения системы на ядерную конфигурацию и ее динамику. При помощи орбитальных вибронных констант становится возможным строгое и полное (расширенное на динамическую область) описание электронного строения молекул в приближении молекулярных орбиталей. Это описание позволяет предсказывать изменения ядерной конфигурации и ее динамики при изменении (возмущении) электронного строения системы. При этом из вибронной теории следует, что единственным источником возникновения динамической неустойчивости молекулярных систем является вибронное смешивание основного состояния с одним или, возможно, с несколькими возбужденными состояниями.

В целом концепция отражает влияние ядерной конфигурации и ее динамики на строение, свойства и реакционную способность молекул, дает динамическую картину строения молекулы и ее изменения под влиянием любых возмущений: при перестройке элект-

тронной оболочки молекулы (возбуждении, ионизации), переносе электронов (окислении, восстановлении), химическом связывании с другой многоатомной системой. Последний случай особенно существен. При химическом воздействии другой многоатомной системы электронная структура (электронные заселенности МО) молекулы изменяются дробно (что не может рассматриваться классическими квантово-химическими методами). Вибронная же динамическая картина молекулярного строения позволяет описывать и эти случаи и тем самым рассматривать изменение реакционной способности данной молекулярной системы под воздействием другой (активация при координации).

8.3. Вибронные эффекты и молекулярное строение. Вибронное строение молекул

Три случая вибронных эффектов охватывают все наиболее существенные свойства молекул (именно многообразие эффектов и закономерностей, описываемых вибронным подходом, и составляет суть этой новой концепции теоретической химии). Это, прежде всего, молекулярное строение, геометрия и стереохимические свойства молекул, переходные состояния химических реакций, взаимное влияние лигандов в комплексах, активация молекул и их реакционная способность, элементарные акты химических превращений и катализ, электрон-конформационные взаимодействия, всевозможные спектроскопические характеристики и многое другое.

Обратимся, прежде всего, к геометрии молекул и молекулярных комплексов.

При изменении ядерной конфигурации Q_0 молекулы на величину Q вдоль одной из нормальных координат энергия молекулы выражается как

$$E = E_0 + \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial V}{\partial Q} \right| \Psi_0 \right\rangle Q + \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial^2 V}{\partial Q^2} \right| \Psi_0 \right\rangle \frac{Q^2}{2} + \sum_k \frac{[\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial V}{\partial Q} \right| \Psi_k \rangle Q]^2}{E_0 - E_k},$$

где E_0 — начальная энергия для Q_0 , а следующие члены представляют собой энергии возмущения первого и второго порядка. Одно-

временно исходная волновая функция Ψ_0 смешивается в различной степени с функциями различных возбужденных состояний Ψ_k и переходит в функцию

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_k \frac{\langle \Psi_0 | \frac{\partial V}{\partial Q} | \Psi_k \rangle Q}{E_0 - E_k} \Psi_k.$$

При невырожденном основном состоянии и несимметричном смещении ядер, изменяющем точечную группу симметрии молекулы, в выражении для E отсутствует член, линейный по Q . Если основное (Ψ_0) и возбужденное (Ψ_1) электронные состояния энергетически достаточно близки, то обязательно лабильзуется одна координата (Q_μ), и система в целом становится неустойчивой в отношении смещения ядер в направлении Q_μ и самопроизвольно переходит в другую конфигурацию, определяемую характером моды Q_μ . Ясно, что при наличии не одного (Ψ_1), а нескольких ($\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_k$) возбужденных электронных состояний, энергетически близких к основному, могут одновременно лабильзоваться несколько направлений искажения исходной ядерной конфигурации.

Для выяснения конфигурационной устойчивости (или неустойчивости) молекулярной системы надлежит, вообще говоря, учитывать характеристики (симметрию и энергию) основного или возбужденного электронного состояния в целом. Но в рамках теории МО допустимо приближение, в котором рассматриваются только одноэлектронные переходы между граничными, верхними занятыми и нижними вакантными, молекулярными орбиталями. В таком приближении энергетическая разность $\Delta E = E_k - E_0$ отвечает переходу одного электрона с МО φ_m , заполненной в Ψ_0 , на МО φ_n , вакантную в Ψ_0 и заселяемую в Ψ_k .

Таким образом, искажения исходной ядерной конфигурации, диктуемые симметрией нормальной моды Q_μ , возможны, если матричный элемент $\langle \Psi_0 | \frac{\partial V}{\partial Q_\mu} | \Psi_k \rangle$ отличен от нуля, т.е. если представление Γ_μ содержится в представлении прямого произведения $\Gamma_0 \times \Gamma_k$, совпадающего с представлением $\Gamma_n \times \Gamma_m$. Это условие ($\Gamma_n \times \Gamma_m \supset \Gamma_\mu$) необходимо, но не достаточно, поскольку принципиальная возможность искажения исходной ядерной конфигурации станет реальной только при достаточно малой разности ΔE , которая в этом отношении играет роль решающего количественного фактора, ибо ясно, что чем больше ΔE , тем устойчивее исходная

ядерная конфигурация; считается, что последняя вполне устойчива при $\Delta E \geq 5$ эВ.

В указанном приближении процедура проверки конфигурационной устойчивости молекулярной системы включает в себя следующие этапы [74]:

1) для некоторой заданной точечной группы симметрии молекулы определяются (с учетом межъядерных расстояний) канонические молекулярные орбитали и их электронные заселенности;

2) устанавливается симметрия одноэлектронного перехода с наименьшей энергией возбуждения (с верхней занятой на нижнюю вакантную МО) или еще одного-двух низкоэнергетических переходов;

3) симметрия переходов сравнивается с симметрией нормальной моды, превращающей данную точечную группу в другую группу (например, $D_{4h} \rightarrow T_d$, $O_h \rightarrow D_{4h}$, $O_h \rightarrow C_{2v}$ и др.);

4) при соответствии (несоответствии) этих характеристик исходная ядерная конфигурация считается неустойчивой (устойчивой).

Такой подход к выяснению конфигурационной устойчивости молекул на основе псевдоэффекта Яна — Теллера является, в принципе, универсальным* и отличается тем преимуществом, что, во-первых, не только констатирует неустойчивость исследуемой ядерной конфигурации, но и указывает различные (в принципе, все возможные) пути ее превращения в устойчивые формы; во-вторых, позволяет связать (поскольку использует канонические МО) конфигурационную устойчивость молекулы с особенностями ее электронного строения: с кратностью двухцентровых связей, эффективным зарядом центрального атома, донорной способностью лигандов, межлигандным отталкиванием и т. д.

Таким образом, вибронная теория решает вопросы равновесной геометрии молекулы на основе простых критериев устойчивости той или иной конфигурации ядер ко всем возможным типам нормальных смещений Q_μ . Один из ее главных выводов — о вибронном смешивании основного состояния с одним или несколькими возбужденными состояниями как о единственном источнике динамической неустойчивости молекулярных систем — позволяет объяснять и предсказывать их геометрическую структуру и в целом решать многие задачи стереохимии и кристаллохимии.

* Тем не менее его эффективность существенно зависит от точности определения энергии и характера канонических МО.

В настоящее время известно много молекул и молекулярных групп, для которых различными методами изучены вибронные эффекты. Мы приведем лишь несколько самых простых примеров иллюстративного характера. Линейная молекула H_3^+ неустойчива по отношению к деформационному колебанию типа Π_u , ведущему к устойчивой конфигурации равностороннего треугольника. Молекула NH_3 в плоской конфигурации (равносторонний треугольник) неустойчива по отношению к низкосимметричному деформационному колебанию, выводящему атом азота из плоскости треугольника водородных атомов. Интересно, что из низколежащих возбужденных состояний, образованных возбуждением валентных электронов, наиболее сильно примешивается к основному состоянию возбужденное состояние $^1A_2''$ ($\Delta E \sim 14$ эВ), соответствующее возбуждению электрона с несвязывающей МО a_2'' на разрыхляющую МО a_1' , а не самое низкое по энергии возбужденное состояние $^1A_2'$ ($\Delta E \sim 5$ эВ), образованное возбуждением электрона с несвязывающей $2p$ -АО атома азота на его ридберговскую $3s$ -АО. Все это подтверждает интуитивное представление о том, что в вибронных эффектах существенны, главным образом, орбитали, принимающие участие в образовании химических связей. Наконец, молекула CH_4 в плоской конфигурации (квадрат) неустойчива относительно смещения типа B_2 , искажающего квадрат до формы пропеллера и ведущего к устойчивости тетраэдрической структуры.

Вибронная теория дает возможность исследовать геометрию электронно-возбужденных молекул, причем иногда в весьма простом подходе. Так, из эффекта Яна — Теллера второго порядка следует, что молекула с n электронами в первом возбужденном состоянии имеет ту же точечную группу симметрии, что и сходная молекула с $n + 1$ или $n + 2$ электронами в основном состоянии [74]. Для выполнения этого правила необходимо, чтобы дополнительные (один или два) электроны занимали ту молекулярную орбиталь, которая заселяется в возбужденном состоянии, причем для синглетных и триплетных состояний характер искажений одинаков.

На основе эффекта Яна — Теллера второго порядка можно исследовать геометрию координированных (в частности, на атомах M в комплексах) многоатомных молекул. Координация многоатомных молекул на атомах M в комплексах сопровождается эффективным перетеканием электронной плотности с атомов M на антисвязывающие π^* -орбитали координирующихся молекул. Перераспределение

электронной плотности при этом имитирует ее переход из основного состояния в электронно-возбужденное, поэтому координация часто сопровождается изменением исходной геометрии самой молекулы.

Вибронный подход к исследованию геометрии молекулярных систем весьма ценен еще тем, что, во-первых, он не только констатирует неустойчивость определенной ядерной конфигурации, но и указывает возможные ее превращения в устойчивые структуры; во-вторых, он позволяет (для этого нужна информация о канонических МО) связать конфигурационную устойчивость молекулы с различными конкретными параметрами ее электронного строения, а именно — кратностями связей, распределением электронной плотности по центрам, т. е. с эффективными атомными зарядами, с электронодонорными способностями лигандов, межлигандным взаимодействием и т. д.

8.4. Взаимное влияние лигандов

Взаимное влияние лигандов (ВВЛ) является одной из фундаментальных проблем координационной химии, с которой связаны многие общие проблемы строения и реакционной способности комплексов.

Взаимное влияние лигандов в комплексах AL_n описывается в терминах взаимодействий центральный атом — лиганд (A—L) и лиганд — лиганд (L—L) и проявляется в изменении свойств координированных лигандов и связей A—L при замене одного лиганда другим.

Вибронная теория ВВЛ, одновременно объясняющая геометрию гетеролигандных комплексов и относительную стабильность геометрических изомеров, исходит из того, что при замещении $AL_n \rightarrow AL_{n-k}X_k$ начальным состоянием является состояние гомолигандной системы [104, 106, 107]. Если ее электронный гамильтониан есть \hat{H}_0 , то электронный гамильтониан результирующей системы \hat{H}_1 можно выразить через оператор \hat{H}_0 , оператор замещения \hat{H}_s , описывающий отличие $AL_{n-k}X_k$ от AL_n , и оператор электронно-колебательного взаимодействия следующим образом [104]:

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_0 + \hat{H}_s + \sum_{\nu} \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_{\nu}} \right) Q_{\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \left(\frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial Q_{\mu} \partial Q_{\nu}} \right) Q_{\mu} Q_{\nu} + \dots$$

Здесь Q_ν , Q_μ — смещения от равновесной конфигурации, отвечающей вырождению (нормальные моды); \hat{H} — оператор электроноядерных и ядерно-ядерных взаимодействий.

Если гомолигандный комплекс AL_n находится в орбитально-невыврожденном состоянии с замкнутой электронной оболочкой и если псевдовырождение также не рассматривается, то адиабатический потенциал

$$E(Q) = \frac{1}{2} \sum_{\nu} K_{\nu} Q_{\nu}^2 + S_0 - \sum_j \frac{S_j^2}{\omega_{0j}} - \sum_{\nu} \sum_j \frac{2S_j A_j^{\nu}}{\omega_{0j}} Q_{\nu},$$

где K_{ν} и A_j^{ν} — соответственно силовые константы и недиагональные константы линейной вибронной связи:

$$K_{\nu} = \left\langle \Psi_0 \left| \left(\frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial Q_{\nu}^2} \right) \right| \Psi_0 \right\rangle - \sum_j \frac{2(A_j^{\nu})^2}{\omega_{0j}},$$

$$A_j^{\nu} = \left\langle \Psi_0 \left| \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_{\nu}} \right) \right| \Psi_j \right\rangle;$$

S_0 — приращение энергии без учета изменения волновой функции основного состояния и геометрии молекулы при замещении $AL_n \rightarrow AL_{n-k}X_k$; S_j — матричные элементы оператора замещения:

$$S_j = \langle \Psi_0 | \hat{H}_s | \Psi_j \rangle;$$

ω_{0j} — энергии переходов из многоэлектронного основного состояния Ψ_0 в многоэлектронные возбужденные состояния Ψ_j .

В терминах одноэлектронных молекулярных орбиталей

$$E(Q) = \frac{1}{2} \sum_{\nu} K_{\nu} Q_{\nu}^2 + S_0 - \sum_{nm} \frac{2S_{nm}^2}{\omega_{nm}} - \sum_{\nu} \sum_{nm} \frac{4S_{nm} A_{nm}^{\nu}}{\omega_{nm}} Q_{\nu}.$$

Здесь ω_{nm} — энергии переходов между занятыми и вакантными МО; A_{nm}^{ν} — недиагональные орбитальные вибронные константы; S_{nm} — матричные элементы одноэлектронного оператора замещения \hat{h}_s :

$$A_{nm}^{\nu} = \left\langle \varphi_n \left| \left(\frac{\partial \hat{h}_s}{\partial Q_{\nu}} \right) \right| \varphi_m \right\rangle,$$

$$S_{nm} = \langle \varphi_n | \hat{h}_s | \varphi_m \rangle.$$

В хюккелевском приближении геометрия отражается только на резонансных интегралах, которые в теории МО ЛКАО описывают взаимодействия между атомами, тогда как одноцентровые интегралы описывают уровни изолированных атомов. Тогда вибронные константы можно выразить через производные от резонансных интегралов:

$$A_{nm}^{\nu} = \sum_{p,q} C_{pn} C_{qm} \frac{\partial \beta_{pq}}{\partial Q_{\nu}},$$

$$\beta_{pq} = \langle \chi_p | \hat{h}_s | \chi_q \rangle.$$

Для получения S_{nm} в базе МО оператор \hat{h}_s задают в базе АО как матрицу, элементы которой отражают факторы, определяющие отличие заместителей X от замещаемых лигандов L. Для σ -связанных комплексов полагают, что отличие состоит в значениях кулоновских интегралов $\alpha(X)$ и $\alpha(L)$. Тогда в базе валентных χ_p атомных орбиталей

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \hat{h}_s | \chi_q \rangle = \delta_{pq} \Delta\alpha,$$

$$\Delta\alpha = \alpha(X) - \alpha(L).$$

Первоначально вибронная теория ВВЛ была построена для линейных деформаций комплекса (изменение межатомных расстояний) при замещении лигандов и притом в «приближении граничных орбиталей». Позднее этот подход сформулирован и в полном варианте σ -теории молекулярных орбиталей.

В основе этой теории лежит рассмотрение того, как в общем виде действует на МО комплекса (например, октаэдрического AL_6) комбинированное возмущение, состоящее из деформации Q (нормальная координата, описывающая деформацию) и замещения одного или нескольких лигандов L одинаковыми заместителями X (AL_5X , AL_4X_2). При этом замещение моделируется изменением ($\Delta\alpha$) орбитальных энергий (кулоновских интегралов) α_p для замещаемых лигандов. Деформация моделируется соответствующим изменением резонансных интегралов β_{pq} , описывающих взаимодействие между атомами в зависимости от геометрии комплекса (здесь от длин связей). Эффективный одноэлектронный гамильтониан

рассматривается как заданный в матричной форме оператор, определяемый матричными элементами α_p и β_{pq} в базисе атомных орбиталей. Далее оказывается возможным определить производные гамильтониана по параметрам α_p и Q_ν через производные его матрицы в «атомном» базисе (χ_p , валентные σ -АО замещаемых лигандов). В получающемся выражении для полной электронной энергии E комплекса все члены допускают простую интерпретацию, и главное здесь состоит в том, что в разложении E возникает (во втором порядке теории возмущений) нескомпенсированное линейное по Q слагаемое, приводящее к деформации комплекса, которую обычно и описывают как ВВЛ. При этом очевидно, что из всех допускаемых симметрией комплекса различных колебательных мод будут реализоваться те моды и с такими знаками, которые отвечают уменьшению этого слагаемого и тем самым понижению полной энергии.

Замещение лигандов в неорганических комплексах, а также изменение (укорочение или удлинение) определенных связей в незамещенных комплексах сопровождаются не только линейными деформациями (изменениями межатомных расстояний), но и угловыми — изменениями валентных углов. Этот аспект теории взаимного влияния лигандов до последнего времени не был достаточно изучен с теоретических позиций, и причина этого, вероятно, в отсутствии квантово-химических величин, характеризующих валентные углы, как, скажем, порядок связей или заселенности перекрывания характеризуют межатомные расстояния. Вибронная теория ВВЛ легко распространяется и на изучение валентных углов в проблеме ВВЛ. Как и прежде, в основе лежит анализ поведения электронной энергии комплекса при некотором комбинированном возмущении, которое для замещения $AL_m \rightarrow AL_{m-1}X$ заключается в изменении орбитального потенциала ионизации замещаемого лиганда и сопутствующей деформации Q валентных углов (Q — нормальная координата, описывающая деформацию).

При изучении угловых деформаций, вызывающих (сопровождающих) изменения длин связей в незамещенных комплексах, можно: 1) рассматривать деформацию валентных углов и изменение определенных межатомных расстояний независимо друг от друга; 2) считать изменение межатомных расстояний заранее заданным (подобно изменению электроотрицательности лиганда при замеще-

нии) и деформацию валентных углов рассматривать как понижающий полную энергию «отклик» системы на «внешнее» воздействие. Таким образом, следует выяснить, какими должны быть угловые деформации комплекса, если известно, что одна или несколько связей удлинены или укорочены.

Многочисленные примеры использования вибронной теории ВВЛ содержатся в [3, 107]. Сделанные выводы и заключения о характере линейных и угловых деформаций в комплексах непреходных элементов и переходных металлов надежно описывают обширный экспериментальный материал по геометрии этих комплексов и позволяют с единой точки зрения объяснить ряд их структурных особенностей.

Итак, в рамках теории канонических молекулярных орбиталей можно исследовать взаимное влияние лигандов на основе прямого нахождения констант вибронного взаимодействия и анализа поведения электронной энергии для разных колебательных мод. При этом принимается обычное допущение: деформация комплекса не выводит его за пределы симметрии, определяемой замещением (например, при замещении $Al_6 \rightarrow Al_5X$ в октаэдрическом комплексе система остается в пределах группы симметрии C_{4v}). Но возможен более общий и изящный подход, свободный от этого предположения и основанный на построении поверхности адиабатического потенциала, как это принято в теории электронно-колебательных взаимодействий [101, 102, 105]. Речь идет о методе поверхности адиабатического потенциала в вибронной теории взаимного влияния лигандов. В этом подходе ВВЛ рассматривается как отражение геометрии поверхности адиабатического потенциала. Для иллюстрации работоспособности такого подхода построены поверхности адиабатического потенциала для октаэдрических σ -связанных комплексов с закрытой оболочкой непреходных элементов и переходных металлов и показано, что полученные результаты объясняют все особенности ВВЛ в этих комплексах. Адиабатический потенциал определяли в приближении одноэлектронных молекулярных орбиталей. Тот же результат легко получить, если использовать многоэлектронные функции, составленные из этих МО.

8.5. Электронные перестройки и изменение ядерной конфигурации

Физико-математический аппарат вибронной теории позволяет непосредственно описать появление деформирующей силы

$$F_{\bar{\Gamma}} = \sum_i \Delta q_i f_{\bar{\Gamma}}^i \neq 0$$

при изменении электронной заселенности (Δq_i) молекулярных орбиталей многоатомной системы, для которых орбитальные вибронные константы $f_{\bar{\Gamma}}^i$ отличны от нуля. Результатом является изменение пространственной конфигурации (геометрии) системы в направлении $Q_{\bar{\Gamma}}$ в соответствии с симметрией этих молекулярных орбиталей. Представления $\bar{\Gamma}$, для которых $f_{\bar{\Gamma}}^i \neq 0$, определяются непосредственно. Если i -МО не вырождена, то $\bar{\Gamma} = [\Gamma_i \times \Gamma_i] = A_1$, т. е. направление $Q_{\bar{\Gamma}}$ может быть только полносимметричным. В этом случае изменение электронной заселенности невырожденных молекулярных орбиталей изменяет лишь межъядерные расстояния, не меняя симметрии системы (не искажая ее). Если же орбитальное состояние Γ_i вырождено, то $\bar{\Gamma} = [\Gamma_i \times \Gamma_j]$ содержит как полносимметричные, так и неполносимметричные представления, в этом случае происходит искажение системы в направлении, совпадающем с направлением искажения в эффекте Яна — Теллера.

Если в результате изменения электронного строения системы меняются заселенности (Δq_i) не одной, а нескольких МО (и для них различны направления деформации ядерного остова, определяемые координатой $Q_{\bar{\Gamma}}$), то суммарное искажение системы будет равно их векторной сумме. Для ее определения следует знать величину искажения $Q_{0\bar{\Gamma}}$ в каждом из направлений $Q_{\bar{\Gamma}}$. В линейном (по вибронному взаимодействию) приближении она определяется непосредственно из соотношения

$$Q_{0\bar{\Gamma}} = F_{\bar{\Gamma}}/K_{\bar{\Gamma}},$$

где $K_{\bar{\Gamma}}$ — силовая константа в направлении $Q_{\bar{\Gamma}}$, или

$$Q_{0\bar{\Gamma}} = \sum_i \Delta q_i f_{\bar{\Gamma}}^i / K_{\bar{\Gamma}}.$$

Отсюда видно, что в направлениях $Q_{\bar{\Gamma}}$, для которых $f_{\bar{\Gamma}}^i$ мала, а «жесткость» молекулы большая ($K_{\bar{\Gamma}}$ велика), $Q_{0\bar{\Gamma}}$ имеет малую величину. Иными словами, вклад в искажение молекулы в данном

направлении вносят только те молекулярные орбитали, для которых вибронная константа достаточно велика, т. е. когда рассматриваемые МО достаточно эффективно участвуют в связывании (разрыхлении) системы в данном направлении. Вместе с тем заметные искажения могут реализовываться в тех направлениях, в которых система достаточно «мягкая» (т. е. $K_{\bar{r}}$ мала).

Рассмотрим изменение ядерной конфигурации при электронной перестройке.

Изменение конфигурации молекулы и ее жесткости при изменении ее электронного строения (прежде всего, заселенностей МО) относится к электрон-конформационным взаимодействиям, по сути, совпадающим с вибронными взаимодействиями. Поэтому в описываемом подходе можно рассматривать электрон-конформационные эффекты. Анализ электрон-конформационных переходов при появлении или исчезновении одного электрона проводится приближенно по схеме, в которой дополнительное заселение i -й орбитали ($\Delta q_i = 1$) с $f_{\bar{r}}^i \neq 0$ приводит к достаточно сильному искажению системы в направлении $Q_{\bar{r}}$, особенно если значение $K_{\bar{r}}$ мало в этом направлении.

Особый интерес вызывают электрон-конформационные переходы в биологических системах, где в силу многоатомности имеются мягкие моды, способствующие большей эффективности вибронных эффектов. В больших системах появление электрона в активном центре приводит к локальному искажению $Q_{0\bar{r}}$, инициирующему конформационный переход системы в целом.

Перенос электрона представляет собой наиболее существенную и распространенную электронную перестройку системы, приводящую к электрон-конформационным эффектам. Далее возникает вопрос: возможна ли локализация электрона на некоем центре. В частности, такой вопрос актуален в случае соединений смешанной валентности (например, в кластерах $M_n L_m$ с разновалентными атомами М). При наличии в этих системах нескольких идентичных центров (атомов М) дополнительный («лишний») электрон может локализовываться на одном из них только благодаря большим конформационным перестройкам, производимым этим электроном на данном центре. Поэтому наряду с полной (или неполной) локализацией электрона, связанной электрон-конформационными взаимодействиями, возможно существование локализованных и делокализованных состояний.

Электрон-конформационные и электрон-делокализационные свойства системы взаимосвязаны. Действительно, чем больше электрон-конформационное взаимодействие на данном центре, тем больше при прочих равных условиях конформационная перестройка, производимая дополнительным электроном (больше потенциальная яма, создаваемая себе электроном), и тем меньше вероятность его перехода на другой центр, т.е. тем меньше делокализация. Вместе с тем делокализация электрона зависит от общего электронного строения системы. При данных электрон-конформационных (вибронных) взаимодействиях на описываемом центре она определяется, в частности, числом эквивалентных центров системы и перекрыванием их электронных волновых функций. С увеличением числа центров N и их перекрывания волновая функция электрона существенно делокализована по всем центрам и при прибавлении к системе одного электрона локальное искажение на одном центре (при $\Delta q_i = 1/N$) в N раз меньше ($Q_{0\bar{\Gamma}} = \frac{f_{\bar{\Gamma}}^i}{N K_{\bar{\Gamma}}}$), чем в одноцентровом случае.* Отсюда следует, что электрон-конформационные и электрон-делокализационные процессы (эффекты) антибатны. Оба типа особенно важны в биосистемах: если электрон-конформационные процессы ответственны за пространственную реорганизацию, то электрон-делокализационные — за окислительно-восстановительные превращения.

Подчеркнем недостатки общепринятой интерпретации отсутствия минимума адиабатического потенциала в точке электронного вырождения как неустойчивости ядерной конфигурации в этой точке. Другими словами, отметим недостатки обычной формулировки теоремы Яна — Теллера: нелинейная многоатомная система в ядерной конфигурации с вырожденным электронным термом неустойчива. При этом утверждение о неустойчивости системы истолковывается в том смысле, что она самопроизвольно искажается так, чтобы электронный терм расщеплялся и основное состояние оказывалось невырожденным.

Формулировка и такая интерпретация теоремы Яна — Теллера широко распространены, между тем реальная ситуация в системах

* При малом перекрывании электронных волновых функций разных центров (например, из-за их отдаленности друг от друга) можно локализовать дополнительный электрон на данном центре с последующей его делокализацией в зависимости от соотношения параметров.

с электронным вырождением значительно сложнее простого утверждения о неустойчивости, и в некоторых случаях оно неверно. Эффект Яна — Теллера сводится не просто к искажению геометрии молекулы, а к весьма сложной динамике ядерного остова, из которой вытекает целая серия новых эффектов. В общем случае при наличии электронного вырождения искажения исходной (высоко-симметричной) конфигурации ядер носят динамический характер, при котором квантовомеханически понимаемая (как среднее значение координат ядер) конфигурация не искажается; при этом и вырождение терма тоже не снимается, а переходит из электронного в вибронное.

Одно из наиболее ярких проявлений сложной динамики молекулярных систем с учетом вибронных эффектов — наличие пульсирующих движений, при которых молекула самопроизвольно (и с определенной частотой) обратимо меняет свою конфигурацию от конфигурации, соответствующей одному минимуму, до конфигурации, соответствующей другому минимуму адиабатического потенциала. Дело в том, что в ян-теллеровских системах часто имеют место туннельные эффекты — туннельные переходы между эквивалентными конфигурациями (состояниями) в минимумах адиабатического потенциала. Такие переходы можно представить как пульсирующие деформации [99]. Система, оказавшаяся в деформированном (эффектом Яна — Теллера) состоянии одного из минимумов адиабатического потенциала, через некоторое время τ (обратное частоте туннельного расщепления), в течение которого система совершает обычные колебания (с частотой, соответствующей кривизне минимума), окажется в эквивалентном состоянии другого минимума, в котором деформация будет отличаться от деформации первого (исходного) минимума направлением соответствующих смещений атомов. Затем через время τ она перейдет в следующий эквивалентный минимум и т. д. Например, если деформация октаэдрической молекулы в исходном минимуме соответствует ее вытягиванию вдоль оси 4-го порядка, то пульсирующие движения сводятся к тому, что октаэдрическая молекула периодически (с периодом τ) вытягивается попеременно по каждой из трех тетрагональных осей. Частота пульсирующих движений молекулы гораздо меньше частот колебаний в деформированном состоянии, а время жизни деформированного состояния гораздо больше периода колебаний.

В заключение этой главы сделаем небольшое отступление. Постараемся восстановить историческую справедливость. Для этого просто процитируем краткие исторические заметки самого Эдварда Теллера, которые он написал в июле 1971 г. [*E. Teller // Acc. Chem. Res.* 1995. Vol. 28. P. 187]:

«В 1934 г. мы с Ландау были в институте Нильса Бора в Копенгагене. Мы много дискутировали. Я рассказал Ландау о работе одного из моих студентов — Р. Реннера — по вырожденным электронным состояниям в линейной молекуле CO_2 . Я объяснил, что в этом случае возникают неясные взаимодействия между расщеплением электронных состояний и ядерными колебаниями и такие взаимодействия смягчают требования приближения Борна — Оппенгеймера к этим состояниям. Ландау возразил. Он сказал, что мне следует быть очень внимательным и осторожным. В вырожденном электронном состоянии симметрия, на которой это вырождение основано (в обсуждаемом случае три атома действительно коллинеарны в равновесной конфигурации), будет в общем разрушаться. Я сумел убедить Ландау, что его сомнения безосновательны. Это был, пожалуй, единственный раз, когда я победил в споре с Ландау.

Год спустя в Лондоне я задал себе вопрос — могут ли существовать другие исключения из постулированного Ландау утверждения. Было ясно, что электронное вырождение может разрушить симметрию, на которой оно основано. Но как часто это происходит с неизбежностью? Вопрос не казался простым.

Я продолжал обсуждать эту проблему с Х. Яном, который, как и я, был беженцем из германского университета. Мы тщательно разобрали все возможные симметрии и установили, что линейные молекулы составляют единственное исключение. Во всех остальных случаях подозрение Ландау подтвердилось.

Одна проблема оставалась нерешенной. Доказательство так называемого эффекта Яна — Теллера было получено неизящным методом — перебором каждой симметрии и их последовательным рассмотрением. По моим сведениям, общее доказательство недоступно по сей день.

Вот почему эффект должен носить имя Ландау. Он предвидел эффект, и математику не следует радоваться. Ян и я просто сделали немного кропотливой работы (лопатой)».

КОНЦЕПЦИЯ ОРБИТАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ. ПРИНЦИП СОХРАНЕНИЯ ОРБИТАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ И ПРИНЦИП ИЗОЛОБАЛЬНОСТИ

В этой главе изложены основные представления об орбитальных взаимодействиях, сопровождающих взаимодействие молекул и являющихся одной из главных составляющих элементарного акта химической реакции. Представления об орбитальных взаимодействиях лежат в основе понимания реакционной способности и механизмов реакций на электронном уровне и тем самым представляют собой один из краеугольных камней современной теоретической химии. Концепция носит всеобщий характер в том смысле, что описывает даже реакции с многоцентровыми переходными состояниями, а также каталитические системы. Когда четверть века назад квантовая химия подступала к своей главной задаче — к созданию теории реакционной способности молекул, расшифровке связи реакционной способности с электронным строением взаимодействующих молекул, концепция орбитальных взаимодействий явилась логическим следствием очевидной идеи о первостепенной важности орбитальных вкладов в энергию (и другие характеристики) взаимодействия молекул.

9.1. Граничные орбитали

При сближении двух молекул их орбитали перекрываются. В соответствии с теорией возмущений вклад пары взаимодействующих орбиталей в стабилизацию системы тем больше, чем больше орбитальное перекрывание и чем меньше разница в энергиях перекрывающихся орбиталей. При этом наибольшее уменьшение энергии ($\Delta E \ll 0$) происходит в том случае, когда каждая взаимодействующая орбиталь занята одним электроном. Но стабилизация весьма значительна и в том случае, если одна орбиталь вакантна, а другая занята электронной парой. Разумеется, энергия системы почти не меняется ($\Delta E \cong 0$) при взаимодействии незанятых орбиталей; система претерпевает дестабилизацию ($\Delta E > 0$) при взаимодействии двух полностью занятых орбиталей.

Наиболее существенную роль играют *граничные орбитали*: верхняя занятая ВЗМО (highest occupied molecular orbital, HOMO) и нижняя свободная НСМО (lowest unoccupied molecular orbital, LOMO) [108]. Электронная делокализация между ВЗМО и НСМО есть главный фактор, определяющий химическую реакцию и ее селективный путь, безотносительно к внутри- или межмолекулярному характеру процесса. Реакция будет протекать (по крайней мере, изначально) с такой взаимной ядерной конфигурацией, которая наиболее благоприятна для ВЗМО — НСМО-перекрывания. Магическая формула весьма проста: большинство реакций протекает *при* и *в* направлении максимального перекрывания ВЗМО и НСМО реагирующих молекул.

При делокализации электронов от ВЗМО молекулы I к НСМО молекулы II в каждой из них ослабевают связи между реакционным центром (место перекрывания орбиталей) и остальной частью молекулы. Одновременно связывающие взаимодействия в ВЗМО-I ослабевают, а антисвязывающие усиливаются. Напротив, связывающие взаимодействия в НСМО-II усиливаются, а антисвязывающие ослабевают. Соответственно ВЗМО-I сильно дестабилизируется (ее энергия повышается) относительно других занятых орбиталей, а НСМО-II стабилизируется (ее энергия понижается) относительно других свободных орбиталей, так что энергия разделения ВЗМО — НСМО уменьшается. При этом обе орбитали становятся более локализованными в каждой молекуле. Кроме того, ослабление связей между реакционным центром и остальной частью каждой молекулы увеличивает зарядовую плотность ВЗМО и НСМО в области реакционного центра и тем самым приводит к возрастанию перекрывания ВЗМО — НСМО.

Всегда ли только ВЗМО и НСМО являются единственно определяющими взаимодействие молекул? Этот вопрос требует недвусмысленного ответа. Важность этих двух орбиталей безусловна, но вместе с тем ясно, что во многих случаях следует учитывать не только ВЗМО, но и другие занятые орбитали, близкие к этой ВЗМО по энергии. Тот же вывод можно распространить и на некоторые незанятые орбитали. Так что общий вывод такой: если ВЗМО и НСМО не соответствуют друг другу по протяженности, симметрии, узловым свойствам и т. д., то необходимо учитывать *следующие* орбитали.

Концепция орбитальных взаимодействий применима не только

к основному электронному состоянию, но и к возбужденным состояниям, обеспечивая тем самым основу для интерпретации усложненных фотохимических реакций. В большинстве таких случаев по-прежнему ВЗМО и НСМО основного состояния молекулы оказываются самыми существенными для реакции. Даже в реакции основного состояния сильного электронного донора или акцептора происходит эффективное смешение с ионизованной электронной конфигурацией или возбужденной электронной конфигурацией другой молекулы. Вследствие этого частичное ВЗМО — ВЗМО-или НСМО — НСМО-взаимодействие, которое было бы незначительным без воздействия донора или акцептора, становится важным для стабилизации реакционной системы.

На основе представлений об орбитальных взаимодействиях возможна детализация механизма реакции вдоль координаты реакции (правда, для этого следует знать, по какому пути протекает химическая реакция и какова поверхность потенциальной энергии реакционной системы).

9.2. Принцип сохранения орбитальной симметрии

В 60-е годы XX века была высказана фундаментальная идея, касающаяся трактовки всех синхронных (согласованных, или «концертных») реакций, и основное утверждение состояло в следующем: реакция протекает легко, если существует соответствие между характеристиками орбитальной симметрии исходных и конечных молекул; если такого соответствия нет, то реакция протекает трудно. Этот же принцип в краткой формулировке гласит: *в синхронных реакциях сохраняется орбитальная симметрия* [109].

В общем случае отсутствие или наличие соответствия орбитальной симметрии не может быть единственной и окончательной причиной возможности или невозможности протекания реакции. Симметрия прерывна, она может возникать и исчезать, присутствовать или отсутствовать. Очевидно, что химические явления не следуют строго за симметрией. Действительно, слабое возмущение (например, замещение молекулярных фрагментов — атома Н на метил СН_3 и др.) нарушает общую симметрию молекулярной системы, но оно вряд ли «драматически» изменит механизм реакции.

Существенный и решающий фактор, определяющий запрещенность реакции, это наличие в переходном состоянии хотя бы одного уровня, не являющегося связывающим и располагающегося по

энергии существенно выше остальных уровней. В переходном состоянии уровни с высокой энергией могут возникать в результате пересечения (которое, действительно, происходит или должно было бы произойти) орбитальных энергий. Уровни высокой энергии отсутствуют, если каждая связывающая орбиталь конечных (исходных) молекул происходит из связывающей орбитали исходных (конечных) молекул. Если какая-нибудь связывающая орбиталь конечной молекулы не происходит от некоторой связывающей орбитали исходной молекулы, то она образуется при участии разрыхляющей орбитали исходной молекулы. При этом корреляция между связывающей и разрыхляющей орбиталями зависит от наличия или отсутствия общей симметрии. Если первоначальная корреляция нарушается, уровень имеет высокую энергию и в переходном состоянии.

Таким образом, наиболее реалистичная точка зрения состоит в том, что реакция идет *с сохранением орбитальной симметрии*. Простое и эффективное правило гласит: реакция разрешена, если симметрия образовавшихся связей совпадает с симметрией разорванных связей. Тем не менее главное содержание принципа сохранения орбитальной симметрии основано на таком безусловном утверждении: реакция происходит тем легче, чем в большей степени *сохраняется связывание* в ходе превращения.

Принцип сохранения орбитальной симметрии облегчает понимание и интерпретацию механизмов реакций. Правила орбитальной симметрии предписывают преимущественное протекание реакций, в которых заполненные орбитали реагирующих молекул и орбитали конечных молекул полностью коррелируют между собой по свойствам симметрии. Эти правила вскрывают причины существования энергетического барьера реакции, объясняют два механизма химических превращений: согласованный (новые связи образуются одновременно с разрушением старых) и несогласованный (новые связи образуются после разрыва старых, и система проходит через бирадикальное состояние). В соответствии с этими правилами согласованный механизм возможен лишь при корреляции исходного и конечного состояний по симметрии. Эти правила тесно связаны с теорией граничных орбиталей. Симметрия является необходимым, но не достаточным условием согласованного механизма реакции. Решающий фактор — орбитальное взаимодействие (его энергия), прямо не связанное с симметрией. Электронная делокализация между

наиболее «существенными» орбиталями точно выражает, в терминах орбитальной симметрии, образование и разрушение связей, что имеет ключевое значение для химической реакции.

В рамках принципа сохранения орбитальной симметрии сразу же получили объяснения такие синхронные реакции, как молекулярное циклоприсоединение и циклораспад, внутримолекулярные электроциклические реакции, сигматропные реакции (перегруппировки и смещения). Но поскольку каждая элементарная стадия в *любой* химической реакции представляет собой синхронный процесс, то изложенные ранее корреляционные идеи можно применять ко *всем* реакциям.

Необходимо пояснить, каким образом орбитальная симметрия может создавать большую энергию активации. Энергия активации даже для разрешенных реакций существует, прежде всего, из-за запрета Паули. Имеется в виду, что каждая пара электронов, добавленная к группе ядер, может занимать лишь орбиталь с существенно более высокой энергией. Обычно это орбиталь с еще одной узловой поверхностью [110]. В химической реакции, где ядра (атомы) меняют свое относительное положение, энергия одних орбиталей повышается, других — понижается. Это зависит от их узловой структуры, показателем которой является симметрия. Отсутствие узла между двумя атомами приводит к снижению энергии орбитали при сближении атомов (вследствие большего перекрывания и связывания), наличие узла — к увеличению орбитальной энергии, и этот эффект обычно сильнее эффекта понижения орбитальной энергии в отсутствие узла.

Энергетический барьер, обусловленный орбитальной симметрией, является следствием того, что при сближении атомов электроны попадают на орбиталь с быстро возрастающей энергией из-за наличия узловой поверхности. Для этих электронов нет другой свободной орбитали с более низкой энергией; свободные орбитали с более высокой энергией могут смешиваться с исходной орбиталью с образованием новой орбитали, в которой эффект узловой поверхности ослаблен, и только (следует учесть, что если свободные орбитали различаются по симметрии, то энергию за счет смешивания понизить нельзя).

В ходе химической реакции ядра адиабатически перегруппировываются, и узловые поверхности орбиталей искажаются и деформируются. Но, как правило, их число и тип не меняются. Волно-

вая функция сохраняет топологическую структуру. Это и есть более общий эквивалент принципа сохранения орбитальной симметрии. Соответственно можно построить корреляционные диаграммы и сделать вывод о запрещенности или разрешенности химической реакции.

Смешивание занятой и свободной орбиталей определяется их перекрыванием. Эффективное смешивание происходит при большом положительном перекрывании, при этом энергия орбитали с более низкой энергией понижается, а энергия орбитали с более высокой энергией повышается. Величина перекрывания указывает, являются ли функции топологически идентичными и соответственно запрещена или разрешена реакция.

9.3. Изолобальное соответствие

Концепция орбитальных взаимодействий универсальна и тем подчеркивает принципиальное соответствие между параметрами весьма разных химических реакций — от реакций органических соединений до реакций комплексов переходных металлов. Это соответствие находит свое выражение в *принципе изолобальности*. Изолобальное соответствие между молекулярными фрагментами (не изоструктурными и не изоэлектронными) существует, если они имеют сходные граничные орбитали. Как и все полуэмпирические правила, изолобальное соответствие не нуждается в строгом определении. Тем не менее дадим его формулировку: два молекулярных фрагмента изолобальны, если число, свойства симметрии, энергии и формы их граничных орбиталей, а также их электронные заселенности сходны — не идентичны, но сходны [111, 112]. Суть принципа изолобальности (или изолобальных аналогий) заключается в образовании молекулярных систем со сходной электронной структурой, устойчивостью и реакционной способностью при взаимной заменяемости изолобальных групп; эта взаимозаменяемость, в свою очередь, является следствием близкой способности изолированных групп к химическому связыванию.

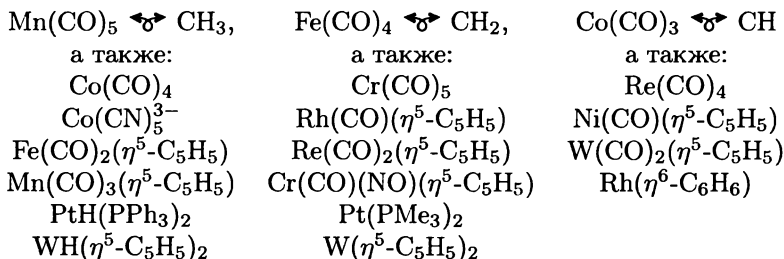
Изолобальное соответствие, безусловно, связано с параметрами локализации электронной плотности в молекулярных фрагментах, с трансферабельностью (переносимостью) параметров электронной структуры фрагмента из одной системы в другую (при этом следует иметь в виду, что здесь, прежде всего, важна геометрия фрагмента *в молекуле*, а не в изолированном состоянии).

Необозримо велико число изоlobalьных групп, которые в общем случае не изоструктурны, не изоэлектронны, но которые имеют одинаковое число граничных орбиталей со сходными свойствами симметрии, пространственным строением (формой), узловыми характеристиками, близкими одноэлектронными значениями энергии и занятые одним и тем же числом валентных электронов.

Не говоря уже об очевидной изоlobalьности



приведем классические примеры (рис. 14):



Сходство радикалов CH_3 и $\text{Mn}(\text{CO})_5$ проявляется в их способности к димеризации, кодимеризации с образованием $(\text{CO})_5\text{Mn}(\text{CH}_3)$ и простирается до таких детальныx характеристик, как величины интегралов перекрывания их a_1 -орбитали с какой-либо σ -орбиталью некоторого лиганда (например, $1s\text{-H}$) [111]. Далее это изоlobalьное соответствие можно расширить:

1. Если $\text{Mn}(\text{CO})_5$ изоlobalен CH_3 , то это соответствие, без сомнения, охватывает и $\text{Tc}(\text{CO})_5$, $\text{Re}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_5^{1+}$;

2. Если $\text{Mn}(\text{CO})_5$ изоlobalен CH_3 , то, естественно, $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_5$, $\text{W}(\text{CO})_5$ изоlobalьны CH_3^{1+} , а $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (квадратно-пирамидальный) изоlobalен CH_3^{1-} ;

3. Если $\text{Mn}(\text{CO})_5$ изоlobalен CH_3 , то радикалу CH_3 изоlobalьны $\text{Mn}(\text{PR}_3)_5$, MnCl_5^{5-} и любые другие $d^7\text{-ML}_5$ -фрагменты, а также фрагменты типа $\text{CrFe}(\text{CO})_2$ (см. рис. 14).

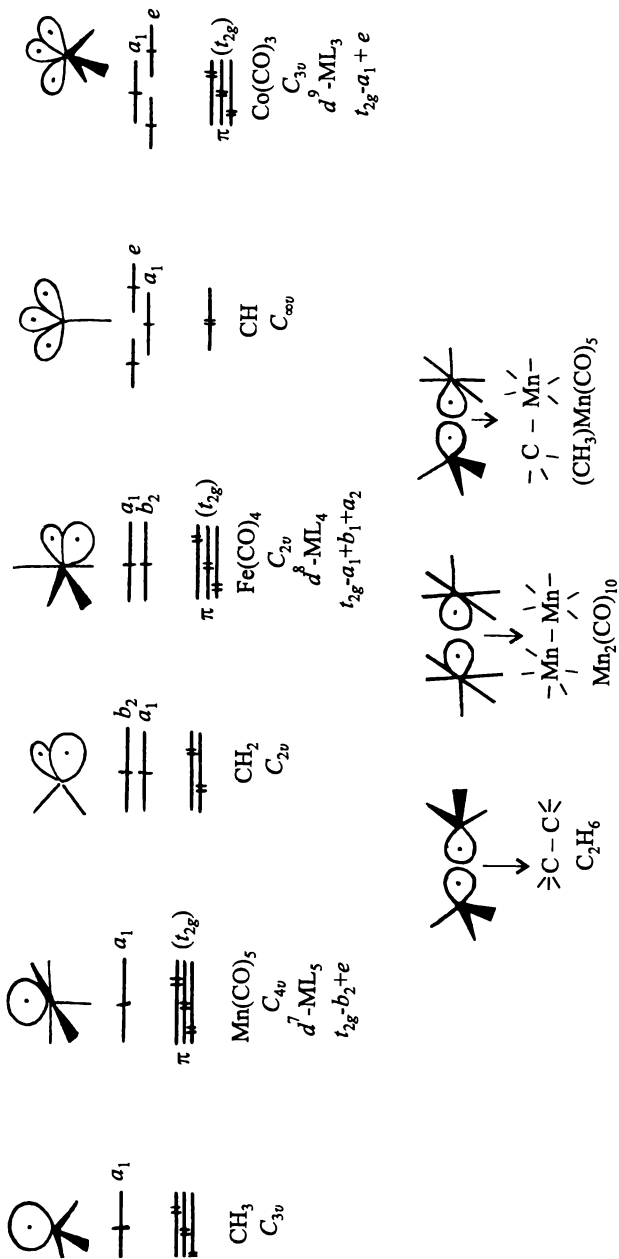


Рис. 14. Изоглобальные CH_n - и ML_m -фрагменты.

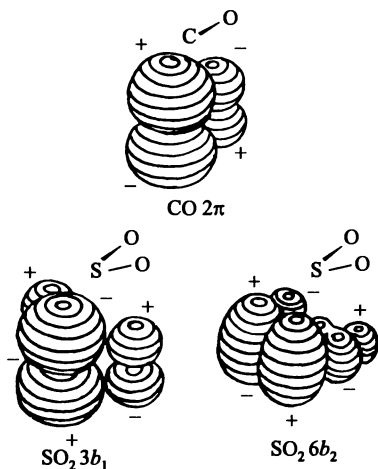


Рис. 15. Изовальная аналогия между π -акцепторными фрагментами SO_2 и CO [85].

Видно, что пространственные распределения электронной плотности при координации SO_2 или CO на атоме M (атом S или C соответственно) весьма схожи. Особенно поразительно сходство в случае π^* -орбиталей SO_2 и CO ($3b_1$). Как и в электронной структуре карбонильных комплексов переходных металлов, при координации молекулы SO_2 на атоме M его занятая d_{yz} -орбиталь участвует в дативной π -связи с $3b_1(\pi^*)$ -орбиталью SO_2 , которая является HOMO SO_2 и прекрасным акцептором электронов. Орбитали $d_{xz}(M)$ и $6b_2(SO_2)$, также имеющие π -симметрию, тоже взаимодействуют друг с другом при копланарной ориентации SO_2 . В целом электронное распределение на атоме M незначительно меняется при замещении CO на SO_2 (даже положительный эффективный заряд на атоме S в SO_2 сравним с таковым на атоме C в CO), и SO_2 при копланарной координации более похожа на CO в смысле общих связывающих эффектов, чем любые другие лиганды.

АКТИВАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Активация молекулы есть модификация электроноядерной структуры молекулы, приводящая к изменению (повышению) ее реакционной способности. Теория активации молекул выясняет, каким образом меняется электроноядерная структура молекулы под воздействием различных факторов и как эти изменения влияют на те ее характеристики, которые определяют кривую (точнее, поверхность) потенциальной энергии взаимодействия с другими молекулами, т. е. энергию активации реакции при известном ее механизме.

Активация молекул составляет главное звено в подготовке молекул к химическому взаимодействию, химическому превращению. Это первый этап химического превращения, он имеет непосредственное отношение не только к химическим, но и к биологическим явлениям.

Активированные молекулы — это молекулы, претерпевшие активацию и находящиеся в особых (активированных) состояниях, отличных, подчеркнем, от общепринятых в теории реакционной способности «активированных комплексов» и «переходных состояний» реакционной системы.

Активация есть снижение энергетического барьера реакции, вызванное определенным воздействием на молекулы, участвующие в элементарном акте реакции. Способы активации молекул весьма различны по природе и по характеру. Их можно условно разделить на физические и химические [115], в соответствии с этим можно говорить о физической и химической активации молекул. Оба типа активации имеют сходные и отличительные особенности. И те, и другие оказывают такое влияние на электроноядерную структуру молекулы, в результате которого молекула перестраивается энергетически наиболее выгодным образом для дальнейшего превращения.

Времена жизни активированных состояний молекул часто значительно меньше разрешающей способности экспериментальных методов исследования, поэтому теоретическое рассмотрение активации молекул занимает особо важное место.

Здесь мы не будем касаться физической активации молекул (фотоактивация, активация электронным ударом, радиационная акти-

вазия и другие, включая комплексную активацию), в основе которой лежат процессы воздействия на реакционную систему или электромагнитного излучения, или потока частиц — электронов, протонов, нейтронов, атомов, ионов, молекул, и обсудим химическую активацию молекул при их координировании неким координирующим центром или хемосорбции на поверхности твердого тела.

10.1. Координация молекул и электронные эффекты

Активация как уменьшение суммарной энергии связей в молекуле при ее координации неким центром является следствием электронных перестроек, происходящих при этом в электронной структуре молекулы. Между молекулой и координирующим центром возникают орбитальные взаимодействия, как правило, с участием граничных, т. е. верхних занятых и нижних свободных, молекулярных орбиталей. Эти взаимодействия являются электронодонорными и электроноакцепторными по характеру. Электронные эффекты при координации базируются на переносе электронного заряда от молекулы к координирующему центру и в противоположном направлении в зависимости от характеристик взаимодействующих орбиталей. Не требует пояснений такое утверждение: активация молекулы при ее координировании на некоем центре усиливается по мере того, как уменьшается электронная заселенность ее занятых связывающих МО и одновременно увеличивается заселенность вакантных (в изолированной молекуле) разрыхляющих МО.

Обсуждаемую активацию при координации количественно оценивают по экспериментальным, главным образом, спектроскопическим, данным, в частности, по понижению силовой постоянной и частоты валентных колебаний координированной молекулы (в сравнении с изолированной молекулой в основном состоянии).

Для описания электронных перестроек молекул при их координации на координирующих центрах, включающих в себя атомы переходных металлов M , разработана теоретическая модель [116, 117], в которой параметром активирующего действия служит перераспределение валентной электронной плотности при донорно-акцепторных взаимодействиях центр (K) — субстрат (S), сопровождающих координацию молекулы-субстрата активирующим центром. Прежде всего было установлено, какими свойствами — донора или акцептора электронов — должны предпочтительно обладать

центр и субстрат для эффективной активации S за счет разрыхления его электронной структуры.

Феноменологические представления достаточно тривиальны: при наличии в электронной структуре S низколежащих по энергии вакантных разрыхляющих π^* -МО основной активации являются π -акцепторная способность S и π -донорная способность K ($K \xrightarrow{\pi} S$), т. е. преимущественный вклад в разрыхление S вносят его вакантные антисвязывающие π^* -состояния. Если же в электронной структуре S нет таких π^* -МО и верхними по энергии являются заселенные связывающие σ -МО, основной активации являются σ -донорная способность S и σ -акцепторная способность K ($S \xrightarrow{\sigma} K$), т. е. преимущественный вклад в разрыхление S вносят его занятые связывающие σ -состояния. Однако существует много указаний на то, что когда в электронной структуре субстрата нет подходящих по энергии вакантных π^* -МО, а вакантные σ^* -МО имеют высокие энергии (в типичных молекулах — выше уровня вакуума), то и тогда активация S происходит за счет акцептирования электронов вакантными антисвязывающими σ^* -МО субстрата от центра-донора ($K \xrightarrow{\sigma} S$).

Для решения этой альтернативы рассмотрен механизм активации связей в малых молекулах X_2 (в общем виде XY) атомами M переходных металлов в простой теории МО ЛКАО в приближении граничных орбиталей. Валентная электронная структура X_2 описывается связывающей и антисвязывающей МО σ - и (или) π -типа:

$$\varphi = [2(1 + S)]^{-1/2}(\chi_1 + \chi_2),$$

$$\varphi^* = [2(1 - S)]^{-1/2}(\chi_1 - \chi_2)$$

с относительными энергиями

$$\varepsilon(\varphi) = \alpha + \Delta \quad \text{и} \quad \varepsilon^*(\varphi^*) = \alpha - \Delta^*,$$

где $\Delta = \frac{\beta - \alpha S}{1 + S}$ и $\Delta^* = \frac{\beta - \alpha S}{1 - S}$; α , β и S — кулоновский, резонансный интегралы и интеграл перекрытия соответственно.

Расщепление МО φ и φ^* по энергии несимметрично относительно энергии α соответствующих атомных орбиталей χ_1 и χ_2 : ε^* менее повышена, чем ε понижена $\frac{\Delta^*}{\Delta} = \frac{1+S}{1-S} > 1$, так как $S > 0$.

Если молекула-субстрат X_2 координируется атомом M активатора с образованием линейного фрагмента $M-X_{(1)}-X_{(2)}$ с локальной симметрией $C_{\infty v}$, то в таком случае МО φ и φ^* относятся к

одному и тому же неприводимому представлению и могут взаимодействовать с соответствующими σ - и (или) π -АО металла. Трехцентровые взаимодействия $M-X_2$ можно описать с использованием матричных элементов двухцентровых взаимодействий $M-X_{(1)}$ и $M-X_{(2)}$:

$$\beta = \langle \chi_M | \hat{H} | \varphi \rangle = [2(1 + S)]^{-1/2} \{ \langle \chi_M | \hat{H} | \chi_1 \rangle + \langle \chi_M | \hat{H} | \chi_2 \rangle \},$$

$$\beta^* = \langle \chi_M | \hat{H} | \varphi^* \rangle = [2(1 - S)]^{-1/2} \{ \langle \chi_M | \hat{H} | \chi_1 \rangle - \langle \chi_M | \hat{H} | \chi_2 \rangle \}.$$

Поскольку взаимодействие между неконтактирующими атомами M и $X_{(2)}$ значительно слабее, чем между соседними атомами M и $X_{(1)}$,

$$\langle \chi_M | \hat{H} | \chi_1 \rangle \gg \langle \chi_M | \hat{H} | \chi_2 \rangle \quad (\text{в пределе } \langle \chi_M | \hat{H} | \chi_2 \rangle = 0),$$

и, следовательно,

$$\frac{(\beta^*)^2}{\beta^2} \simeq \frac{1 + S}{1 - S}, \quad \text{или} \quad \frac{(\beta^*)^2}{\beta^2} \simeq \frac{\Delta^*}{\Delta}.$$

Далее, взаимодействие $M-X_2$ намного слабее энергии связи в X_2 и может рассматриваться как возмущение связывания в молекуле X_2 . Поэтому вклады Q и Q^* в энергию взаимодействия $M-X_2$ за счет связывающей φ - и разрыхляющей φ^* -МО X_2 можно описать в первом порядке теории возмущений [116]:

$$Q = \frac{\beta^2}{\epsilon_M - \epsilon}, \quad Q^* = \frac{(\beta^*)^2}{\epsilon^* - \epsilon_M},$$

где ϵ_M — энергия валентной АО металла. Отсюда

$$\frac{Q^*}{Q} = \frac{(\beta^*)^2(\epsilon_M - \epsilon)}{\beta^2(\epsilon^* - \epsilon_M)}.$$

Учитывая, что

$$\frac{(\beta^*)^2}{\beta^2} = \frac{\Delta^*}{\Delta} = \frac{(\alpha - \epsilon^*)}{(\epsilon - \alpha)},$$

получаем

$$\frac{Q^*}{Q} = \frac{(\alpha - \epsilon^*)(\epsilon_M - \epsilon)}{(\epsilon - \alpha)(\epsilon^* - \epsilon_M)},$$

или

$$\frac{Q^*}{Q} = \frac{(\epsilon^* - \alpha)(\epsilon - \epsilon_M)}{(\epsilon - \alpha)(\epsilon^* - \epsilon_M)}.$$

Если $\varepsilon_M > \alpha$, то $\frac{\varepsilon - \varepsilon_M}{\varepsilon - \alpha} > 1$, $\frac{\varepsilon^* - \alpha}{\varepsilon^* - \varepsilon_M} > 1$ и в целом $\frac{Q^*}{Q} > 1$; напротив, $\frac{Q^*}{Q} < 1$ при $\varepsilon_M < \alpha$.

В типичных случаях энергии ε_M валентных орбиталей атомов М больше энергий α валентных орбиталей атомов Х, составляющих молекулу X_2 (или атомов Х и Y молекулы ХY), т. е. $\varepsilon_M > \alpha$. Поэтому можно заключить, что в большинстве случаев в энергию стабилизации М— X_2 или М—ХY и, следовательно, в энергию дестабилизации координированной молекулы X_2 или ХY преимущественный вклад вносят антисвязывающие φ^* -состояния X_2 или ХY. Такая ситуация наиболее характерна для координации молекул X_2 или ХY атомами М кластерных комплексов переходных металлов, поскольку в кластерах атомы М находятся в низких состояниях окисления, содержат, как правило, несколько электронов на своих валентных d -орбиталях и, главное, характеризуются существенно повышенными энергиями верхних занятых МО (см. гл. 11).

Разумеется, при координации X_2 или ХY моноядерными комплексами переходных металлов с высокими окислительными состояниями М и пониженными вследствие этого энергиями валентных орбиталей атомов М (вплоть до $\varepsilon_M < \alpha$), а также с низкой d -электронной заселенностью и многими вакантными d -АО преимущественный вклад в энергию стабилизации М— X_2 или М—ХY могут вносить их связывающие φ -состояния.

Итак, вакантные антисвязывающие состояния σ^* - или π^* -типа часто вносят преимущественный вклад в активацию как традиционных акцепторов S с низколежащими вакантными π^* -МО, так и обычных доноров S с высоколежащими вакантными σ^* -МО. По крайней мере, в случае кластерных комплексов переходных металлов активация кратных связей в малых молекулах X_2 или ХY с замкнутыми оболочками при их координации кластерными атомами М в основном обусловлена заселением электронами их ранее вакантных антисвязывающих σ^* - и (или) π^* -МО, хотя, разумеется, свой вклад вносит и уменьшение электронной заселенности их верхних по энергии занятых связывающих МО (синергический эффект).

Таким образом, описание донорно-акцепторных электронных взаимодействий между центром и координированной молекулой в рамках валентного приближения теории МО и теории возмущений позволяет сопоставить вклады в энергию взаимодействия К—S за счет связывающих и разрыхляющих граничных молекулярных ор-

биталей S и выяснить характер происходящего при этом перераспределения валентной электронной плотности. Преимущественным процессом является двухэлектронный перенос от центра к координированной молекуле. Такая электронная пара часто делокализована по двум или нескольким атомам M и существенно дестабилизирована по сравнению с энергией неподеленной электронной пары свободного атома M . Возможны и многоэлектронные (например, четырехэлектронные) переносы.

Электронные эффекты донорно-акцепторных взаимодействий между активатором K и координированной молекулой-субстратом S — решающий фактор активации S . Активация малой молекулы XU (дестабилизация кратной связи $X—U$) обусловлена, главным образом, переносом электронов от активатора на вакантные разрыхляющие MO молекулы, координированной атомами M , т. е. заселением валентными электронами ее вакантных разрыхляющих MO . Отсюда следует весьма простой и полезный вывод: в активации малых молекул наиболее благоприятными электронными (чаще всего π -типа) факторами являются предпочтительная акцепторная способность субстрата и донорная способность координирующего центра.

10.2. Вибронная теория активации

В учении об активации молекул наиболее конструктивен подход, основанный на концепции вибронного строения молекул, которая, в свою очередь, базируется на идеях общей теории вибронных взаимодействий (см. главу 8). Этот подход развит, главным образом, в работах И. Б. Берсукера [99, 105] и может быть назван вибронной теорией реакционной способности, или, проще, вибронной теорией активации.

Вибронные эффекты приводят к снижению энергетических барьеров взаимодействия с другими молекулами в определенных направлениях, т. е. к увеличению реакционной способности для некоторых определенных механизмов реакции. Вибронный механизм возникновения неустойчивости молекулярной системы объясняет индуцирование ее реакционной способности под воздействием другой молекулярной системы. Это и составляет предмет вибронной теории взаимного влияния молекул [118–121], важнейшей частью которой является вибронная теория химической активации при координировании.

Один из двух основополагающих ее моментов состоит в том, что вибронные эффекты являются следствием электронных перестроек молекулы — переноса электронного заряда. Другой отправной момент — перемешивание основного и возбужденного состояний молекулы, вызванное ядерными смещениями. Напомним (см. гл. 8), что причиной такого перемешивания являются вибронные взаимодействия в молекуле. Согласно теореме Яна — Теллера, в случае если адиабатический потенциал нелинейной многоатомной молекулярной системы $\varepsilon(Q_1, Q_2, \dots, Q_\mu)$, являющийся решением электронной части уравнения Шредингера, имеет несколько пересекающихся ветвей, то в точках пересечения всегда найдутся такие ядерные смещения Q_ν , для которых $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial Q_\nu}\right)_{Q_\nu^0} \neq 0$, вследствие чего адиабатический потенциал ε в точке пересечения не имеет минимума, и, следовательно, симметричная ядерная конфигурация нестабильна и спонтанно искажается в направлении точек минимума ε . Если перемешивание слабое, то основное состояние остается стабильным, но смягчается (частота соответствующих колебаний и силовая постоянная понижаются); смягчение молекулы усиливается с увеличением перемешивания основного и возбужденных состояний.

В вибронной теории взаимного влияния молекул элементарный акт координации молекулы на координирующем центре рассматривается как совокупность следующих этапов:

- 1) связывание молекулы с центром;
- 2) переносы зарядов и электронная перестройка координирующей молекулы;
- 3) вибронное деформирующее и смягчающее действие центра на ядерную конфигурацию молекулы;
- 4) главное — активация молекулы в результате электронной перестройки, изменение (повышение) ее реакционной способности, выражающееся в уменьшении энергии активации некоторой химической реакции.

Любое воздействие на данную молекулярную систему со стороны другой системы начинается с изменения менее инертного (более лабильного) электронного распределения в ней, т. е. с изменения электронных заселенностей ее МО. В координированной молекуле реально изменены электронные заселенности МО — увеличены заселенности ранее (в изолированной молекуле) свободных МО и уменьшены заселенности ранее занятых МО. Достаточно малое из-

менение электронного строения координированной молекулы в первом приближении может быть описано изменением электронных заселенностей (Δq_i) МО в рамках приближения замороженных орбиталей — приближения Купманса (в действительности из-за изменения межмолекулярного отталкивания с изменением q_i меняются также волновые функции МО, но это уже эффект второго порядка по Δq_i).

Перераспределение электронной плотности при координации молекулы, в свою очередь, нарушает самосогласованное состояние ее электронов и ядер и приводит к изменениям в более инертной (менее лабильной) ядерной конфигурации, т. е. к изменению равновесной ядерной конфигурации координированной молекулы.

В вибронной теории диагональная орбитальная вибронная константа

$$f_{\alpha}^{(i)} = \left\langle \psi_i(r_j) \left| \left(\frac{\partial V_j}{\partial Q_{\alpha}} \right)_0 \right| \psi_i(r_j) \right\rangle + U_{\alpha}$$

(V_j — взаимодействие j -го электрона с ядрами; $U_{\alpha} = \frac{1}{q} \left(\frac{\partial U}{\partial Q_{\alpha}} \right)$, U — межъядерное взаимодействие; $\psi_i(r_j)$ — волновая функция электрона на i -й МО; Q_{α} ($\alpha = 1, 2, \dots, N$) — нормальные координаты) характеризует силу, с которой электрон на i -й МО деформирует ядерный остов молекулы в направлении α , за вычетом соответствующего межъядерного отталкивания в этом направлении. Диагональная интегральная вибронная константа

$$F_{\alpha} = \sum_i q_i f_{\alpha}^{(i)}$$

характеризует полную силу, деформирующую молекулу в данном направлении. Она равна нулю для системы, устойчивой в данной ядерной конфигурации в направлении симметризованной координаты Q_{α} , т. е. обобщенные силы, возникающие вследствие воздействия электронов на ядерную конфигурацию в этом направлении, в точке равновесия компенсируются, хотя для каждой МО эта сила отлична от нуля — для разных орбиталей величины $f_{\alpha}^{(i)}$ различны (межъядерное отталкивание в данном направлении для данной ядерной конфигурации постоянно и не зависит от орбитали, тогда как электронное распределение существенно меняется от орбитали к орбитали).

Перераспределение электронной плотности при координировании молекулы (изменение электронного распределения для новых значений орбитальных заселенностей $q_i + \Delta q_i$) ведет, естественно, к возникновению отличной от нуля деформирующей силы в симметризованном направлении Q_α

$$F_\alpha = \sum_i q_i f_\alpha^{(i)} \neq 0,$$

меняющей равновесную ядерную конфигурацию координированной молекулы и увеличивающей межъядерные расстояния в ней. В этом направлении соответствующие $f_\alpha^{(i)}$, для которых $\Delta q_i \neq 0$, отличны от нуля (деформирующее воздействие).

Одновременно при изменении орбитальных заселенностей в координированной молекуле изменяется силовая постоянная (смягчающее воздействие):

$$\Delta K_\alpha = \sum_i \Delta q_i K_\alpha^{(i)} + \sum_{ij} q_i \Delta q_j \frac{|f_\alpha^{(ij)}|^2}{\Delta_{ij}},$$

где $f_\alpha^{(ij)} = \langle \psi_i(r_k) | \left(\frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \right)_0 | \psi_j(r_k) \rangle$ — недиагональная орбитальная вибронная константа; $V = \sum_i V_i + U$; $\Delta_{ij} = (\epsilon_j - \epsilon_i)/2$, ϵ_i , ϵ_j — энергии МО; $K_\alpha^{(i)} = \langle i | \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_\alpha^2} \right)_0 | i \rangle - \sum_{j \neq i} \frac{|f_\alpha^{(ij)}|^2}{\Delta_{ij}}$ — так называемая орбитальная силовая постоянная.

Оба эффекта (деформирующее ($F \neq 0$) и смягчающее ($\Delta K < 0$) воздействия) ведут к уменьшению энергии активации реакций, протекающих при ядерных смещениях в определенных направлениях (эти направления регламентируются симметрией i -й МО), увеличению реакционной способности координированной молекулы.

Количественной мерой реакционной способности, характеризующей скорость элементарного акта химической реакции, вполне может служить энергия активации реакции. Поэтому для описания изменения реакционной способности молекулы под воздействием изменения ее электронной структуры и соответствующих вибронных эффектов примем за меру ее реакционной способности в данной химической реакции значение энергии активации реакции (в аспекте влияния активации молекулы на эту величину). Для определения энергии активации нужна информация о восходящем участке

кривой потенциальной энергии вдоль координаты реакции от ее минимума до максимума барьера. Сравнивая эти участки, построенные с учетом и без учета вибронных эффектов при прочих равных условиях, убеждаемся в том, что вибронные эффекты существенно снижают энергию активации реакции вдоль активных в эффекте или псевдоэффекте Яна — Теллера координат Q , т. е. вдоль тех смещений ядер, для которых вибронное смешивание электронных состояний максимально (рис. 16).

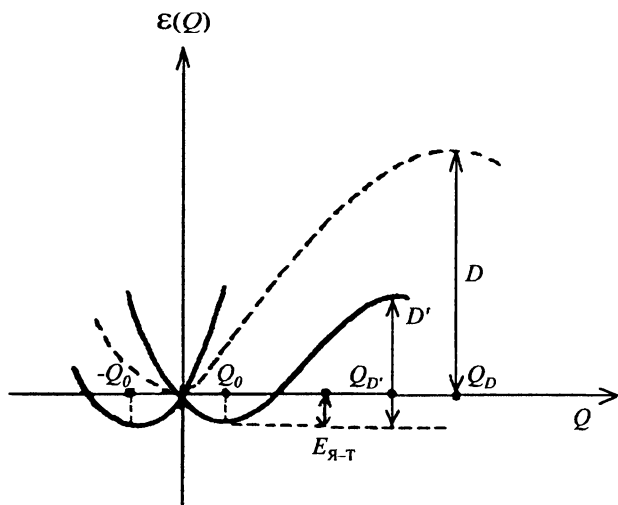


Рис. 16. Адиабатический потенциал в направлении активной в эффекте Яна — Теллера координаты Q на больших расстояниях, иллюстрирующий понижение энергии активации реакции $\Delta D = D' - D$, протекающей в этом направлении, по сравнению с той же реакцией в отсутствие эффекта Яна — Теллера (штриховая кривая).

Возникающие под влиянием электронной перестройки деформирующие силы, изменения силовых констант и констант ангармоничности естественным образом объясняют изменение (повышение) реакционной способности молекулы, ее активацию, а при достаточно больших изменениях — химическое (молекулярное) превращение. Деформирующее и смягчающее воздействие координирующего центра на координированную молекулу зависит линейно от орбитальных переносов заряда Δq_i ; значения Δq_i , в принципе, мо-

гут быть большими, если в образовании связи между центром и молекулой участвует больше одной орбитали и если для разных орбиталей Δq_i имеет разные знаки (суммарный перенос $\Delta q = \sum_i \Delta q_i$ при этом не будет большим, как это и диктуется термодинамическими соображениями).

Обычно наиболее активными во взаимодействии с координирующим центром или другой молекулой являются две орбитали данной молекулы: связывающая ВЗМО ($f^{(1)} > 0$, $\Delta q_1 < 0$) и разрыхляющая НСМО ($f^{(2)} < 0$, $\Delta q_2 > 0$). В этом случае вклады обеих орбиталей в деформирующую силу

$$F = \Delta q_1 f^{(1)} + \Delta q_2 f^{(2)} = -(|\Delta q_1| |f^{(1)}| + |\Delta q_2| |f^{(2)}|)$$

суммируются по абсолютной величине; аналогично — для вкладов в изменение силовой постоянной:

$$\Delta K = k^{(1)} \Delta q_1 + k^{(2)} \Delta q_2,$$

где $k^{(1)}$ и $k^{(2)}$ — коэффициенты силовых констант, являющиеся комбинациями соответствующих вибронных констант и показывающие, как изменяется силовая постоянная при добавлении одного электрона на соответствующую орбиталь. Орбитальные переносы заряда при координировании выражаются соотношениями

$$\Delta q_1 = \frac{\Delta K f^{(2)} - k^{(2)} F}{k^{(1)} f^{(2)} - k^{(2)} f^{(1)}}, \quad \Delta q_2 = \frac{\Delta K f^{(1)} - k^{(1)} F}{k^{(2)} f^{(1)} - k^{(1)} f^{(2)}}.$$

Из этих соотношений следует, что чем больше абсолютное значение имеющих разные знаки орбитальных переносов заряда, тем больше эффект воздействия на молекулу со стороны другой молекулы или координирующего центра. При наличии более чем двух орбиталей, активных в рассматриваемых взаимодействиях, число благоприятных комбинаций с увеличением вибронного влияния, но с сохранением малого полного переноса Δq , увеличивается, что приводит к выводу о важной роли многоорбитальных связей в вибронном воздействии одной системы на другую, в частности, в катализе. Особая роль переходных металлов (из-за развитой валентной электронной структуры их атомов) в катализе с этой точки зрения объясняется возможностью образования ими и их комплексами многоорбитальных связей с другими молекулярными системами.

Мы обсуждаем явления, при которых изменения электронной структуры не слишком велики по сравнению с исходной и еще не привели к образованию новой молекулярной системы. Такие электронные перестройки возникают в процессах окисления, восстановления, возбуждения, ионизации, координирования одной молекулы с другой, хемосорбции на поверхности твердого тела. Особенно существенна активация при координировании и хемосорбции. В этих процессах изменения заселенностей МО, обязанные переносам электронов на координирующий центр и обратно, являются дробными, и этот анализ может быть проведен лишь в рассматриваемой трактовке с привлечением орбитальных вибронных констант. Случаи же переносов целых зарядов (окисление, восстановление, возбуждение, ионизация), в принципе, могут быть исследованы и другими методами, например, путем расчета полного электронного строения исходной и конечной систем.

Сравнительно небольшое изменение электронной структуры молекулы при координации подтверждается спектроскопическими характеристиками, свидетельствующими о сохранении молекулой ее индивидуальных характеристик, не слишком сильно измененных под влиянием координирования. В некоторых случаях это не исключает полной диссоциации молекулы в результате ее координирования, и тогда описание процесса диссоциации на первоначальных этапах позволяет объяснить причину процесса, предсказать его направление и результат.

Изменение энергии активации реакции для молекулы, претерпевающей изменение электронного строения при координировании с любым координирующим центром, зависит от параметров ее молекулярно-орбитального строения, включая вибронные константы, а также от изменений электронных заселенностей МО, Δq_i , которые в общем случае определяются не только электронным строением активируемой молекулы, но и состоянием координирующего центра и геометрией координации. Именно геометрия координации определяет, какие орбитали молекулы, перекрываясь с орбиталями центра, испытывают наибольшие изменения заселенностей Δq_i .

Использование неэмпирического варианта вибронной теории активации сопряжено с большими вычислительными трудностями, связанными с необходимостью строгого расчета вибронных констант. Поэтому часто пользуются ее полуэмпирическим вариантом, в рамках которого использование приведенных ранее формул об-

легчается введением параметров, для нахождения которых разработаны специальные способы [99, 105]. Но есть и другой путь.

В вибронной теории активации величины орбитальных переносов зарядов и изменения энергии активации могут быть определены по орбитальным вибронным константам координированной молекулы и ее параметрам — равновесному межъядерному расстоянию R и силовой постоянной K (или частоте валентного колебания ν). Эти два параметра *не независимы*, поэтому для адекватного описания вибронных эффектов, вызванных координацией молекулы, учитывают взаимозависимость молекулярных параметров R и K (или ν) в однопараметрическом приближении вибронной теории активации [122, 123]. Оно *не предполагает* неизменности МО при изменениях орбитальных заселенностей, вызванных электронными перестройками при координации молекулы: как и должно быть, это приближение учитывает изменения МО вследствие введения строгой зависимости $R = f(K)$, которая устанавливает соответствие между электронными перестройками и вибронными эффектами для изолированной молекулы (при возбуждении, катионизации, анионизации), с одной стороны, и аналогичными электронными перестройками и вибронными эффектами координированной молекулы — с другой. Этот вариант представляется лучшим в параметризации теории.

Итак, изменение электронного строения молекулярной системы (при координировании, хемосорбции и т. д.) через вибронные взаимодействия ведет к появлению силы, деформирующей ядерный остов молекулы в определенном направлении, изменению силовой постоянной, «смягчающему» систему, изменению константы ангармоничности. Эти изменения меняют вид адиабатического потенциала, в том числе его поведение на больших расстояниях, т. е. реакционную способность системы. Если известна вибронная реакционная способность, т. е. известно, каким образом вибронные эффекты, уменьшая устойчивость, повышают реакционную способность молекулы и снижают энергию активации химической реакции в определенных направлениях, то можно посредством внешних воздействий (возмущений) изменять реакционную способность молекул в нужном направлении. Иными словами, зная вибронное строение и владея методами исследования химической активации молекул на основе вибронной теории, можно, основываясь на концепции вибронных взаимодействий, разрабатывать конкретные методы виб-

ронной активации конкретных молекулярных систем и предсказывать их превращения в химических реакциях.

Вибронное строение молекул — это основа для понимания природы и описания воздействий одной молекулярной системы на реакционную способность другой в процессе их взаимодействия между собой. Это обстоятельство особенно существенно в катализе (координационном, металлокомплексном, гетерогенном и даже биокоординационном), где координирование молекулы с активным центром катализатора существенно меняет ее активность (реакционную способность) по отношению к той или иной химической реакции. Вибронное строение молекул представляет собой надежную основу для детального описания каталитических и некаталитических элементарных актов различных химических реакций, а также для проблемы молекулярных превращений в самом общем виде.

КОНЦЕПЦИИ И МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ КЛАСТЕРОВ

Эта глава посвящена явлению кластерообразования и сопровождающим его эффектам. Главное внимание уделено теории электронного строения и геометрической структуре, стабильности, реакционной способности и другим свойствам кластеров, природе химической связи в них. Во избежание терминологических разночтений следует сразу же отметить, что речь идет лишь о кластерах M_nL_m , составленных из атомов переходных металлов в лигандном окружении. Этим объектам посвящена уже практически необозримая библиография. Здесь уместно указать лишь на некоторые книги и обзоры, появившиеся за последние десять с лишним лет [124–138], в которых изложены главные теоретические концепции химии и физики кластеров, а именно: концепции, основанные на теории локализованных связей или на теории канонических делокализованных валентных молекулярных орбиталей и традиционным образом объясняющие формы существования и стабильность кластеров в зависимости от индивидуальности переходного металла, валентности его атомов, нуклеарности и симметрии кластера, типа, числа и геометрического расположения лигандов; концепции, основанные на модели свободных электронов; концепция, основанная на теореме вириала и объясняющая стабильность кластеров энергетическими эффектами релаксации остовных уровней атомов M в кластерах; теоретические представления о физической природе кластерных связей $M-M$ как о ковалентных и антиферромагнитных взаимодействиях; теория реакций электронного переноса на кластерах в основных и электронно-возбужденных состояниях; теория активации координированных кластерами молекул.

В каждой из трех моделей — локализованного связывания, делокализованного связывания и свободных электронов — привлекаются математические методы топологии, теории графов и теории групп. В описании локализованного связывания рассматриваются, главным образом, двухцентровые двухэлектронные (по ребру) или трехцентровые двухэлектронные (по грани) локализованные связи кластерного остова M_n . В описании делокализованного связыва-

ния валентные электроны распределяются по молекулярным орбиталям, делокализованным по всему кластеру.

Топологические и теоретико-групповые приближения в описании электронного строения кластерных комплексов (равно как и другие полуэмпирические приближения, основанные на строгом учете симметрии) дают возможность рассматривать кластерные полиэдры без учета индивидуальной природы кластерных атомов. Это объясняет работоспособность и успех таких, основанных на симметрии, приближений в толковании и предсказании геометрии кластеров, оптимального числа их валентных электронов, коррелирующей структура — число электронов для кластеров (или их M_n -групп) различной нуклеарности.

Далее изложены теоретические представления об электронном строении кластеров и схемы подсчета числа электронов в них, выводимые из анализа МО и позволяющие объяснить магические числа валентных электронов (как для всего кластера M_nL_m , так и для его M_n -остова) — числа, которые отвечают энергетически наиболее стабильным (характерным) геометрическим конфигурациям кластерных полиэдров. Магические числа валентных электронов кластера, а также электронов, относящихся к характерной для кластера подсистеме МО — «скелетных» электронов, во многих случаях, но, разумеется, не всегда оказываются устойчивой характеристикой кластеров, различающихся по составу, но подобных по строению, т. е. характеристикой определенного металлополиэдра.

11.1. Принципы электронного строения кластеров

Валентные электронные оболочки кластерных комплексов переходных металлов. Электронная структура кластерных комплексов M_nL_m переходных металлов систематически изучена в теоретических исследованиях с использованием теории МО и экспериментальных исследованиях с использованием оптической, рентгеновской, резонансной спектроскопии. В теории канонических делокализованных молекулярных орбиталей валентная электронная структура кластеров имеет строгое и весьма несложное описание. Электронные структуры высоковалентных кластеров с донорными лигандами слабого поля и низковалентных кластеров с π -акцепторными лигандами сильного поля существенно различаются, но главные общие черты их состоят в следующем.

В M_n -группе кластера определенное (индивидуальное для каждого кластера) число валентных электронов делокализовано по валентным n -центровым (в общем виде) валентным МО. Это означает, что в M_n -группе между атомами M образуются ковалентные связи, причем при взаимодействии, главным образом, валентных $(n - 1)d$ -орбиталей и в меньшей мере ns - и np -орбиталей. Валентности атомов M в кластерах всегда существенно выше соответствующих формальных значений. Электроны связей $M-M$ делокализованы по связывающим валентным молекулярным орбиталям, число и характер которых регламентированы числом атомов M в M_n -группе, ее геометрией, числом и типом координированных лигандов, точечной группой симметрии кластера M_nL_m . Соответственные разрыхляющие МО взаимодействий $M-M$ в большинстве случаев вакантны. Вклад орбиталей лигандов в МО $M-M$ невелик, и связи $M-M$ в n -центральной группировке M_n существенно обособлены от связей $M-L$ в единой электронной структуре кластера M_nL_m . Обособленность распределения зарядовой плотности валентных электронов по n -центровым МО $M-M$ особенно разительна в электронной структуре высоковалентных кластеров с донорными лигандами слабого поля и несколько ослаблена в электронной структуре низковалентных кластеров с π -акцепторными лигандами сильного поля. Сосредоточение электронной плотности в M_n -группе на валентных n -центровых МО $M-M$ вызывает, по-видимому, существенные изменения в межэлектронных взаимодействиях в кластерном комплексе в целом и особым образом «группирует» его молекулярные орбитали по энергиям. Указанное сосредоточение электронной плотности $M-M$ сокращает область энергий, в пределах которой могут находиться молекулярные орбитали связей $M-L$ и псевдоатомные орбитали лигандов, по сравнению с более широкими возможностями энергетического распределения МО в моноядерном комплексе. Именно поэтому валентные рентгенофотозлектронные спектры многих кластерных комплексов состоят из сравнительно узких полос, сгруппированных по типам молекулярных взаимодействий $M-M$, $M-L$, $AO-L$ и др.

Высокая делокализация валентных $(n - 1)d$ -электронов атомов M во взаимодействиях $M-M$ в кластерах происходит дополнительно к той делокализации валентных ns -, np - и $(n - 1)d$ -электронов

атомов М, которая отвечает образованию связей М—L в M_nL_m . Эта дополнительная делокализация неизбежно отражается на физических свойствах кластеров.

В представлении эквивалентных локализованных орбиталей кластерные связи М—М можно описывать как ковалентные двухцентровые σ -, π -, δ -связи, которые последовательно (при наличии соответствующего числа валентных $(n - 1)d$ -электронов у каждого атома М) образуются вплоть до высокократных многоэлектронных двухцентровых взаимодействий с высокой энергией E_{M-M} и с очень малыми равновесными межъядерными расстояниями R_{M-M} .

Строго установленные параметры для каждой идентифицированной совокупности связывающих молекулярных орбиталей М—М (число, симметрия, кратность вырождения, электронная заселенность этих МО) позволяют определять наиболее стабильные и наиболее предпочтительные формы кластерных комплексов для заданного переходного металла, формальной валентности его атомов и типа лигандов. Например, совокупность a_{1g} , e_g , t_{1u} , t_{1g} , t_{2g} МО М—М (24e) для октаэдрического (O_h) кластера определяет устойчивость шестиядерного кластера двухвалентного молибдена (d^4) с лигандами слабого поля (Cl) — $Mo_6Cl_8^{4+}$ (Mo_6Cl_{12}); совокупность a_1 , e , t_2 МО М—М (12e) для тетраэдрического (T_d) кластера обуславливает устойчивость четырехъядерного кластера нуль-валентного иридия с лигандами сильного поля (CO) — $Ir_4(CO)_{12}$.

Известны и менее универсальные подходы к интерпретации электронного строения кластерных комплексов.

Особенности пространственного распределения валентной электронной плотности в кластере позволяют разделить электронную систему кластера как полиэдрической молекулы на две независимые подсистемы: экзополитетрическую и скелетную (M_n), что напоминает известное выделение σ - и π -электронных систем в ароматических молекулах. В электронной структуре n -вершинных *клозо*-полиэдрических* молекул с треугольными гранями (*клозо*- n -вершинников, или дельтаэдров) существует $n + 1$ связывающих МО, составленных преимущественно из орбиталей атомов полиэд-

* Если все вершины полиэдра кластерного остова заняты атомами М, то такие кластеры принадлежат к *клозо*-ряду и имеют n скелетных атомов М; кластеры, в которых одна, две, три вершины полиэдра остова остаются вакантными, принадлежат к *нидо*-, *арално*-, *гифо*-рядам соответственно.

рического каркаса M_n , являющихся верхними по энергии связывающими МО и отделенных от разрыхляющих МО значительным энергетическим интервалом. Это приводит к эмпирическому правилу « $2n+2$ », согласно которому всякий *клозо- n -*вершинник содержит $n+1$ скелетных связывающих МО с $2n+2$ скелетными электронами в замкнутой конфигурации. В *нидо- n -*вершинниках с одной открытой гранью существует $2n+4$ скелетных электрона, в *арахно- n -*вершинниках с двумя открытыми гранями — $2n+6$, в *гифо- n -*вершинниках с тремя открытыми гранями — $2n+8$ и т. д. При добавлении к *клозо-*полиэдру одного, двух и более атомов М в виде так называемых шапочных вершин число скелетных электронных пар становится равным соответственно n , $n-1$, $n-2$ и т. д. Иными словами, при уменьшении или увеличении числа вершин в полиэдре общее число связывающих скелетных электронов остается неизменным.

Эмпирическое правило « $2n+2$ » и связанную с ним схему подсчета электронов иногда называют моделью скелетных электронных пар полиэдра (СЭПП). Наряду с подсчетом числа СЭПП вводятся правила подсчета суммарного числа валентных электронов кластера (КВЭ), характерного для каждого типа полиэдра. При этом вместе с $2n+2$ электронами скелета полиэдра учитываются валентные электроны лигандов, участвующие в связях с полиэдром (число электронов связи $M-L$ зависит от характера связывания — терминального или μ_α -мостикового). Можно сказать, что во многих случаях число КВЭ (N) на $12n$ (n — число атомов металла в полиэдре) больше числа скелетных электронов ($N_{ск}$), равного удвоенному числу СЭПП:

$$N = N_{ск} + 12n = (2n + 2) + 12n = 14n + 2.$$

Для *нидо-* и *арахно-*кластеров число кластерных валентных электронов равно $14n+4$ и $14n+6$ соответственно. В некоторых случаях N имеет значение, не связанное непосредственно с числом $2n+2$. Эти правила отражают магические числа электронов, характеристичные для определенных металлополиэдров. Например, магическое число КВЭ для трехъядерных треугольных M_3 -кластеров (D_{3h}) равно 48, для четырехъядерных тетраэдрических M_4 -кластеров (T_d) — 60, для шестиядерных октаэдрических M_6 -кластеров (O_h) типична 86-электронная валентная конфигурация.

Еще одна схема анализа электронного строения кластера (ее часто называют моделью КВМО) разделяет молекулярные орбитали кластера на низколежащие связывающие (CVMO) и отделенные от них некоторым энергетическим интервалом высоколежащие антисвязывающие (HLAO). При координации лигандов с кластерным M_n полиэдром CVMO существенно модифицируются вследствие участия в связывании M—L, а HLAO изменяются меньше (из-за большей разницы в энергиях по сравнению с лигандными орбиталями) и остаются вакантными в электронной структуре кластера. «Вычитая» HLAO из молекулярно-орбитальной диаграммы кластера, несложно получить все CVMO и, стало быть, магические числа электронов, заселяющих CVMO данного M_n -полиэдра при его координации с лигандами. Критерий отделения HLAO от CVMO такой: антисвязывающие MO кластера обычно расположены по энергии выше вакантных p -АО изолированного атома M.

В отличие от эмпирического правила « $2n + 2$ », оперирующего внутриполиэдрической (скелетной) электронной конфигурацией, эта модель включает в себя все валентные электроны кластера и применима, в принципе, к полиэдрам сколь угодно сложного строения. Модель правильно воспроизводит магические числа электронов для многих полиэдров (тетраэдр, тригональная призма, октаэдр, куб, двухшапочная архимедова антипризма, икосаэдр), но, разумеется, не для всех (не для пентагональной пирамиды, квадратной антипризмы).

Число CVMO для произвольного кластера с M_n -группой можно оценить на основе теоремы Эйлера и правила Сиджвика по формуле $8V + 2 - F + X$, где V — число вершин; F — число граней M_n -полиэдра, а X — число «дополнительных» электронных пар, необходимых для создания устойчивой электронной конфигурации сверх требуемых по правилу Сиджвика для кластера с локализованными (двухцентровыми) связями M—M. Введение слагаемого X отражает многоцентровый характер связывания в кластере; $X = 0$ для полиэдров с вершинами порядка 3. Значения X для прочих кластеров, включая составленные из нескольких полиэдров, определяются по эмпирическим правилам.

Но эти и подобные им схемы, правила и модели не охватывают многие кластерные комплексы и должны рассматриваться как имеющие ограниченную область применимости в кластерной химии.

Топологическая интерпретация электронного строения кластеров. Общие принципы, определяющие архитектуру кластеров, отражающие изменения структурного типа металлополиэдра при изменении числа атомов M , учитывающие если не все, то многие факторы и параметры кластеров, можно вывести с помощью аппарата одной из наиболее современных и абстрактных областей математики — топологической интерпретации электронного строения кластерных систем.

Полиэдр из атомов M иногда называют *молекулярным графом* кластерного остова. Топологически металлокластер есть молекула, содержащая непрерывный замкнутый контур из одинаковых (гомоядерный кластер) или разных (гетероядерный кластер) атомов M . Математическим условием существования полиэдрических молекул является теорема Эйлера для многогранников: $V + \Gamma = P + 2$, где V , Γ , P — число вершин, граней и ребер соответствующего выпуклого полиэдра.

Анализ значений энергий МО в кластерном полиэдре произвольного вида и симметрии исходит лишь из схемы имеющихся в молекуле химических связей (т. е. молекулярного графа), поскольку энергии уровней (т. е. собственные значения матрицы модельного гамильтониана) можно выразить через собственные значения другой простой матрицы — матрицы смежности молекулярного графа, элементы которой равны единице для пары вершин, соединенных химической связью, и нулю для всякой другой пары вершин. Набор собственных значений матрицы смежности определяет молекулярно-орбитальную диаграмму.

В теоретических схемах возможно разбиение кластерной молекулы на собственно металлополиэдр и его лигандное окружение с последующим анализом тех электронных характеристик металлополиэдра, которые мало зависят от координационного окружения лигандами. Исходя из очевидного предположения об участии трех орбиталей моноядерного фрагмента *клозо*-полиэдра в системе скелетного связывания можно построить из них две тангенциальные орбитали (τ -типа), расположенные по касательной к поверхности полиэдра, и одну внутреннюю (i -типа), направленную к центру кластера. В n -вершинном *клозо*-кластере из $2n$ τ -АО образуются n связывающих и n разрыхляющих τ -МО, а из n i -АО, перекрывающихся в центральной области полиэдра, образуются одна связывающая и $n - 1$ разрыхляющих i -МО в соответствии с собственными зна-

чениями матрицы смежности графа системы i -АО, представляющего собой полный граф K_n (каждая вершина соединена со всеми остальными). На связывающих МО, суммарное число которых равно, естественно, $n + 1$, могут разместиться действительно $2n + 2$ скелетных электронов. В дополнение к разделению экзополлиэдрических и скелетных электронных систем эта схема также рассматривает τ - и i -МО как не зависящие друг от друга.

Возникновение дополнительной пары скелетных электронов в кластерах с открытой гранью легко обосновывается в предположении о разделении системы n i -АО *нидо*- n -вершинника на v орбиталей атомов, обрамляющих открытую грань, и на $n - v$ орбиталей остальных атомов полиэдра. Каждая из этих подсистем представлена своим графом — K_v и K_{n-v} соответственно. Вследствие этого в системе скелетных МО возникают две связывающие орбитали i -типа (вместо одной). При этом увеличение числа открытых граней (*клого*-поверхности), равно как и введение «шапок» в сверхэлектрондефицитных кластерах, приводит к возрастанию степени локализации связей в кластерном полиэдре.

Одной из наиболее интересных теоретических идей химии кластеров стала идея о «сверхароматичности» трехмерного кластерного каркаса. Методами топологии и теории графов показано, что дельтаэдрические кластеры можно рассматривать как трехмерные делокализованные ароматические системы с поверхностным и остовным связыванием. Остовное связывание в дельтаэдрических кластерах моделируется двумя предельными топологическими типами: топологией D_n скелета соответствующего дельтаэдрического полиэдра и топологией K_n отвечающего ему полного графа.

Основанное на теории графов описание электронной структуры полиэдрических кластеров позволяет устанавливать суммарное число электронов и указывать геометрические формы кластеров, определять соотношение между скелетными электронами (т. е. связывающими полиэдрический каркас кластера) и электронами в связях с внешними лигандами, различать степени локализации скелетных связей в полиэдрическом каркасе кластера.

Метод тензорных поверхностных гармоник. Для описания электронного и геометрического строения кластеров применяются наиболее подходящая и физически обоснованная модель свободных электронов и разработанный в ее рамках метод тензорных поверхностных гармоник (ТПГ). В этом методе используется теоре-

тико-групповой принцип определения в явном виде узловой структуры молекулярных орбиталей кластерных комплексов (а, стало быть, и их энергетической последовательности) и учитывается влияние топологии МО на строение кластеров.

В рамках модели свободных электронов кластерные электроны первоначально свободно передвигаются по поверхности сферы, которая имитирует идеализированный кластер. Атомы кластера располагаются на поверхности сферы, и каждый из них описывается угловыми координатами θ_i и Φ_i . В этом случае кластерные волновые функции являются решениями уравнения Шредингера для частицы на сфере с энергиями, зависящими от их нодальных (узловых) характеристик. Поскольку атомы в реальном кластере образуют несферический полиэдр, орбитали и энергии реального кластера определяются (из таковых для сферического предела) с помощью теории возмущений на основе реальной симметрии кластера.

Аналитическими решениями уравнения Шредингера, определяющими поведение свободного электрона на поверхности сферы, являются сферические гармоники Y_{LM} ; они используются для построения МО кластера в качестве коэффициентов при АО:

$$\Psi_{LM} = \sum_i C_{LM}(\theta_i, \Phi_i) \chi_i,$$

где

$$C_{LM} = \left[\frac{4\pi}{2L+1} \right]^{1/2} Y_{LM}.$$

Для построения МО кластера из σ -АО, т. е. безузловых относительно радиуса-вектора r , используются скалярные сферические гармоники Y_{LM} . Для π -функций, имеющих одну проходящую через r узловую плоскость, необходимо использовать векторные поверхностные гармоники, а для δ -орбиталей с двумя узлами относительно r — тензорные поверхностные гармоники.

МО «сферического» кластера имеют различный вид в зависимости не только от квантовых чисел ℓ и m , но и от типов базисных функций (s , p , d) и их перекрывания (σ , π , δ). При переходе от σ -МО к π - и δ -МО $2n$ линейно независимых π - или δ -МО разделяются на n низкоэнергетических четных (симметричных относительно операции инверсии) и n высокоэнергетических нечетных (антисимметричных относительно операции инверсии) орбиталей. Появляются пары МО из четной P_p^π и нечетной \bar{P}_p^π , четной D_d^δ

и нечетной \bar{D}_d^δ и т. д., в которых первая МО связывающая, вторая МО — разрыхляющая. Относительное расположение всех этих многочисленных и разнотипных МО кластера по энергии весьма закономерно. Так, из всех σ -МО только одна (S_s^σ) является связывающей, остальные — разрыхляющие. В n -вершинном кластере P^π -МО распадаются на n четных связывающих P_p^π и n нечетных разрыхляющих \bar{P}_p^π -МО, что аналогично указанному ранее образованию n молекулярных орбиталей τ -типа и n молекулярных орбиталей τ^* -типа и в целом определяет $n + 1$ связывающих МО.

Построенные таким образом МО имеют строго определенную узловую структуру, определены их связывающий, несвязывающий или разрыхляющий характер, а также их энергетическая последовательность и возможная электронная заселенность.

В методе ТПГ определение узловой структуры МО производится на основе теоретико-группового анализа. Для этого МО классифицированы по симметрии и узловым свойствам для каждой точечной группы. Теоретико-групповая методология для определения неприводимых представлений, описывающих σ -, $\pi + \bar{\pi}$ - и $\delta + \bar{\delta}$ -орбитали, разработана в виде простых правил умножения.

В целом метод ТПГ и его последующая теоретико-групповая разработка не только дают способы построения МО и их разделения на связывающие, несвязывающие и разрыхляющие, но и сразу же подтверждают главный тезис: электронное строение кластера определяется незаполнением максимально разрыхляющих МО. Геометрия кластера подчиняется простому принципу: осуществляется та геометрическая конфигурация системы, в которой заполнены электронами более связывающие (содержащие меньшее число узлов) МО по сравнению с МО альтернативных структур. При этом если только связывающие скелетные молекулярные орбитали заполнены электронами, то наиболее стабильными структурами кластеров являются дельтаэдры. Кластеры с заполненными оболочками принимают высокосимметричные структуры тетраэдра, октаэдра, икосаэдра с плотной упаковкой атомов М.

При анализе электронного строения кластеров переходных металлов учитывается новый тип δ -орбиталей и расширяются σ - и π -наборы. Далее принимается во внимание, что связывание и соответственно разрыхление для δ -орбиталей в два-три раза слабее, чем для π -орбиталей. Анализ приводит к следующему результату: в электронной структуре дельтаэдрических кластеров имеется

$2n - 1$ незаполняемых электронами МО. Заполняются же электронами остающиеся при вычитании $9n - (2n - 1) = (7n + 1)$ МО (т. е. те же $14n + 2$ электронов).

Этот анализ относится к кластерам с π -акцепторными лигандами. Для таких кластеров характерна дополнительная стабилизация частично разрыхляющими МО благодаря связывающим взаимодействиям с подходящими по симметрии орбиталями лигандов, примером может служить 86-электронный карбонильный кластер $[\text{Co}_6(\text{CO})_{14}]^{4-}$. В случае π -донорных лигандов число недоступных для заполнения МО увеличивается, что уменьшает магические числа электронов до 84 ($[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$) и даже до 76 ($[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$). В этих кластерах каждый атом М расходует пять АО (sp^3d) на связи с лигандами, что оставляет четыре d -АО (одну δ , две π , одну σ) для скелетного связывания. Построение приведенных по симметрии скелетных орбиталей и разделение их на связывающие и разрыхляющие дает для заполнения электронами 12 скелетных МО ($5\delta, 6\pi, 1\sigma$) в $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ и восемь скелетных МО ($1\delta, 6\pi, 1\sigma$) в $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$. Вместе с 60 электронами связей М–L это объясняет числа 84 и 76 валентных электронов для этих кластеров.

Теоретико-групповые соображения и идеи теории возмущений объясняют правило сохранения числа скелетных МО исходного полиэдра M_n при образовании «шапок» над его гранями (**принцип кэппинга**). Общее объяснение этого правила таково: приведенные по симметрии орбитали атомов шапок почти всегда находят подходящих по симметрии партнеров среди связывающих скелетных МО основного полиэдра M_n . В результате их взаимодействия энергия МО, составленных в основном из МО M_n , понижается, тогда как энергия МО, составленных преимущественно из приведенных по симметрии орбиталей шапок, повышается, и эти МО оказываются в области МО, не пригодных по энергии для заполнения электронами. Исключения из правила возникают тогда, когда симметризованные орбитали шапок из-за отсутствия подходящей связывающей МО взаимодействуют с разрыхляющей МО.

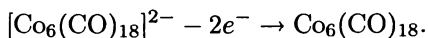
Находит объяснение и валентное поведение атома, расположенного внутри кластерного полиэдра M_n . Его участие в связывании сводится лишь к добавлению валентных электронов при сохранении числа скелетных электронов полиэдра неизменным. Это обусловлено тем, что все валентные АО такого атома находят, как правило, подходящих по симметрии партнеров среди связывающих МО по-

лиэдра и в результате взаимодействия с ними понижают энергию образующихся связывающих МО и повышают энергию одновременно возникающих разрыхляющих МО, не увеличивая числа заполняемых электронами скелетных МО полиэдра.

Ранее уже было отмечено высокое влияние топологии МО на геометрию кластеров. Определение геометрической структуры кластера состоит в подборе такого полиэдра, в котором для заданного числа кластерных валентных электронов заполненными оказываются более связывающие МО по сравнению с МО с альтернативной структурой (обратная задача по отношению к той, где для полиэдра с известной структурой определяются наиболее подходящие МО для заполнения кластерными валентными электронами).

Поэтому с использованием метода ТПГ нетрудно показать, что $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ с 86 КВЭ $= 14n + 2$ является октаэдром, а $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ со 170 КВЭ $= 14n + 2$ — икосаэдром. Кстати, эти две структуры особенно устойчивы. Их особая устойчивость — одна из закономерностей, объясняемая в рамках метода ТПГ. В соответствующих этим структурам точечных группах симметрии O_h и I_h скелетные МО подразделяются на чисто связывающие и полностью разрыхляющие, что определяет большую энергетическую разность между МО указанных двух типов и тем самым — весьма значительную стабильность этих структур.

Увеличение или уменьшение числа электронов по сравнению с числом КВЭ, определяемым незаполнением максимально разрыхляющих МО в данном полиэдре, приводит к изменению структуры этого полиэдра в направлении той геометрической конфигурации, для которой остаются вакантными только МО типа максимально разрыхляющих. Классический пример — обратимый переход октаэдрического карбонильного кластера кобальта с магическим числом КВЭ, равным 84 ($60 + 12 \cdot 2$) в соответствии с правилом незаполнения максимально разрыхляющих МО, в двухшпачный тетраэдр при потере двух электронов:



Для кластерных комплексов переходных металлов имеет место и более общая взаимосвязь между электронным строением и геометрической структурой, чем только соотношение число КВЭ — конфигурация ядер. Число $14n + 2$ определяет дельтаэдрическую топологию полиэдров M_n с n -вершинами. С позиции топологии МО

дельтаэдрическим структурам (по крайней мере, их наиболее симметричным полиэдрам) соответствует наиболее полное и простое разделение на (сильно делокализованные) связывающие и разрыхляющие МО. Увеличение числа КВЭ на 2, 4, ... сопровождается потерей соответствующего числа вершин полиэдра. Так, в случае *нидо*-структур легко прослеживается обнаруживаемое с помощью теории групп изменение топологии МО, а именно: появление пары несвязывающих МО, которые являются обычно верхними занятыми (ВЗМО), что определяет тогда $n+2$ скелетных электронных пар *нидо*-полиэдра M_{n-1} . Возможность незаполнения этих несвязывающих МО приводит ко второму магическому числу КВЭ = $14n$ для кластерных комплексов переходных металлов с такими структурами.

Вторым, помимо дельтаэдрического, типом полиэдров со своей топологией и своими правилами для числа КВЭ ($15n$) в случае кластерных комплексов переходных металлов являются трехсвязные полиэдры M_n , в структуре которых каждый атом М связан с тремя другими атомами М. Трехсвязные полиэдры распространены достаточно широко, особенно в форме призматов, кубанов, тетраэдранов, кунеанов; тетраэдр M_4 является амбиструктурным полиэдром — одновременно и дельтаэдрическим, и трехсвязным. Трехсвязные полиэдры отличаются от дельтаэдрических топологией связывания. Связи в них лучше описывать как локализованные двухцентровые, чем с помощью канонических МО. При таком описании легко объясняется изменение структуры кластера при увеличении числа электронов: каждой дополнительной паре КВЭ отвечает разрыв одной двухцентральной связи М—М.

Остовные уровни атомов М в кластерах. Экспериментальные рентгенофотоэлектронные спектры валентной области и теоретически рассчитанные плотности электронных состояний для различных по составу и геометрии кластеров M_nL_m согласованно указывают на *дестабилизацию валентных занятых делокализованных* МО (особенно типа М—М) в электронной структуре M_nL_m по сравнению с соответствующими валентными орбиталями свободных атомов М. В многоэлектронных многоцентровых кластерных комплексах валентные делокализованные МО нельзя рассматривать как связывающие, тем более, как сильно связывающие. Эти МО в электронной структуре кластерных комплексов в целом не

обеспечивают экзотермического эффекта образования химических связей (особенно связей М—М).

Одновременно рентгенофотоэлектронные спектры всегда указывают на весьма значительную *стабилизацию остовных уровней атомов М* при вовлечении их валентных электронов в связи М—L и М—М в кластерах M_nL_m . Это позволяет заключить, что экзотермический эффект образования кластера во многом обусловлен стабилизацией остовных уровней атомов М в результате уменьшения их экранирования, вызванного делокализацией валентных электронов атомов М на соответствующих МО.

На этих данных основано новое и удовлетворяющее теореме вириала объяснение принципов электронного строения кластеров.

Делокализация валентных (прежде всего, $(n-1)d$) электронов атомов М на МО связей М—М в пределах ядра кластера (M_n -группы) сопровождается дестабилизацией многих заселенных МО и повышением полной энергии кластера. Но такая делокализация вызывает дополнительную стабилизацию остовных уровней атомов М (в результате уменьшения внутреннего экранирования этих уровней) сверх той, которая отвечает образованию лишь связей ML в M_nL_m . Эта дополнительная стабилизация обеспечивает понижение полной энергии кластера, определяет энергии связей М—М, обуславливает повышенную прочность кластерных комплексов по сравнению с соответствующими им моноядерными комплексами и, наконец, объясняет сам факт существования кластеров.

При делокализации валентных электронов атомов М в M_n -группе их кинетическая энергия уменьшается ($\Delta T_1 < 0$), а потенциальная энергия возрастает ($\Delta V_1 > 0$) из-за повышения энергии межэлектронного отталкивания и перетекания электронной плотности ядер в области связей, т. е. из-за уменьшения зарядовой плотности в околоядерной области. Напротив, вызываемое валентной делокализацией уменьшение экранирования внутренних уровней атомов М обуславливает их сжатие, сопровождающееся увеличением кинетической энергии ($\Delta T_2 \gg 0$) и резким понижением потенциальной энергии ($\Delta V_2 \ll 0$). Это и определяет понижение полной энергии (экзотермический эффект всех связей) при образовании кластера ($\Delta E < 0$) с соблюдением в целом требований теоремы вириала: $\Delta T > 0$, $\Delta V < 0$.

Важным фактором электронной структуры молекул с малыми атомными остовами и тем более при их отсутствии является

клубковое сжатие валентных делокализованных МО. В многоцентровых многоэлектронных комплексах, каковыми являются кластеры, клубковое сжатие валентных делокализованных МО отсутствует (именно поэтому такие МО и дестабилизированы относительно исходных валентных АО). На отсутствие клубкового сжатия таких МО в электронной структуре кластеров однозначно указывает опять-таки постоянно фиксируемое в рентгенофотозлектронных спектрах понижение энергии всех остовных уровней атомов М; такие сдвиговые эффекты не совместимы с клубковым сжатием делокализованных МО, содержащих вклады валентных орбиталей атомов М, и тогда говорят об отсутствии связывающего характера у этих МО.

С позиций представлений о роли остовных уровней атомов М в формировании электронной структуры кластеров понятна природа кластеров с внутривалентными атомами (Н, С, N, S, P, As, Sb). Включенный в полость кластера атом прочно связан с атомами М в M_n -группе и существенно влияет на геометрию, физические и химические свойства таких кластеров. Смещение электронной плотности от атомов М к центру M_n -группы, где расположен включенный атом, при образовании связей между ним и атомами М кластера уменьшает валентный электронный заряд на остовах, стабилизирует их внутренние уровни и тем самым упрочняет кластер. Недаром в качестве включенных атомов обычно выступают атомы с повышенной электроотрицательностью. В целом роль внутривалентного атома сводится, прежде всего, к понижению полной энергии кластера в результате стабилизации остовных уровней атомов М, вызванной, в свою очередь, уменьшением их внутреннего экранирования из-за смещения валентной электронной плотности от атомов М к атому, находящемуся внутри M_n -группы.

Геометрия лигандного окружения металлокластеров. Большинство теоретических интерпретаций кластеров переходных металлов так или иначе касается корреляций геометрия металлического остова — число электронов. Но существует и дополнительная, часто более трудная проблема лигандного окружения и его изменений. Было отмечено, что во многих случаях расположение лигандов (например, икосаэдрическое для СО-лигандов в тригональном кластере $Fe_3(CO)_{12}$) может быть объяснено в рамках модели плотнейшей упаковки. Но, разумеется, критерий наиболее устойчивого

расположения лигандов в кластерном комплексе состоит в следующем: металлический (M_n) и лигандный (L_m) полиэдры располагаются таким образом, что межлигандное отталкивание минимально, а связывание металл-лиганд максимально.

В определении лигандного окружения в кластерных комплексах важно соотношение стерического и электронного факторов. Если влияние первого очевидно (минимум межлигандного отталкивания), то роль второго во многом зависит от индивидуальных особенностей лигандов. Так, одна из главных стереохимических характеристик карбонильных кластеров состоит в *транс*-расположении СО-групп относительно связей М—М, т. е. примерно на продолжении двухцентровых связей М—М. Из-за отсутствия в карбонильных кластерах π -компоненты в связях М—М такое расположение лигандов наиболее благоприятно для энергетической стабилизации дативных π -связей М—СО и всего карбонильного кластера в целом. Такова, например, структура тетраэдрического кластера $Ir_4(CO)_{12}$ симметрии T_d , в котором три СО-группы терминально координированы на каждом атоме иридия в виде «розочки». Однако стерический фактор препятствует идеальному *транс*-расположению СО-групп на продолжениях связей М—М; валентный угол С—Iг—Iг равен 150° (значительно меньше линейного 180°). Такое искажение структуры $Ir_4(CO)_{12}$ приводит, естественно, к некоторой дестабилизации дативных π -связей Иг—СО.

В изoeлектронном четырехъядерном карбонильном кластере $Co_4(CO)_{12}$ связи М—СО значительно короче, и поэтому из-за резко возрастающих стерических препятствий кластер $Co_4(CO)_{12}$ с тетраэдрической структурой энергетически нестабилен: СО-группы в нем были бы слишком далеки от *транс*-расположения на продолжениях линий связей М—М, при котором только и возможно образование прочных дативных π -связей М—СО. Поэтому $Co_4(CO)_{12}$ оказывается конформационно измененным по сравнению с $Ir_4(CO)_{12}$ и в энергетически стабильном состоянии приобретает структуру с симметрией C_{3v} , где три лиганда из 12 оказываются мостиковыми. Появление карбонильного кластера $Co_4(CO)_{12}$ в форме без мостиковых лигандов, аналогичной форме соответствующего иридиевого кластера, требует особых условий (высокая температура, молекулярные растворы), обеспечивающих необходимую для такого конформационного превращения энергетическую активацию.

Таким образом, отсутствие в карбонильных кластерах (типичных кластерах с π -акцепторными лигандами сильного поля) π -связей M—M, а также угловое распределение валентных молекулярных $2\pi^*$ -орбиталей CO-групп, образующих необходимые для энергетической стабилизации карбонильного кластера дативные π -связи M—CO, объясняют конформационные превращения карбонильных кластеров $3d$ -элементов, их существование в виде молекулярных структур с мостиковыми лигандами и отсутствие подобных явлений для кластерных карбониллов $5d$ -элементов.

Кластеры с большим числом атомов M. До сих пор предметом обсуждения были, главным образом, так называемые малые кластеры с $n \leq 6$. Многочисленно семейство средних кластеров, в структурах которых M_n -полиэдр содержит 7–12 атомов металла. Такие кластеры отличаются разнообразием строения, часто — низкой симметрией. Структуры средних кластеров очень часто включают в себя треугольные, тетраэдрические или октаэдрические фрагменты, соединенные друг с другом общими вершинами, ребрами или треугольными гранями.

Образование средних кластеров можно представить как реализацию более компактных кластерных структур путем образования шапок над гранями малых кластерных полиэдров или при конденсации этих полиэдров. Образование шапок не приводит к увеличению числа СЭПП по сравнению с исходным M_n -полиэдром, а образующий шапку атом M увеличивает число валентных электронов в кластере на 12. Известно общее правило для вычисления магических чисел валентных электронов для любых многополиэдрических кластеров: общее магическое число валентных электронов кластера равно сумме магических чисел для всех составляющих полиэдров за вычетом суммарного числа электронов граничных фрагментов, т. е. числа электронов атомов, общих для двух полиэдров: 18 — для общей вершины, 34 — для общего ребра, 48 — для общей треугольной грани, 62 — для общей квадратной грани. Сформулированы правила подсчета числа КВЭ для многоядерных кластеров, которые могут быть описаны как бисферические, т. е. состоящие из внутреннего полиэдра $[M_m]_i$ и внешнесферных атомов M_s :

$$12k + \Delta_i,$$

где k — число атомов M_s ; Δ_i — характерное для $[M_m]_i$ число электронов: 48 — для треугольного M_3 , 60 — для тетраэдрического M_4 , 86 — для октаэдрического M_6 .

Критерием отнесения кластера к категории больших, по-видимому, можно считать существование в нем M_n -полиэдра хотя бы с одним таким же внутренним атомом M . Подобные структуры реальны для полиэдров с достаточно большой внутренней полостью начиная с 12-вершинников. Вместо многополиэдрических структур, характерных для кластеров среднего типа, появляются металлоостовы, в которых нет блоков малых кластеров. Таким образом, между средними и большими кластерами имеется отчетливая граница. Для описания структуры многоатомных полиэдров больших кластеров применяется иная характеристика: тип упаковки атомов в полиэдре (гексагональный, кубический, пентагональный). В частности, типичные фрагменты гексагональной и кубической упаковок атомов M в кластерах переходных металлов — это центрированный M_{13} (D_{3h}) антикубооктаэдр и соответственно центрированный M_{13} (O_h) кубооктаэдр. Известны большие кластеры с упаковкой атомов M на основе пентагональной призмы или икосаэдра.

Для больших кластеров отсутствуют магические числа электронов. Магические числа характерны для числа атомов M в M_n -группе кластерного комплекса. Так, число атомов металла в сферически симметричных полиэдрах с кубооктаэдрической упаковкой определяется как $n = 1 + \sum_1^z (10z^2 + 2)$, где z — число слоев вокруг центрального атома металла. Кластерами с магическими числами n в этом отношении являются M_{13} , M_{55} , M_{147} , M_{309} , M_{561} .

Квазисферическое расположение атомов M в больших кластерах согласуется со структурной нежесткостью и металлополиэдра, и лигандной оболочки. По-видимому, их строение наряду с принципом плотной упаковки атомов M подчиняется также требованию минимальной внешней поверхности M_n -полиэдра (возможно, наиболее крупные кластеры соответствуют по строению и свойствам не фрагментам кристаллической решетки металла, а, скорее, малым сферическим каплям жидкости).

С ростом размера кластера, во-первых, все большая часть валентных орбиталей каждого атома M «поверхности» становится пригодной для образования кластерных связей $M-M$, и, во-вторых, быстро возрастают стерические дестабилизирующие взаимодействия между координированными лигандами. Оба эффекта ведут к уменьшению числа лигандов, связанных с одним атомом M «поверхности». Следствием уменьшения соотношения числа лиган-

дов и числа атомов M при увеличении размера кластера являются уменьшение числа валентных электронов, вносимых координированными лигандами в связывание в кластерном комплексе, и соответствующее увеличение числа валентных электронов, вносимых атомами M во взаимодействия $M-M$. Это означает, что формальная валентность атомов M увеличивается за счет кластерных связей $M-M$ и уменьшается роль координированных лигандов в стабилизации кластерных комплексов. Наконец, с ростом размеров кластеров быстро уменьшается величина энергетической щели между заселенными и вакантными МО (ВЗМО и НСМО).

Отличительной особенностью средних и больших кластеров (реже для малых кластеров с $n = 5$ или $n = 6$) является достаточно частое включение внутреннего атома (H, C, Si, P, S, As и др.) в полость кластерного M_n -полиэдра. Все валентные электроны такого внутреннего атома учитываются при подсчете числа КВЭ, а число СЭПП остается тем же, что и для свободного M_n -полиэдра. Внутренний атом образует химические связи со всеми окружающими его вершинами M_n -полиэдра, достигая очень высоких координационных чисел. Так, координационное число атома углерода, находящегося в полости «скрученного» куба M_8 в структуре $[Co_8C(CO)_{18}]^{2-}$, равно 8! Связи между внутренним атомом (при участии всех его валентных электронов) и атомами M соответствующего M_n -полиэдра стабилизируют кластер. При этом присутствие внутривещного стабилизирующего центра приводит, по-видимому, к ослаблению суперароматической системы скелетного связывания в кластере.

11.2. Физическая природа связей $M-M$ в кластерах

В кластерной химии центральное место занимают теоретические представления о физической природе кластерных связей $M-M$. Первые представления восходят к априорным суждениям о локализованном и ковалентном характере этих связей вследствие малого числа атомов M в кластере и отсутствия проводимости у многих кластерных соединений. Эффекты химического сдвига К- и L-линий атомов M в рентгеновских эмиссионных спектрах и внутренних уровней атомов M в рентгенофотоэлектронных спектрах кластерных комплексов непосредственно выявляют дополнительную

(сверх связей $M-L$) делокализацию зарядовой плотности валентных электронов атомов M в кластерах M_nL_m . Именно она и может быть отнесена к гомоатомным ковалентным связям $M-M$. Эти же эффекты химического сдвига позволяют заключить, что кластерные связи $M-M$ не похожи на обычные металлические связи по способу распределения зарядовой плотности участвующих в них валентных электронов атомов M . На резкие отличия кластерных связей $M-M$ от обычных металлических связей указывают и спектры ЯГР M_n -групп с небольшими n в цеолитах (в сопоставлении со спектрами ЯГР соответствующего компактного металла). Многочисленные результаты квантово-химических (полуэмпирических, неэмпирических *ab initio* ССП МО ЛКАО, X_α -РВ, X_α -ДВ) расчетов электронной структуры кластеров M_nL_m разных переходных металлов с лигандами разного типа и различной геометрией ядерной конфигурации подтверждают эти представления и указывают на высокую степень делокализации и сосредоточения валентных, главным образом $(n-1)d$, электронов атомов M во взаимодействиях $M-M$. Кластерные связи $M-M$ многоцентровые, жестко ограниченные числом атомов M в M_n -группе.

Кластерные связи $M-M$ близки по своей природе к ковалентным. Это локализованные (несмотря на то, что за исключением двухъядерных кластеров являются многоцентровыми в пределах M_n -группы) связи, отличающиеся от обычных металлических связей с их кооперативным характером.

Этот ясный и весьма общий взгляд на природу кластерных связей $M-M$ объясняет многое в физико-химических свойствах полиядерных комплексов, что прежде всего относится к наиболее простым из них двухъядерным, включая безлигандные димеры M_2 . Вместе с тем результаты дифракционных определений и теоретических расчетов деформационной электронной плотности (ДЭП)

$$\delta\rho(r) = \rho(r) - \sum_n \rho_n(r),$$

представляющей собой разность электронной плотности реальной молекулярной системы и электронной плотности «промолекулы», показывают, что в кластерах с мостиковыми лигандами и без таких невелики (иногда весьма незначительны) максимумы ДЭП на связях $M-M$ и внутри M_n -групп. Эта черта электронной структуры кластерных соединений, на первый взгляд, противоречит тра-

диционным представлениям о накоплении электронного заряда в областях пространства между ковалентно-связанными атомами, но зато она согласуется с малыми интегралами перекрывания валентных $(n - 1)d$ -орбиталей атомов M (в первую очередь, $3d$) даже для небольших R_{M-M} . Дифракционный эксперимент и квантово-химические расчеты показывают, что даже для одного типа кластеров распределение электронной плотности в разных комплексах наряду с общими чертами может иметь и специфические особенности (например, рост величины пика ДЭП между атомами M с сокращением R_{M-M} наряду с отсутствием симбатности в изменении ДЭП для σ -, π - и δ -компонент $M-M$).

Вообще кластеры обладают весьма сложным многообразием электронной структуры. Не только для многоядерных, но и для двухъядерных, в том числе и для безлигандных димеров M_2 , отсутствуют строгие рациональные корреляции между K_{M-M} , R_{M-M} , E_{M-M} , n_{M-M} (K_{M-M} — кратность связи, n_{M-M} — эффективное число валентных электронов в двухцентровых связях $M-M$).

Все изложенные представления не имеют общей основы, разнообразны и не универсальны. Они не снимают вопроса о деталях взаимодействия валентных $(n - 1)d$ -электронов атомов M в связях $M-M$ в M_nL_m . Необходимо альтернативное (по отношению к ковалентным представлениям) объяснение природы связей $M-M$, например, с учетом обменных взаимодействий.

Систематические исследования магнитных свойств двухъядерных комплексов с интерпретацией результатов на основе модели Гайзенберга — Дирака — Ван-Флека и модели обменных каналов показывают, что обменные взаимодействия в двухъядерных комплексах с прямыми связями $M-M$ между парамагнитными ионами в высокоспиновом состоянии ($S \geq 1$) отвечают антиферромагнитным взаимодействиям. Оно может быть описано обменным параметром $-2J$:

$$-2J_{\Sigma} = -2 \sum_{ij} J_{ij} = -2J \cdot 4S_a S_b,$$

где $-2J_{\Sigma}$ — сумма обменных параметров $-2J_{ij}$ парных взаимодействий между i -м неспаренным электроном иона a и j -м неспаренным электроном иона b ; S_a и S_b — спины этих ионов; $4S_a S_b$ — число обменных каналов.

Даже сильные перекрывания $M-M$ могут быть недостаточны для чистого диамагнетизма. Комплексы обычно становятся диа-

магнитными при условии

$$-2J = \frac{-2J_{\Sigma}}{4S_a S_b} < 1000 \text{ см}^{-1}.$$

Это условие наблюдения антиферромагнетизма, из которого следует, что системы с высокими спинами, и, следовательно, с большим числом обменных каналов, могут включать в себя антиферромагнитные взаимодействия даже при сильном обменном спаривании, т. е. в присутствии связей М—М. В кластерах возможно нетривиальное сочетание ковалентной связи М—М с антиферромагнитными взаимодействиями.

Таким образом, природу связей М—М в кластерах переходных металлов можно, по-видимому, понять на основе представлений о сочетании ковалентных (CV) и антиферромагнитных (AF) взаимодействий М—М, точнее, о соотношении вклада различных структур (конфигураций) в полную волновую функцию.

Это впервые было выполнено применительно к двухъядерным безмостиковым комплексам Cr_2L_8 (Cr^{II} , d^4 , D_{4h}). Анализ взаимодействий между d -АО в этих комплексах убеждает в несовершенстве обычной картины четырехкратных $(\sigma + 2\pi + \delta)$ -связей М—М. Роль электронной конфигурации с четверной связью М—М ($\sigma^2\pi^4\delta^2$) невелика, но важна с точки зрения сдвига минимума плоской поверхности полной энергии в область коротких расстояний Cr—Cr. Лишь при конфигурационном взаимодействии, включающем в себя смешение конфигураций ${}^1A_{1g}(\delta^2)$ и ${}^1A_{1g}(\delta^{*2})$

$$\langle {}^1A_{1g}(\delta^{*2}) | \hat{H} | {}^1A_{1g}(\delta^2) \rangle = K = \frac{1}{2}(\gamma_{AA} - \gamma_{AB}),$$

$$E_{1A_{1g}}(\delta^2) - E_{1A_{1g}}(\delta^{*2}) = -4\langle \delta_A | \hat{H} | \delta_B \rangle = -4\beta(\delta_A \delta_B),$$

в полном соответствии с экспериментом нижним по энергии оказывается синглет ${}^1A_{1g}$, и основное состояние описывается как суперпозиция исходной и электронно-возбужденной конфигураций:

$${}^1A_{1g} = \frac{1}{\sqrt{2}}[{}^1A_{1g}(\delta^2) + {}^1A_{1g}(\delta^{*2})],$$

$${}^1A_{1g} = (|\sigma^2\pi^4\delta_A\bar{\delta}_B| + |\sigma^2\pi^4\bar{\delta}_A\delta_B|).$$

Таким образом, четвертое двухэлектронное взаимодействие в Cr_2 -кластере является не ковалентной δ -связью, а совокупностью

двух валентных связевых структур с up spin электроном на $C_{g(1)}$ и down spin электроном на $C_{g(2)}$, и наоборот. Смешивание этих двух конфигураций обеспечивает большую стабилизацию.

При больших R_{M-M} в C_{g2} -кластере наиболее низкой энергией обладает состояние с антиферромагнитными взаимодействиями (АФ, $K_{M-M} = 0$), и, следовательно, исключительно антиферромагнитное взаимодействие (без ковалентной составляющей) имеет наибольшую энергию по сравнению с энергией любых других взаимодействий d -АО. В неограниченном методе Хартри — Фока волновая функция основного состояния с АФ-взаимодействиями характеризуется разными спинами для разных пространственных орбиталей:

$$\Psi^{\text{UHF}} = |\sigma_A^\alpha \pi_{xA}^\alpha \pi_{yA}^\alpha \delta_A^\alpha \bar{\sigma}_B^\beta \bar{\pi}_{xB}^\beta \bar{\pi}_{yB}^\beta \bar{\delta}_B^\beta|.$$

При малых R_{M-M} в C_{g2} -кластере вклад CV-состояния велик, т. е. происходит обычное ковалентное спаривание валентных $3d$ -электронов на МО d_σ , $2d_\pi$, d_δ , и при весьма малых R_{M-M} CV-состояние с четырехкратной (восьмиэлектронной) связью $M-M$ доминирует.

Перекрытие $4d$ -АО в кластерах Mo_2 при характерных для них равновесных межъядерных расстояниях $M-M$ намного больше, чем для C_{g2} -кластеров. Поэтому для реальных кластеров Mo_2 CV-состояния представляются доминирующими. Показательно, что на картах ДЭП для двух одинаковых двухъядерных кластеров $C_{g2}(O_2CCH_3)_4$ и $Mo_2(O_2CCH_3)_4$ для второго обнаружены вдвое-втрое более интенсивные пики в области всех (σ , 2π , δ) связей $M-M$.

Электронная структура димеров C_{g2} и Mo_2 изучена с использованием теории локальной спиновой плотности. Результаты самосогласованных расчетов полной энергии (при хорошем совпадении D_e , R_e , ω_e для C_{g2} и Mo_2 с экспериментальными данными) приводят к основному состоянию $^1\Sigma_g^+$, которое антиферромагнитно с $M_s = 0$ в широком интервале межъядерных расстояний $M-M$. Для равновесного значения R_e двенадцатиэлектронная конфигурация M_2 имеет вид

$$\left(1\sigma_{A,d}^\uparrow\right) \left(1\sigma_{B,d}^\downarrow\right) \left(\pi_{A,d}^\uparrow\right)^2 \left(\pi_{B,d}^\downarrow\right)^2 \left(2\sigma_{A,s}^\uparrow\right) \left(2\sigma_{B,d}^\downarrow\right) \left(\delta_{A,s}^\uparrow\right)^2 \left(\delta_{B,d}^\downarrow\right)^2,$$

где указаны спиновая ориентация, атомы (A, B) и атомные орбитальные состояния (s , d), из которых в основном образо-

ваны заселенные орбитали. Результаты дают поразительную картину тонких взаимодействий между обменом и связыванием в этих кратносвязанных магнитных молекулах: для сохранения большей части спиновой энергии вклад атомных компонент в МО модифицируется таким образом, чтобы занятые орбитали находились, главным образом, на атоме с благоприятной спиновой ориентацией.

CV- и AF-состояния — это две экстремальные возможности описания взаимодействий M—M в двухъядерных кластерах переходных металлов. Полное конфигурационное взаимодействие в пределах всей совокупности *d*-орбитального распределения валентных электронов представляется наиболее адекватной картиной электронного строения этих двухъядерных кластеров. Симптоматично, что велика роль конфигурационного взаимодействия, ведь именно в кластерах металлов оно особенно эффективно, так как, во-первых, соответствующие орбитали смешивающихся конфигураций локализованы в одних и тех же областях пространства, и, во-вторых, они близки по своим энергиям.

Итак, основное состояние кластера отвечает взаимодействию CV- и AF-конфигураций. Стабилизация CV-состояний очевидна, причину же стабилизации AF-состояний следует, вероятно, искать в сохранении большой энергии внутриатомного обмена, которая резко уменьшается при делокализации валентных электронов на МО ковалентных связей M—M (при образовании AF-состояний не тратится энергия на преодоление внутриатомного обмена, как при образовании CV-состояний). Что же касается эффекта стабилизации основных уровней атомов M, подробно описанного для CV-структуры кластера, то и для AF-структуры этот эффект сохраняется, поскольку зарядовая плотность неспаренных валентных $(n - 1)d$ -электронов более диффузна (из-за изменений в межэлектронных взаимодействиях), чем в свободных атомах M, что и определяет энергетическую стабилизацию атомного остова M. Эта стабилизация находит отражение в рентгеновских эмиссионных и рентгенофотоэлектронных спектрах кластеров и при CV-, и при AF-строении.

Таким образом, на основе высокоэнергетических спектров и результатов квантово-химического анализа можно считать связи M—M в кластерах переходных металлов ковалентными взаимодействиями $(n - 1)d$ -орбиталей атомов M с учетом смешивания различ-

ных электронных конфигураций, а также обменными антиферромагнитными взаимодействиями с учетом эффекта внутриатомного обмена.

Существует аналогия между кластерами высокой нуклеарности и компактными металлами: многие такие кластеры имеют структуры, сходные со структурами фрагментов кристаллических решеток металлов (например, кубических объемноцентрированных, кубических или гексагональных плотноупакованных). Известное правило Юм-Розери для интерметаллических сплавов распространяется на структуры псевдоплотноупакованных кластеров высокой нуклеарности. К тому же плотность состояний безлигандных кластеров быстро приближается (сходится) к плотности состояний компактных металлов при числе атомов M , равном 13 (гранцентрированная кубическая решетка) или 15 (объемноцентрированная решетка).

Сопоставление характеристик связей $M-M$ в кластерах переходных металлов и соответствующих компактных металлах (металлических кристаллах) указывает на значительный вклад d -орбиталей атомов M в это связывание в обоих случаях. Однако присутствие лигандов в кластерных комплексах M_nL_m эффективно разобщает атомы металла и модифицирует связывающие свойства d -полосы. Тем не менее физические свойства кластеров высокой нуклеарности оказываются весьма нетривиальными (недавно это было показано на их магнитных свойствах), что позволяет предполагать существование нового состояния — «метаметаллического».

11.3. Электронно-возбужденные состояния кластеров

Кластерные комплексы d -элементов интенсивно поглощают свет в видимой и УФ-областях спектра благодаря разнообразным по симметрии и энергии электронным переходам с занятых (обычно связывающих) молекулярных орбиталей $M-M$ на соответственные вакантные (обычно разрыхляющие) МО. Это характерные для кластеров длинноволновые переходы с участием молекулярных орбиталей $M-M$, электронная плотность которых делокализована большей частью в M_n -группах и которые имеют преимущественно d -электронный характер.

Переход кластера в электронно-возбужденное состояние (ЭВС) при облучении светом вызывает целый ряд различных последствий,

зависящих как от индивидуальности кластера, так и от параметров возбуждающего излучения. При одинаковых или близких значениях λ для разных по типу M_nL_m предпочтительны разные фотопревращения; для одного и того же M_nL_m при разных λ возможны различные фотопроцессы.

Процессами, протекающими на электронно-возбужденном кластере, являются люминесценция (электронные переходы из ЭВС), фоторедокс-процессы без значительного изменения структуры кластера, т. е. его фотоионизация (электронный перенос с участием ЭВС), фотостимулированные процессы резкого изменения структуры кластера, включая изомеризацию, отщепление лигандов, разрыв связей М—М (с уменьшением нуклеарности кластера вплоть до полной его деструкции на моноядерные фрагменты) и другие. Перечисленные фотопроцессы на том или ином кластере часто протекают совместно, и выделение лишь какой-то одной реакции может оказаться преувеличением. Тем не менее облучение светом ведет к избирательному поведению кластера из-за возникновения строго определенных ЭВС. При фотовозбуждении можно целенаправленно изменять электроноядерную структуру кластера и, по-видимому, регулировать механизм реакции, в которую он вступает.

Переход кластеров в электронно-возбужденное состояние и их фотохимическое поведение в теории ССП МО ЛКАО описывают на основе характеристик, отвечающих связям М—М в M_n -группе делокализованных молекулярных орбиталей. Изменения в электронной структуре кластера описываются в прямой зависимости от характеристик тех (заселенных «связывающих» и вакантных «разрыхляющих») МО, между которыми происходят электронные переходы. При этом чаще всего используют результаты однодетерминантного варианта (без учета конфигурационного взаимодействия), к тому же в приближении замороженных орбиталей. Но даже при таких грубых допущениях описание фотопревращений кластеров неплохо согласуется с экспериментальными данными.

В формализме МО ЛКАО каждая валентная МО (заселенная или вакантная) имеет строго определенный характер относительно тех или иных двух- или многоцентровых взаимодействий в комплексе (это определяется вариационными коэффициентами в МО). Поэтому при вызванном фотовозбуждением изменении электронной заселенности МО (как правило, при уменьшении для связывающих МО и при увеличении для разрыхляющих МО) разупрочня-

ются строго определенные двух- или многоцентровые взаимодействия ($M-M$ или $M-L$) в кластере, прежде всего, между теми атомами, базисные функции которых вносят наибольший вклад в МО, занятые в электронном переходе. При этом переходы между связывающими и разрыхляющими МО $M-M$ ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\delta \rightarrow \delta^*$) являются дипольно-разрешенными.

Существенные различия в электронной структуре кластеров с лигандами слабого и сильного поля определяют во многом разное фотохимическое поведение этих двух типов кластеров.

Для кластеров с лигандами слабого поля, в которых связи $M-M$ имеют повышенную (иногда очень высокую) кратность, молекулярные орбитали $M-M$ (их много) составлены в основном из $(n-1)d$ -АО M и содержат малый вклад лигандных орбиталей, характерна люминесценция. Люминесценция является доминирующим способом релаксации возбужденного кластера в тех случаях, когда (по сравнению с основным состоянием) в ЭВС кластера практически не уменьшены прочности связей $M-M$ и $M-L$, а также мало изменены его электрон-донорно-акцепторные свойства. В кластере с лигандами слабого поля имеется большое число валентных электронов в σ -, π - и иногда даже δ -связях $M-M$ (на связывающих МО) и большое число соответственных вакантных МО $M-M$. Поэтому, во-первых, возбуждение такого кластера светом сопряжено с заселением электронами при переходе в ЭВС, главным образом, разрыхляющих МО $M-M$ (следовательно, электронные переходы затрагивают только M_n -ядро кластера, без заметного участия лигандной короны); во-вторых, небольшое число возбуждающихся электронов, малое число заселяющихся при возбуждении разрыхляющих МО $M-M$ относительно числа остающихся заселенными связывающих МО $M-M$ не приводят к значительному уменьшению прочности связей в M_n -ядре кластера и стабильности кластера M_nL_m в целом.

Обращает на себя внимание большое время жизни таких кластеров в электронно-возбужденных состояниях (например, 200 мкс для $Mo_6Cl_{14}^{2-}$). Здесь возможно следующее объяснение. При возбуждении валентных электронов на разрыхляющие МО $M-M$, делокализованные по нескольким M -центрам, происходит стабилизация основных уровней сразу нескольких атомов M в M_n -группе (тех атомов M в M_n -группе, валентные орбитали которых составляют заселяющиеся при возбуждении разрыхляющие МО $M-M$). При

снятии возбуждения возвращение остовных уровней сразу нескольких атомов M в прежние энергетические состояния требует, по видимому, значительного времени.

При возбуждении кластеров с лигандами сильного поля, в которых связи $M-M$ обычно одинарные (двухэлектронные, σ -типа), молекулярных орбиталей $M-M$ меньше, и они содержат уже значительный вклад лигандных орбиталей, электронные переходы резко увеличивают электронную заселенность разрыхляющих МО, отвечающих (иногда полностью) за те или иные связи $M-M$. Вследствие этого в ЭВС часто происходит разрыв соответствующих связей $M-M$. Поэтому для кластеров с лигандами сильного поля люминесценция мало характерна, хотя и возможна. Действительно, при большом числе атомов M в M_n -группе кластера уменьшается относительная доля электронов на разрыхляющих МО $M-M$ в ЭВС, возбужденное состояние кластера «стабилизируется» по отношению к разрыву связей $M-M$, и имеет место люминесценция.

Но чаще, конечно, в таких кластерах при фотовозбуждении происходит разрыв связей $M-M$ и (или) $M-L$. Это определяется атомным составом заселяющихся в ЭВС разрыхляющих МО — являются они орбиталями преимущественно $M-M$ - или $M-L$ -типа или вообще имеют иные характеристики. В соответствии с этим происходят предпочтительное ослабление связей $M-M$ или $M-L$ либо другие преобразования электроноядерной структуры кластера. При этом отсутствуют простые корреляции, связывающие тип фотопроцесса и энергию возбуждающего излучения.

Гомолитический разрыв связей $M-M$ при фотовозбуждении в видимой и ультрафиолетовой областях — общее свойство карбонильных и близких к ним кластеров переходных металлов; гомолиз связей $M-M$ наиболее свойствен двухъядерным кластерам этого типа.

Таким образом, кластеры с лигандами слабого и сильного поля при фотохимическом возбуждении ведут себя по-разному. Для первых (σ - и π -электроны в связях $M-M$, большое число заселенных связывающих МО $M-M$, близость к ним по энергии вакантных разрыхляющих МО $M-M$ с малым вкладом лигандных орбиталей) характерны сохранность структуры при переходе в ЭВС, люминесценция, устойчивость ЭВС к разрушению связей $M-M$ и $M-L$. Кластеры тяжелых d -элементов с лигандами слабого поля фотохимически (в целом) устойчивы, поскольку электронное возбуждение

не разрушает полностью связи М—М. Эти кластеры устойчивы к возбуждению потому, что разрушается только часть из всех компонент кратной связи М—М или только часть из большого числа одинарных связей М—М. Тем самым сохраняется кластерная структура.

Для кластеров с лигандами сильного поля (π -электроны в основном в связях М—L, существенный вклад лигандных орбиталей в близкие по энергии граничные МО, ответственные за связи М—М), напротив, более характерны фотостимулированные процессы как в M_n -ядре кластера, так и в его лигандной короне, часто сопровождающиеся разрушением связей М—М и (или) М—L. Такая «разветвленная» фотохимическая реакционная способность не свойственна кластерам с лигандами слабого поля. Кластеры d -элементов с лигандами сильного поля фотохимически (в целом) неустойчивы, поскольку при электронном возбуждении связи М—М очень сильно ослабевают или полностью разрушаются. Эти кластеры неустойчивы к возбуждению и претерпевают значительную реорганизацию молекулярной структуры, вплоть до разложения на моноядерные фрагменты.

При наличии асимметрии в распределении валентной электронной плотности в M_n -ядре кластера (наиболее часто это происходит при замене в M_n одного или нескольких атомов М на атомы М' другого переходного металла) возбуждение сопровождается ослаблением или разрушением строго определенных связей М—М и (или) М—L, что определяется базисным составом тех разрыхляющих МО, на которые происходят электронные переходы в ЭВС.

11.4. Реакционная способность кластеров

В кластерной химии на первый план выдвигаются исследования реакционной способности кластеров и тех подчас уникальных их свойств, которые во многом (и радикально) изменяют традиционные представления теории реакционной способности координационных соединений.

Большинство известных реакций кластерных комплексов можно разделить на две общие категории: реакции кластеров в основных состояниях и реакции кластеров в электронно-возбужденных состояниях.

К первой относятся многочисленные реакции замещения лигандов (с сохранением или изменением типа лигандов), реакции

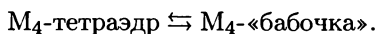
замещения атомов металла при сохранении нуклеарности кластера, конформационные превращения с изменением структуры лигандной короны и одновременным сохранением структуры M_n -группы, реакции реорганизации M_n -группы, реакции протонирования лигандов, окислительно-восстановительные реакции без изменения структуры кластера M_nL_m — реакции электронного переноса, редокс-реакции с изменением структуры кластера M_nL_m (изменением его нуклеарности), вплоть до полного его разрушения на моноядерные комплексы, разрыв связей $M-M$ в M_n -группе, наконец, каталитические реакции, природа которых существенно зависит от того, какие лиганды (сильного или слабого поля) координированы с M_n -группой.

Среди разнообразных реакций реорганизации кластеров наиболее распространены:

1) замещение одного или нескольких атомов одного переходного металла таким же числом атомов другого металла при сохранении нуклеарности кластера; эти процессы легко интерпретируются исходя из изолобальности моноядерных фрагментов ML_k и $M'L'_k$;

2) реакции увеличения числа вершин в M_n -полиэдре; здесь выделяются реакции перехода *нидо*-полиэдров в соответственные *клого*-полиэдры (например, тетрагонально-пирамидальных M_5 в октаэдрические M_6) и реакции присоединения атома M (в составе фрагмента ML_k) к треугольной M_3 -грани исходного *клого*-полиэдра;

3) раскрытие одной из связей $M-M$ в M_n -группе или обратная реакция; этот тип превращений изучен на примере обратимого перехода



Редокс-реакции — общая и характерная черта кластеров. Окислительно-восстановительные превращения кластеров близки (по своим последствиям) к их электронному возбуждению, хотя полной аналогии с фотовозбуждением у редокс-реакции, безусловно, нет, поскольку в редокс-реакциях происходит изменение суммарного числа электронов в кластере, а не перераспределение электронов, как при фотовозбуждении. К тому же редокс-реакции протекают, главным образом, с участием валентных электронов на граничных молекулярных орбиталях (ВЗМО и НСМО), тогда как в фотовозбуждение вовлекаются не только граничные МО, но, как правило, и некоторые дополнительные МО. Однако, как и при фотовозбуж-

дении, в редокс-реакциях кластеров происходит уменьшение числа электронов на связывающих МО (окисление) или увеличение числа электронов на разрыхляющих МО (восстановление). Верхние по энергии занятые МО и нижние по энергии вакантные МО являются «металлическими» по характеру, поэтому изменение их электронной заселенности в редокс-реакциях непременно изменяет электронную конфигурацию атомов М. Как и при фотовозбуждении, редокс-превращения кластеров сопровождаются различными эффектами в зависимости от индивидуальных характеристик атомов М кластера и от природы лигандов (лиганды слабого и сильного поля). Здесь так же, как и при переходе кластера в ЭВС, возможны изменение стереохимии кластера при сохранении числа атомов М в M_n -группе, отщепление одного или нескольких атомов М от M_n -группы или присоединение к ней, т. е. изменение нуклеарности кластерного остова (часто — окислительная деградация), полный разрыв связей М—М и распад кластера на моноядерные фрагменты, отщепление лигандов и т. д.

Кластерные комплексы часто вступают в обратимые одно- и многоэлектронные редокс-процессы без существенного изменения структуры M_nL_m . Такие реакции электронного переноса часто бывают многостадийными, образуя окислительно-восстановительные серии $M_nL_m^{q\pm}$ с разными электростатическими зарядами кластеров. Механизмы таких редокс-превращений различны. В одних случаях изменяется в основном электронная структура связей М—М в M_n -группе, в других — параметры терминальных и, главным образом, мостиковых связей М—L. Происходящий при восстановлении кластера переход ковалентных связей М—L в донорно-акцепторные упрочняет электронные взаимодействия между атомами М, причем не только из-за увеличения кратности связей М—М (за счет вовлечения в эти связи электронов, «освобождающихся» из связей М—L), но и потому, что накачка электронов мостиковых лигандов на атомы М увеличивает протяженность и перекрывание валентных орбиталей атомов М. Обратный переход при окислении кластера, т. е. при возрастании формальной валентности атомов М, приводит, естественно, к противоположным эффектам.

Наличие в электронной структуре кластера целой системы делокализованных и близких по энергии МО М—М обеспечивает высокую электронную емкость кластера, широкий спектр донорных и акцепторных свойств, множественность стабильных состояний

окисления металла. Делокализация валентных электронов по МО $M-M$ приводит к своеобразному обобществлению ядерного остова M_n . Поэтому изменяющийся электростатический заряд при электронном переносе в редокс-реакциях многоядерной системы распределяется достаточно равномерно между ядрами, и вызванные электронным переносом изменения ядерной конфигурации могут быть весьма небольшими, особенно при высоком значении n для M_n -группы. Это обстоятельство и многоэлектронный характер редокс-превращений некоторых кластеров тяжелых d -элементов являются главными факторами, отвечающими за способность таких кластерных комплексов быть эффективными катализаторами тех окислительно-восстановительных реакций, которые требуют для своего протекания одновременного переноса нескольких электронов в каталитическом акте; примером может служить окислительно-восстановительное расщепление малых молекул с кратными связями (см. разд. 11.5). Далее, часто кластеры обладают умеренными значениями окислительно-восстановительных потенциалов. По видимому, это позволяет им быть составной частью многоядерных ферментов — природные объекты не могут включать в себя компоненты с высокими значениями редокс-потенциалов (т.е. сильные окислители или восстановители) во избежание окислительного или восстановительного разложения водной среды под их воздействием.

В случае кластеров с внутривалентными атомами реакции на M_n -группах можно рассматривать в простой качественной форме с учетом изменения эффектов внутреннего экранирования и соответствующего изменения полной энергии кластера M_nL_m и энергий связей $M-M$ в M_n -группе, а также принимая во внимание, что в гетерометаллических кластерах с разными атомами (M и M') внутривалентный атом увеличивает неравномерность в распределении валентной электронной плотности на атомах M и M' и тем самым усиливает различия в поведении этих атомов в реакциях реорганизации кластера. Известные примеры реакций замещения и (или) изменения нуклеарности кластеров, включающих в себя внутривалентные атомы, можно объяснить исходя из изменений в делокализации валентных электронов в связях $M-M$ в M_n -группе, экранировании валентными электронами остовных уровней атомов M , энергии этих уровней и суммарной энергии связей $M-M$ в M_n -группе. Здесь действует про-

стое правило: отщепление, замещение или присоединение атома М к M_n -группе происходит в направлении увеличения различий в энергиях валентных $(n - 1)d$ -орбиталей атомов М в M_n -группе, т.е. в направлении возрастания неравномерности распределения валентной электронной плотности на разных атомах М в M_n -группе, что обеспечивает дополнительную стабилизацию остовов атомов М.

Реакции кластеров в электронно-возбужденных состояниях изучены меньше и в настоящее время охватывают, главным образом, редокс-реакции. Тем не менее ясно, что и к реакциям кластеров в ЭВС должны относиться реакции замещения L и (или) M, разрыв связей М—М в M_n -группе, реорганизация металлокластера M_n , фотостимулированные реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, каталитические реакции.

Редокс-реакции кластеров в ЭВС отличает тот главный фактор, что кластеры, как и моноядерные комплексы переходных металлов, изменяют (усиливают) свои окислительные и восстановительные свойства при электронном возбуждении. Суть этих изменений состоит в том, что кластер в ЭВС обладает большей термодинамической способностью и к окислению, и к восстановлению, чем в основном состоянии.

Этим кратким перечнем, безусловно, не исчерпываются реакции кластерных комплексов переходных металлов в основных и электронно-возбужденных состояниях, тем более что многие реальные реакции кластерных комплексов включают в себя несколько одновременно протекающих превращений.

11.5. Активация молекул при координации с M_n -группами кластеров

Особенности энергетического и пространственного распределения валентной электронной плотности в кластерных комплексах тяжелых переходных металлов определяют их высокую способность активировать координирующиеся молекулы. Наиболее важные факторы этого «кластерного эффекта» таковы:

1) совокупность большого числа валентных d -электронов атомов М во взаимодействиях М—М в M_n -группе, области связывания в M_n -группе, низкая формальная валентность атомов М;

2) весьма значительная электронодонорная и электроноакцепторная способность граничных (верхних занятых и нижних свободных) молекулярных орбиталей кластера M_nL_m , основной вклад в которые вносят валентные d -орбитали атомов M и которые отвечают взаимодействиям $M-M$ в кластере;

3) многоорбитальный, многоэлектронный, многоцентровый характер связей между атомами M кластера M_nL_m и координированной молекулой, присущий этим σ - и π -взаимодействиям синергический эффект двусторонних переносов валентного электронного заряда;

4) многообразие структурных характеристик кластеров, что способствует оптимальной координации активируемой молекулы;

5) особая роль d -орбиталей атомов M как канала для переноса электронов в заданную (необходимую для заполнения) область пространства при электронных взаимодействиях кластера с координируемой молекулой;

6) снятие запрета по симметрии («разрешение») для протекания впоследствии какой-либо реакции с участием координированной и активированной молекул, создание наиболее благоприятных условий для такой реакции согласно правилам сохранения орбитальной симметрии.

Результаты количественных оценок активации координированных молекул всегда подтверждают, во-первых, значительно большую активацию кластерными комплексами в сравнении с аналогичными моноядерными (кластерный эффект), во-вторых, предпочтительность таких орбитальных переносов зарядов, которые отвечают накачке электронной плотности на разрыхляющие МО координированной молекулы с металлокластера M_n . Далее, активация мало зависит от индивидуальности переходного металла, усиливается (ослабевает) при включении в кластер M_nL_m лигандов с меньшими (большими), чем у координированной молекулы, π -акцепторными свойствами. Наибольшее влияние на активацию оказывают способы координации молекулы на M_n -группе — μ_2 -, μ_3 -, μ_4 -мостиковые (в возрастающей последовательности) и более сложные, когда двухатомная молекула (или двухатомный фрагмент многоатомной системы) координируется металлокластером M_n таким образом, что связанными с несколькими кластерными атомами M оказываются не только оба составляющих ее атома, но и зарядовая плотность связи в координированной молекуле. Так, одна из самых эффек-

тивных активаций наблюдается в случае молекулы СО, координированной «плашмя» треугольным Nb₃-кластером (параллельно его плоскости) и претерпевшей при этом столь сильную дестабилизацию, что можно говорить о разрушении СО на два слабо связанных друг с другом атома. Для этой аномально высокой активации приближение граничных орбиталей недостаточно: необходимо учитывать уменьшение заселенности не только занятой 5σ²-МО, но и занятой 1π⁴-МО СО-группы.

Для активации координирующихся молекул наиболее перспективны стереохимически открытые кластеры, характеризующиеся отсутствием одного или нескольких атомов М в «идеальном» M_n-полиэдре или его сильным пространственным искажением, а также отсутствием одного или нескольких лигандов в координационной сфере того или иного кластерного атома М или сильным пространственным искажением этой координационной сферы. Для стереохимически открытых кластеров особенно значительна анизотропия L_A распределения валентного электронного заряда в пространстве того или иного атома М (анизотропия атома в молекулярной системе есть мера несферического искажения распределения электронной плотности в атомном пространстве):

$$L_A = \sum_{\lambda \in A} \sum_{\lambda' \in A} P_{\lambda\lambda'}^2 - \sum_l \left(\sum_{\lambda=l^2+1}^{\lambda=(l+1)^2} P_{\lambda\lambda} \right) \frac{1}{2l+1},$$

где l — орбитальное квантовое число валентной орбитали атома А; $P_{\lambda\lambda} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^2$ — орбитальная плотность на атоме А ($P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{\text{occ}} C_{i\lambda} C_{i\sigma}$ — элементы матрицы плотности); $\sum_{\lambda \in A} P_{\lambda\lambda}$ — сумма всех орбитальных плотностей на атоме А.

К тому же для электронной структуры стереохимически открытых кластеров характерна значительно меньшая энергетическая разность между ВЗМО и НСМО, чем для закрытых форм.

Все это и определяет повышенную способность стереохимически открытых кластеров к многоцентровому, многоорбитальному, многоэлектронному взаимодействию с координированной молекулой-субстратом и тем самым — их способность катализировать многоэлектронные окислительно-восстановительные реакции.

11.6. Кластерный катализ

Активация координированной кластером молекулы непосредственно ведет к кластерному катализу. Каталитическая способность кластерных комплексов переходных металлов особенно ярко проявляется в случае окислительно-восстановительных реакций и, прежде всего, в отношении протекающих с переносом электронов реакций редокс-расщепления малых молекул с особо прочными высокочастотными связями (N_2 , CO, NO, N_3^- , RCN, RN_2^- , $RC\equiv CR$ и др.). Активация этих кратных связей (например, при их двух- или многоэлектронном восстановлении) происходит в зависимости от индивидуальности кластерных комплексов (числа, формальной валентности и природы атомов М в M_n -группе, типа лигандов), их геометрического и электронного строения, от типа координации молекулы с M_n -группой и иных факторов.

Электронные эффекты активации малых молекул кластерными комплексами переходных металлов и вытекающие из них очевидные благоприятные комбинации К—S (К — сильный или слабый донор; S — сильный или слабый акцептор) определяют несколько модификаций кластерного редокс-катализа. Для характеристики донорных свойств кластеров нужны такие параметры, как число электронов на делокализованных МО М—М в M_n -группе, электронные энергии этих МО. К сильным донорам относятся кластеры с большим числом валентных $(n - 1)d$ -электронов атомов М в связях М—М, с кратными связями М—М в M_n -группе, а к слабым — кластеры с малым числом валентных $(n - 1)d$ -электронов атомов М в связях М—М, имеющих пониженную кратность.

Первая модификация — активация малых молекул с сильными π -акцепторными свойствами, низкими энергиями НСМО, например, молекул CO. Для их активации достаточно даже небольших донорных способностей многих кластеров (активация таких молекул мало зависит от донорных свойств кластеров). Ко второй модификации целесообразно отнести активацию малых молекул со слабыми π -акцепторными свойствами, несколько более высокими, чем в первом случае, энергиями НСМО, например, молекул N_2 , N_3^- , CN^- . Для их активации необходимы кластеры с очень сильными донорными свойствами, особо низкой формальной валентностью атомов М, большим числом $(n - 1)d$ -электронов в связях М—М, имеющих высокую кратность, повышенными энергиями МО М—М. Активация молекулы с малой электроноакцепторной спо-

способностью слабым донорным кластером, естественно, неосуществима, но становится возможной при усилении его донорных свойств за счет предварительного образования комплекса с сильным донором электронов — внешним восстановителем; это третья модификация.

В таких модификациях кластерного катализа редокс-реакций малых молекул активирующий реакцию кластер выступает в роли перераспределителя или переносчика электронов в процессах окислительного, гомолитического или гетеролитического присоединения.

Весьма важным свойством кластерных комплексов, основанным на наличии у них нескольких координирующих М-центров (в M_n -группе), является их способность к одновременной координации и активации и молекулы-субстрата, и молекулы-реагента с последующим взаимодействием между ними в «координационной сфере» кластерного комплекса.

Роль кластера-активатора как донора электронов связана с одним важным обстоятельством, а именно: уменьшение электронной заселенности валентных МО связей М—М кластера стабилизирует остовные орбитали атомов М и этим повышает устойчивость M_n -группы кластера и обеспечивает его сохранность в реакционной системе как истинного катализатора.

Кластеры в электронно-возбужденном состоянии обладают еще большей способностью активировать координирующиеся молекулы. Кластер в ЭВС обладает усиленными электронодонорными (за счет появления электронов на молекулярных орбиталях с повышенными энергиями) и электроноакцепторными (за счет появления вакансий на МО с пониженными энергиями) свойствами; все это способствует усилению соответственных электронных переносов в комплексе KS, необходимых для дестабилизации координированной с M_n -группой молекулы S. В роли эффективных фотокатализаторов чаще всего выступают кластеры с лигандами слабого поля, для которых стабильность ЭВС намного больше в сравнении со стабильностью ЭВС кластеров с лигандами сильного поля. Кластерам свойственны, как правило, большие времена жизни в ЭВС и многофотонность возбуждения, что опять-таки существенно отличает кластеры от моноядерных комплексов.

Уместно отметить чрезвычайно высокую активирующую способность и каталитическое действие многоядерных кластерных

ферментов, участвующих в ключевых биохимических реакциях фиксации молекулярного азота, фоторазложении воды, окислительном фосфорилировании, фотосинтезе и многих других, в основном в окислительно-восстановительных процессах.

В активных центрах многоядерных металлоферментов имеют место взаимодействия между атомами М с существенной делокализацией электронов при непосредственном перекрывании валентных орбиталей атомов М и (или) с участием мостиковых лигандов. Главное — многоядерный комплекс в активном центре фермента снимает ограничения на многоэлектронные переносы в системе фермент — субстрат, совершенно исключенные, казалось бы, по энергетическим и релаксационным причинам. Единственно возможным вариантом многоэлектронного механизма оказывается превращение в координационной сфере многоядерного комплекса, причем определяющий фактор такого превращения — вибронная и ориентационная подстройка ядерного каркаса кластера к новой электронной конфигурации. Такой многоэлектронный перенос не должен сопровождаться резким изменением заряда в какой-либо части молекулярной системы, изменением суммарного электронного спина, орбитальной симметрии. Повышению эффективности переноса электронов способствуют многоорбитальное перекрывание в донорно-акцепторных взаимодействиях и распределение «избыточного» заряда по кластеру (именно из-за его многоядерности), что предотвращает перемещения ядер и приводит к высоким значениям фактора синхронизации ядер в элементарном акте.

Объединение атомов М в активных центрах ферментов в многоядерные ансамбли («обобществление» ядерного каркаса), сопровождающееся взаимодействием валентных орбиталей атомов М, приводит к образованию густой (в энергетическом аспекте) сети делокализованных МО с незначительно различающимися энергиями, обеспечивает высокую электронную емкость и оптимальные электронодонорно-акцепторные свойства многоядерного ансамбля. В такой многоядерной системе изменение заряда при электронном переносе более или менее равномерно распределяется между несколькими ядрами, и в целом смещения ядер (изменение ядерной конфигурации) могут быть минимальными. Именно поэтому одна из основных функций кластерных ферментов состоит в переносе электронов.

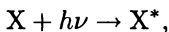
ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ. ЭНДОЭРГОНИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

12.1. Промотирование реакций

В инициированных светом (фотостимулированных) химических процессах используется энергия фотона, или, другими словами, участвует электронно-возбужденное состояние молекул и комплексов. Это промотирует реакции, которые кинетически или термодинамически недоступны для соответствующего основного состояния. Увеличенная внутренняя энергия возбужденного состояния позволяет ему (в том случае если оно достаточно долгоживущее) участвовать в различных, чаще всего окислительно-восстановительных, межмолекулярных реакциях. В отсутствие ЭВС (для основных состояний) такие реакции термодинамически запрещены, поскольку для них изменение свободной энергии намного больше нуля. Но термодинамически запрещенная (эндоэргоническая) реакция



может быть переведена в термодинамически разрешенную (экзоэргоническую) реакцию под действием света, когда исходный компонент X переходит в электронно-возбужденное состояние

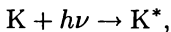


а затем экзоэргонически превращается в продукт реакции Y :

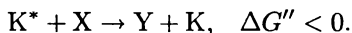


Трансформация эндоэргонической реакции с участием X в экзоэргоническую с участием X^* означает, что термодинамически запрещенные эндоэргонические реакции ($X \rightarrow Y$) вполне могут быть осуществлены фотохимически через предварительное образование ЭВС X^* .

Другой путь осуществления эндоэргонической реакции предполагает участие фотосенсибилизатора K , который под действием света переходит в ЭВС



а затем экзоэргонически взаимодействует с исходным компонентом X с образованием продукта реакции Y и релаксацией K:



Эндоэргонические фотохимические реакции реализуются, главным образом, в виде двух принципиально разных процессов: без электронного переноса и с переносом электронов. К процессам первого типа относится, прежде всего, фотоизомеризация — конверсия молекулы в более высокоэнергетический, метастабильный изомер. К процессам второго типа относятся, в первую очередь, фоторедокс-реакции. Эти реакции особенно интересны не только потому, что окислительно-восстановительные превращения с участием возбужденных состояний обеспечивают возможность детального исследования явлений электронного переноса, но и потому еще, что они составляют основу для изучения биологически важных каталитических фотореакций малых молекул и органических субстратов.

Известно несколько разновидностей эндоэргонических фоторедокс-реакций: фотоионизация, фоторасщепление, фотоиндуцированное окислительное присоединение или восстановительное элиминирование. Есть и другие разновидности реакций долгоживущих электронно-возбужденных состояний. Для механизма всех этих фоторедокс-реакций свойственны различные по характеру электронные переходы: перенос заряда от атомов M в комплексе на лиганды (MLCT), обратный перенос от лигандов на атомы металла (LMCT); иногда возможен перенос заряда к молекулам (ионам) растворителя (CTTS). Это объясняет, почему фоторедокс-реакции имеют в английской литературе название (это полезно знать для чтения иностранных публикаций) light induced electron transfer reactions, или excited state electron transfer reactions [139].

В общем комплексы и молекулы в ЭВС достаточно легко вступают в эти фоторедокс-реакции. Фотоиндуцированные эндоэргонические редокс-реакции протекают потому, что электронно-возбужденный комплекс обладает гораздо большими и окислительными, и восстановительными свойствами, чем тот же комплекс в невозбужденном состоянии. Иными словами, комплекс в ЭВС характеризуется и более сильными электроноакцепторными свойствами (за счет появления вакансии на MO, с которой происходит электронный переход и которая обладает достаточно низкой энергией),

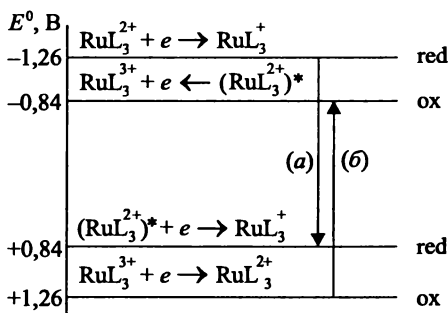
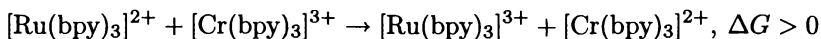


Рис. 17. Редокс-потенциалы $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ в основном и возбужденном состояниях.

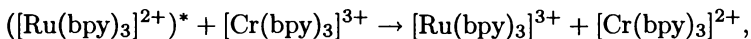
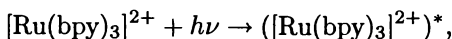
Усиление окислительных (a) и восстановительных (b) свойств $(\text{RuL}_3^{2+})^*/\text{RuL}_3^{2+}$.

и более сильными электронодонорными свойствами (за счет электрона, появившегося в результате перехода на МО с весьма повышенной энергией).

На рис. 17 приведен пример одного из немногих прецизионных измерений: редокс-потенциалы бипиридилных комплексов двухвалентного рутения $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ в основном и электронно-возбужденном состояниях. Из этих данных видно, почему термодинамически запрещенные эндоэргонические редокс-реакции, которые никоим образом не могут быть реализованы в темновом варианте, протекают фотохимически. Так, эндоэргоническая редокс-реакция взаимодействия бипиридилных комплексов двухвалентного рутения и трехвалентного хрома (реакция электронного переноса)



без облучения не протекает, но реализуется на свету благодаря переходу комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ в ЭВС (рис. 18):



$$\Delta G' < 0.$$

Фотохимические эндоэргонические реакции приводят к образованию систем с большей свободной энергией (в данном примере

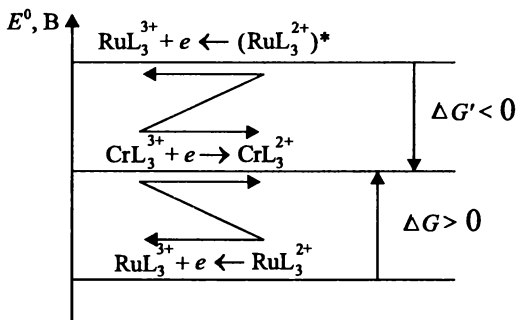


Рис. 18. Схема, иллюстрирующая «открытие» редокс-реакции электронного переноса при фото-возбуждении рутениевого комплекса.

система $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+} + [\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{2+}$ имеет большую свободную энергию, чем исходная система $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$, на величину ΔG (рис. 19), т. е. происходит накопление энергии).

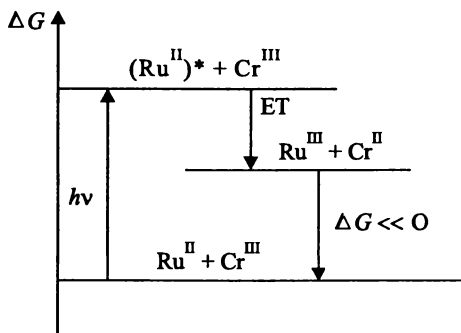


Рис. 19. Энергетическая схема фотохимической эндоэргонической реакции между Ru^{II} и Cr^{III} .

ET — процесс электронного переноса.

Для обсуждаемых реакций (а они могут быть сложными, многостадийными) типично и даже обязательно, что изменение свободной энергии ΔG_1 на этапах ее увеличения всегда больше (по абсолютному значению) изменения свободной энергии ΔG_2 на этапах ее уменьшения: $|\Delta G_1| \gg |\Delta G_2|$, и в целом для этих реакций $\Delta G \gg 0$. Именно поэтому они эндоэргонические, именно поэтому их протекание сопровождается запасанием энергии; к тому же световая энергия превращается в химическую, т. е. имеет место конверсия (преобразование) энергии.

Итак, фотоиндуцированные (с участием ЭВС комплексов) эндоэргонические реакции электронного переноса обеспечивают преобразование световой энергии и одновременно запасание ее в химической форме.

12.2. Фотокаталитические редокс-реакции

Главными в теоретической химии являются те проблемы (и принципиальные пути их решения), которые, с одной стороны, соотносятся с особо важными природными явлениями и соответствующими задачами нашей цивилизации, а, с другой стороны, требуют в силу своей многоплановости привлечения сразу нескольких, иногда весьма многих концептуальных представлений различных химических дисциплин; эти представления используются одновременно и согласованно в качестве базиса для решения сформулированной проблемы. Применительно к таким проблемам недавно было использовано выражение «чаша Грааля», в химии означающее актуальную и запредельную цель усиленного и обширного поиска, «рыцарский предмет поиска, который может быть достигнут только теми, кто строг и чист в мыслях, словах и делах».

Такой «чашей Грааля» в современной химии является искусственный фотосинтез — фотокаталитическое разложение воды на водород и кислород [140]. Искусственный фотосинтез — один из путей преобразования солнечной энергии и рационального ее использования. Солнечная энергия обладает важнейшим достоинством — экологической чистотой, а именно: возможностью осуществления энергетических циклов без выброса вредных веществ в окружающее пространство и без *дополнительного* (это следует подчеркнуть особо) нагревания планеты.

Среди возможных способов преобразования солнечной энергии одним из самых прямых, многообещающих и эффективных является преобразование ее в энергию химических топлив. Это позволяет получать энергию в наиболее концентрированном и универсальном виде — в виде высокоэффективного химического энергоносителя. Естественным термодинамическим требованием к химическим реакциям, используемым для преобразования и запасания солнечной (и любой другой световой) энергии в химической форме, является их *эндоэргоничность* ($\Delta G > 0$) в отсутствие света.

Для преобразования солнечной энергии, в принципе, пригодны любые эндоэргонические фотохимические реакции с большим зна-

чением ΔG , т. е. протекающие со значительным повышением свободной энергии, но наибольшее внимание привлекает фотокаталитическое окислительно-восстановительное разложение воды на кислород и водород. В решении этой проблемы есть чему поучиться у природы, которая разработала замечательный, очень сложный по механизму, но концептуально простой процесс конверсии и накопления солнечной энергии. В процессе фотосинтеза солнечный свет и доступные, широко распространенные «сырьевые» материалы (вода и углекислый газ) превращаются в кислород и восстановленные органические вещества, которые могут служить пищей и топливом.

Создание искусственной фотосинтетической системы — это не просто академическая проблема. Выделяющийся водород может использоваться непосредственно как топливо или как реагент для синтеза различных жидких при обычных температурах и давлениях топлив, а также для производства электроэнергии в топливных элементах. Таким образом, в качестве «чаши Грааля» выступает возобновляемый источник энергии, приводимый в действие солнечной энергией и производящий экологически чистое и запасаемое топливо.

Сопоставление термодинамики процесса разложения воды с ее фотохимическими свойствами и спектральными характеристиками солнечного излучения позволяет сформулировать ряд требований к фотокаталитическим системам разложения воды.

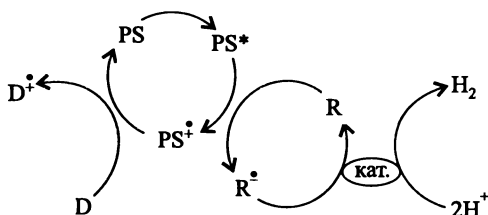
Солнечный спектр (на уровне моря) включает ближнюю ИК-область, видимую и ближнюю УФ-область с энергиями фотонов до 3,0 эВ (в спектре практически нет квантов с энергией > 398 кДж/эйншт, соответствующих длинам волн < 350 нм). В то же время наименее эндоэргонические мономолекулярные процессы разрушения молекулы H_2O с отщеплением атомов O или H требуют для своего осуществления энергии ≥ 499 кДж. Самое низкое электронно-возбужденное состояние молекулы H_2O (3B_1) имеет энергию 486 кДж. Следовательно, вода не поглощает свет в видимой и УФ-областях (тем не менее энергии фотонов в этих областях солнечного спектра вполне достаточно для эндоэргонического разложения и газообразной ($\Delta H^0 = 242$ кДж/моль), и жидкой ($\Delta H^0 = 286$ кДж/моль) воды на водород и кислород). Все это означает, что такая фотохимическая реакция возможна только в присутствии катализатора-фотосенсибилизатора. Кстати, именно поэтому большинство предлагаемых фотохимических способов

преобразования световой энергии в химическую основано на *каталитических* (фотокаталитических) процессах и системах.

Для разложения воды пригодны, естественно, лишь те фотокатализаторы, у которых окислительно-восстановительные потенциалы основного и возбужденного состояний достаточны для выделения газообразных H_2 и O_2 из жидкой воды. Эффективность обсуждаемого процесса резко увеличивается при включении в систему каких-либо «жертвенных» доноров электронов — восстановленных веществ, окисляющихся значительно легче воды (например, этилендиаминтетрауксусная кислота или триэтаноламин), а также соответствующих акцепторов электронов — окисленных веществ, восстанавливающихся значительно легче воды. Как правило, в систему включают еще и переносчик заряда (один или больше), и катализатор выделения газов (один или больше). В системах многостадийного фоторасщепления воды с полуреакциями окисления ($H_2O \rightarrow O_2$) и восстановления ($H_2O \rightarrow H_2$) возбужденное состояние фотосенсибилизатора тушится восстановительно либо окислительно с помощью донора или акцептора электронов.

В полуреакции выделения водорода возможна такая объединенная последовательность стадий. Ключевая фотохимически индуцированная стадия представляет собой окисление электронно-возбужденного фотосенсибилизатора (PS^*), которая реализуется при переходе электрона на молекулу реагента R , действующего как переносчик электрона к протону в присутствии катализатора. При переходе электрона от ЭВС фотосенсибилизатора PS^* к акцептору R электронно-возбужденный PS^* проявляет донорные свойства (при этом окисляется) за счет электрона на возбужденной, с повышенной энергией, молекулярной орбитали. Однократно окисленный фотосенсибилизатор ($PS^{\dot{+}}$) затем возвращается в исходную форму (состояние) PS при взаимодействии с донором D , который расходуется в ходе одной или нескольких стадий необратимого электронного донирования. Радикал-анион $R^{\dot{-}}$, образовавшийся при окислении фотосенсибилизатора, передает свой избыточный электрон, обычно в присутствии катализатора, молекуле воды или катиону гидроксония, производя таким образом выделение газообразного водорода:

Катализатор функционирует, во-первых, как аккумулятор электронов (обеспечивая тем самым необходимый электрохимический



потенциал и достаточное число электронов для восстановления воды) и, во-вторых, как активный центр выделения газа.

Для эффективного выделения водорода необходимо выполнение ряда условий:

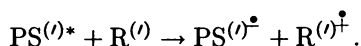
1) окислительный переход должен происходить быстрее, чем излучательная или безизлучательная релаксация электронно-возбужденного фотосенсибилизатора;

2) каждый вспомогательный переносчик зарядов должен быть устойчивым и в окисленном, и в восстановленном состоянии, чтобы циклы могли многократно повторяться;

3) катализатор для стадии выделения водорода должен быть эффективным для хемосорбции восстановленного переносчика зарядов;

4) все компоненты системы должны быть химически и оптически совместимы, недороги и легко доступны.

Аналогично выделение кислорода может быть индуцировано облучением с участием фотосенсибилизаторов, проявляющих окислительные (электроноакцепторные) свойства за счет вакантной МО с пониженной энергией:

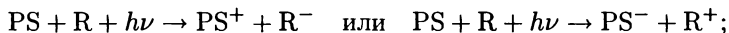


Обычно достигаемая эффективность выделения кислорода намного меньше, чем водорода, главным образом, из-за трудности аккумуляции четырех необходимых окислительных эквивалентов.

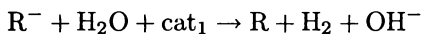
Итак, принципиальная схема каталитического фоторазложения воды (как и других фоторедокс-реакций) состоит из двух частей:

1) индуцированная светом генерация сильных окислителей и восстановителей, способных к окислительно-восстановительному

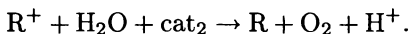
разложению воды:



2) каталитическое редокс-разложение воды с использованием фотогенерированных частиц и пригодных катализаторов:



или

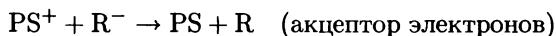


Время жизни фотогенерированных частиц должно быть большим, современные оценки приводят к значениям, исчисляемым микросекундами.

Комбинация полуреакций для разложения воды (с сопутствующим выделением водорода и кислорода) в единой системе пока еще не реализована. До сих пор не найдены действительно гомогенные системы, не содержащие расходуемых реагентов, для разложения воды. Даже для пространственно изолированного тандема окисление — восстановление, закрепленного на твердых поверхностях, число каталитических циклов остается небольшим, а квантовый выход — низким.

Не приводят к решающему улучшению и самоорганизующиеся системы, создаваемые в средах, где один или больше компонентов закреплены в фиксированных матрицах (например, в цеолитах), или самоорганизующиеся многокомпонентные микрогетерогенные системы с ковалентным супрамолекулярным ансамблем, способствующим долговременному разделению пары электрон — дырка.

Одна из главных проблем в таких реакциях — предотвращение взаимодействий



или



в которых происходит обратный (по отношению к фотогенерации) перенос электронов и которые сопровождаются большим уменьшением свободной энергии ($\Delta G \ll 0$). Такие взаимодействия должны быть предотвращены, пока не пройдет целевая окислительно-восстановительная реакция (в данном случае — редокс-разложение

воды) с участием фотогенерированных частиц. Иными словами, целевая редокс-реакция должна пройти быстрее, чем описанный обратный электронный переход.

Для преобразования и запасаания солнечной энергии наряду с разложением воды перспективны и другие эндоэргонические реакции (табл. 8).

Таблица 8. Свободные энергии и редокс-потенциалы эндоэргонических реакций

Реакция	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Число электронов	E^0 , эВ
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$	237,39	2	1,23
$2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	818,52	4	2,12
$2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 3/2 \text{O}_2$	702,96	6	1,21
$3\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2$	1332,66	12	1,15
$3/2 \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + 3/4 \text{O}_2$	339,55	3	1,17
$2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$	759,07	4	1,97

Сами эти исходные системы заметно не поглощают солнечный свет, поэтому для проведения в них фотохимических реакций требуется участие поглощающих свет катализаторов, которые должны полностью регенерироваться в ходе происходящего цикла. В качестве фотокатализаторов весьма перспективны комплексы переходных металлов, для которых возбуждение в полосах переноса заряда относится к видимой области спектра и которые способны к осуществлению многоквантовых многоэлектронных превращений.

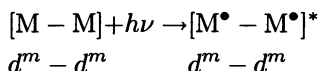
Энергия, накапливаемая фотокатализатором при поглощении кванта света, равна, разумеется, разности энергий его возбужденного и основного состояний. Но энергия, доступная для последующего превращения, обычно меньше поглощенного кванта света вследствие быстрого самопроизвольного перехода молекул фотокатализатора в более низкое по энергии и относительно долгоживущее (и поэтому успевающее участвовать в последующих химических превращениях) возбужденное состояние. Большое время жизни таких метастабильных возбужденных состояний часто связано с отличием их спиновой мультиплетности от мультиплетности основного состояния.

Трудности, лежащие на пути осуществления эффективного фотохимического преобразования и запасаания солнечной энергии, без-

условно, еще очень велики. Их преодоление — классическая задача теоретической химии со всем ее арсеналом, из которого здесь, прежде всего, необходимы учения об электроноядерных и орбитальных взаимодействиях, термодинамической стабильности, кинетике и механизмах элементарных стадий и многие другие теоретические представления, даже самые неожиданные, как, например, топология промежуточных комплексов, релаксационные эффекты для атомных остоновых уровней при валентно-орбитальных взаимодействиях.

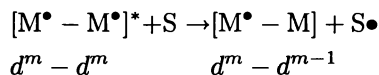
12.3. Механизмы превращений многоэлектронных возбужденных состояний

Проблема фотостимулированных реакций осложняется тем, что одноэлектронные переходы далеко не всегда составляют сущность протекающих процессов. Наиболее важные реакции (например, активация координированных малых молекул с кратными связями) часто являются многоэлектронными. В химии многоэлектронных возбужденных состояний механизмы окислительно-восстановительных превращений рассматриваются на основе представлений, выходящих за рамки одноэлектронных переходов [141]. Хорошо изученными являются двухъядерные комплексы тяжелых ($4d$, $5d$) переходных металлов, включающие в себя два непосредственно связанных друг с другом атома M . Такой комплекс с координационно ненасыщенной M_2 -группой проявляет фотоиндуцированную редокс-функцию в активации координированного субстрата. В одноэлектронном механизме возбужденное состояние

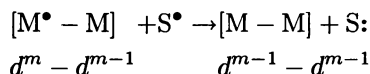


представляет собой структуру с двумя электронами в триплетной конфигурации, где каждый электрон локализован на своем атоме M в пределах связанной M_2 -группы. Такое возбужденное состояние двухъядерного комплекса может быть описано как бирадикальное в пределах M_2 -группы со связью $M-M$. Наличие неспаренного электрона при координационной вакансии на каждом атоме M возбужденной M_2^* -группы обеспечивает активацию координированного субстрата при фотоиндуцированном одноэлектронном переходе

с образованием смешанно-валентного интермедиата M_2 и соответствующего промежуточного субстрат-радикала:



Последующее взаимодействие этого радикала с M_2 -интермедиатом в ходе тепловой реакции приводит в целом к двухэлектронно-окислительно-восстановительному превращению



Подчеркнем, что в рамках представлений об одноэлектронных переходах и бирадикальных электронно-возбужденных состояниях можно описывать многоэлектронные реакции с участием ЭВС в тех случаях, когда два локализованных на атомах M электрона синглетно спарены в пределах M_2 -группы комплекса.

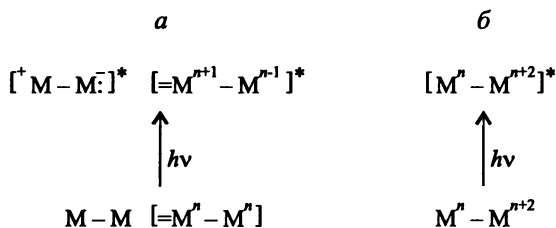
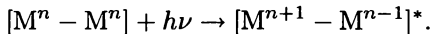


Рис. 20. Двухэлектронные разновалентные возбужденные состояния.

a — локализованные, *б* — делокализованные.

Но возможно и другое приближение для описания многоэлектронных реакций, основанное на двухэлектронных смешанно-валентных возбужденных состояниях. В случае возбужденных состояний, происходящих от слабо спаренных электронов, многоэлектронное возбужденное состояние может быть реализовано возбуждением электронного перехода, представляющего собой перенос заряда от одного атома металла к другому. Здесь электроны, первоначально локализованные каждый на одном атоме M двухъядерной M_2 -группы в основном состоянии, спариваются при поглощении фотона с образованием цвиттер-ионного состояния $M^+ - M^-$

(рис. 20, а). Возбужденное состояние возникает при заселении орбиталей, которые локализованы на индивидуальных центрах М в пределах M_2 -группы. Таким образом, двухэлектронное разновалентное цвиттер-ионное возбужденное состояние $[M^{n+1}-M^{n-1}]^*$ фотогенерируется при возбуждении симметричного основного состояния $[M^n-M^n]$ в ходе переноса заряда металл — металл:



Образуется локализованное возбужденное двухэлектронное состояние. Двухэлектронное восстановление субстрата может быть промотировано при позиции M^- , тогда как субстраты, которым свойственно двухэлектронное окисление, могут реагировать при позиции M^+ .

Альтернативно для комплексов с делокализованными (металл — металл) возбужденными состояниями, происходящими от электронов на орбиталях в сильно спаренном состоянии, двухэлектронное разновалентное возбужденное состояние может быть реализовано из соответствующего основного состояния комплекса, в котором два атома М в двухъядерной M_2 -группе различаются формальными валентностями на две единицы (см. рис. 20, б). В этом приближении при поглощении фотона возникает более высокое по энергии возбужденное состояние, способное вступать в двухэлектронные реакции на индивидуальных центрах М двухъядерной M_2 -группы.

Двухэлектронные разновалентные возбужденные состояния в пределах M_2 -группы не только обеспечивают основу для интерпретации фотохимических редокс-реакций (окислительного присоединения, восстановительного элиминирования и др.), но, несомненно, играют главную роль как ключевые интермедиаты в энергопреобразующих химических и биомиметических ансамблях.

Часть II

ТЕОРИЯ
НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Только математика дает сладость
познания абсолютной истины.

Макс фон Лауэ

Любая математизированная логическая *система*, если избегать порочного круга, должна начинаться с неопределяемых *терминов* и недоказуемых *предложений* (иначе — *аксиом*). Затем по правилам, допускаемым в данной логической системе, из принятых терминов и аксиом строятся (выводятся) определяемые *понятия* и доказуемые предложения (*теоремы*). Первыми примерами таких математизированных систем, построенных в нашей цивилизации, являются теория чисел Пифагора и геометрия Евклида.

Современные теоретическая механика и теоретическая физика также являются в значительной степени математизированными логическими системами. Так, в теоретической механике все ее огромное строение основано на нескольких терминах (материальная точка, масса, инерция, . . .) и нескольких аксиомах (три закона Ньютона, если это механика и динамика нерелятивистских систем) [142]. Ну, а теория всех физических явлений базируется на квантовой механике, которая основана на нескольких терминах (состояние, наблюдаемая величина, плоская волна де Бройля. . .) и аксиомах (в [143], например, дано девять аксиом квантовой механики). Все-таки мы подчеркиваем, что механика и физика лишь «в значительной степени» являются математизированными логическими системами, ибо очень часто оказывается, что из-за математических трудностей не удастся свести к чисто математической задаче то или иное физическое явление. Тем не менее современные физики верят, что все механические и физические явления, *в принципе*, сводятся к той или иной задаче динамики (ньютоновой, релятивистской, волновой).

Тот, кто изучает химию, не может не заметить, что химия не претендует на сводимость всего гигантского массива химических знаний к какому-то одному учению, из которого вытекало бы все многообразие химических явлений. Да, химики имеют Периодический закон Менделеева, но никто не связывает с ним, скажем, законы диффузии в твердых соединениях, или броуновское движение коллоидных частиц, или реакционную способность органических

соединений, или химию горячих атомов, или газофазную кинетику. Химики имеют три закона термодинамики, но современная химия на 9/10 занята исследованием неравновесных систем. А, может быть, вся химия сводится к квантовой механике молекул? Но ведь из квантовой механики *молекул* еще никто не вывел химические свойства макроскопических количеств вещества хотя бы потому, что первое и второе начала термодинамики из квантовой механики не вытекают. (Правда, в 30-е годы после создания квантовой теории *валентности* и *химической связи* некоторым крупным физикам казалось [144], что химия — это просто некий частный случай нерелятивистской квантовой механики.)

И все-таки современная теоретическая химия также может претендовать на создание своей собственной математизированной логической системы, не сводящейся к квантовой механике и вообще к физике. Такой логической системой в химии является теория кинетических уравнений типа уравнений Больцмана.

КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА ДЛЯ ГАЗА БЕЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Рассмотрим в замкнутом объеме газ, состоящий из нескольких сортов частиц. Сорт частиц будем обозначать индексом a или b . Если ввести функцию распределения $f_a(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ по времени t , импульсам \mathbf{p} и координатам \mathbf{r} частиц, то для плотности числа частиц сорта a в единице объема получим выражение

$$\int f_a d\mathbf{p}_a = n_a, \quad (13.1)$$

а для полного числа частиц a -го сорта — аналогичное выражение

$$\int f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, t) d\mathbf{r}_a d\mathbf{p}_a = N_a. \quad (13.2)$$

Внутренние степени свободы молекул можно учесть путем введения дополнительного аргумента s в функции распределения $f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, s, t)$. Но поскольку молекулы являются квантовыми объектами, их внутренние состояния характеризуются квантовыми числами, пробегающими дискретный набор значений. Поэтому молекулы сорта a в различных внутренних состояниях могут рассматриваться как частицы разных сортов, так что вместо одной функции распределения $f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, s, t)$ удобнее ввести набор функций $f_{as}(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, t)$.

Для описания временной эволюции функций распределения Л. Больцман в 1871 г. предложил следующее интегродифференциальное уравнение [145]:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, t)}{\partial t} + \mathbf{v}_a \frac{\partial f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, t)}{\partial \mathbf{r}_a} + \mathbf{F}_a \frac{\partial f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, t)}{\partial \mathbf{p}_a} = \\ & = \sum_b \int \dots \int \{ f_a(\mathbf{p}'_a, \mathbf{r}_a, t) f_b(\mathbf{p}'_b, \mathbf{r}_b, t) - f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, t) f_b(\mathbf{p}_b, \mathbf{r}_b, t) \} \times \\ & \times W_{ab}(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b | \mathbf{p}'_a, \mathbf{p}'_b) \delta(\mathbf{p}_a + \mathbf{p}_b - \mathbf{p}'_a - \mathbf{p}'_b) \delta(E_a + E_b - E'_a - E'_b) d\mathbf{p}_b d\mathbf{p}'_a d\mathbf{p}'_b, \end{aligned} \quad (13.3)$$

где \mathbf{v}_a — скорость частиц сорта a ; \mathbf{F}_a — внешняя сила, действующая на частицу газа сорта a ; δ — дельта-функция Дирака, и, наконец, произведение

$$W_{ab}(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b | \mathbf{p}'_a, \mathbf{p}'_b) \delta(\mathbf{p}_a + \mathbf{p}_b - \mathbf{p}'_a - \mathbf{p}'_b) \delta(E_a + E_b - E'_a - E'_b) \equiv \\ \equiv w_{ab}(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b | \mathbf{p}'_a, \mathbf{p}'_b) \quad (13.4)$$

представляет собой вероятность перехода в результате соударения частиц сорта a и сорта b из начального состояния (с энергиями E_a и E_b и импульсами $\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b$) в конечное (с энергиями E'_a, E'_b и импульсами $\mathbf{p}'_a, \mathbf{p}'_b$). В роли внешней силы может выступать, к примеру, сила тяготения Земли

$$\mathbf{F}_a = m_a \mathbf{g}, \quad (13.5)$$

где m_a — масса молекул газа сорта a .

Если же частицы сорта a имеют заряд e_a , то для них наличие внешнего электрического \mathbf{E} и магнитного \mathbf{B} полей приведет к появлению силы

$$\mathbf{F}_a = e_a \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v}_a \mathbf{B}] \right). \quad (13.6)$$

Величину (13.4) можно записать в другом виде:

$$W_{ab}(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b | \mathbf{p}'_a, \mathbf{p}'_b) d\mathbf{p}'_a = \mathbf{v}_{ab} d\sigma_{ab} dE'_a, \quad (13.7)$$

где

$$d\sigma_{ab} = d\sigma_{ab}(\mathbf{v}_{ab}, \theta, \varphi) \quad (13.8)$$

— эффективное сечение рассеяния частиц a и b при их столкновении в элемент телесного угла $do_n = \sin \theta d\theta d\varphi$; \mathbf{v}_{ab} — относительная скорость сталкивающихся молекул

$$\mathbf{v}_{ab} = \frac{\mathbf{p}_a}{m_a} - \frac{\mathbf{p}_b}{m_b}. \quad (13.9)$$

В результате кинетическое уравнение (13.3) можно переписать более компактно:

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} + \mathbf{v}_a \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{r}_a} + \mathbf{F}_a \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{p}_a} = \sum_b \int \{f'_a f'_b - f_a f_b\} v_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_b, \quad (13.10)$$

где «интеграл столкновений» в правой части обозначают следующим образом:

$$I_{ab}[f_a, f_b] = \int \{f'_a f'_b - f_a f_b\} v_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_b. \quad (13.11)$$

Теперь продемонстрируем, как на одном кинетическом уравнении Больцмана (13.3) (или (13.10)) строятся целые разделы химической физики, физической химии и собственно химии.

13.1. Равновесное состояние. Распределение Максвелла

Рассмотрим случай, когда отсутствуют внешние силы, которые могли бы приводить к нарушению равновесия. Будем также считать, что при равновесии распределение частиц пространственно однородно. Поскольку при равновесии частная производная $\partial f_a / \partial t$ равна нулю, получается, что при равновесии левые части (13.3) (или (13.10)) равны нулю, т. е.

$$\int \{f'_a f'_b - f_a f_b\} v_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_b = 0. \quad (13.12)$$

Уравнение (13.12) может быть удовлетворено, если тождественно равно нулю подынтегральное выражение в фигурных скобках:

$$f'_a f'_b = f_a f_b \quad (13.13)$$

или

$$\ln f_a + \ln f_b = \ln f'_a + \ln f'_b. \quad (13.14)$$

Формула (13.14) означает, что сумма логарифмов функций распределения сохраняется при изменении их аргументов, происходящем в результате столкновения частиц. Но из формулы (13.4) видно, что уравнение (13.12) предполагает соблюдение закона сохранения полного импульса

$$\mathbf{p}_a + \mathbf{p}_b = \mathbf{p}'_a + \mathbf{p}'_b \quad (13.15)$$

и полной энергии сталкивающихся частиц

$$\frac{p_a^2}{2m_a} + \frac{p_b^2}{2m_b} = \frac{(p'_a)^2}{2m_a} + \frac{(p'_b)^2}{2m_b}. \quad (13.16)$$

Из (13.15), (13.16) следует, что выполнение формулы (13.14) возможно, если только $\ln f_a$ является линейной комбинацией импульса \mathbf{p}_a и энергии $p_a^2/(2m_a)$:

$$\ln f_a = c_1 \frac{p_a^2}{2m_a} + c_2 \mathbf{p}_a + c_3, \quad (13.17)$$

где c_1, c_2, c_3 — постоянные. С учетом нормировки (13.1) из (13.17) получаем

$$f_a(\mathbf{p}_a) = \frac{n_a}{(2\pi m_a kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{(\mathbf{p}_a - m_a \mathbf{v}_0)^2}{2m_a kT}\right), \quad (13.18)$$

T — температура газа; k — постоянная Больцмана; \mathbf{v}_0 — средняя скорость газа:

$$\int \mathbf{p}_a f_a(\mathbf{p}_a) d\mathbf{p}_a = n_a m_a \mathbf{v}_0. \quad (13.19)$$

Последнее соотношение можно проверить непосредственно подстановкой (13.18) в интеграл (13.19). Аналогично прямыми вычислениями можно убедиться, что

$$\int \frac{(\mathbf{p}_a - m_a \mathbf{v}_0)^2}{2m_a} f_a(\mathbf{p}_a) d\mathbf{p}_a = \frac{3}{2} kT n_a. \quad (13.20)$$

Формула (13.18) представляет собой *равновесное распределение молекул газа по импульсам*, сформулированное Дж. Максвеллом в 1860 г. Таким образом, максвелловское равновесное распределение молекул получается как одно из решений (а именно, равновесное решение) кинетического уравнения Больцмана (13.3).

Обращаем внимание читателя на то, что распределение (13.18) не содержит импульса в предэкспоненциальном множителе. Это следствие того, что в (13.18) распределение f_a зависит от вектора \mathbf{p}_a . Но химиков, как правило, интересует распределение молекул по абсолютным значениям скоростей молекул $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ независимо от пространственной ориентации вектора скорости. В таком случае вместо (13.18) имеем [146]

$$f(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right), \quad (13.21)$$

где N — полное число молекул (массой m) в системе. Из (13.21) непосредственно получается равновесное распределение молекул по их кинетическим энергиям $E = \frac{1}{2}mv^2$:

$$f(E) = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \sqrt{E} e^{-E/(kT)}. \quad (13.22)$$

Интегрированием (13.22) от E_a до ∞ получаем число молекул, кинетическая энергия которых превышает E_a :

$$N_{E>E_a} = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{3}{2} \cdot \frac{E_a}{kT}\right) \approx \\ \approx 2N \sqrt{\frac{E_a}{\pi kT}} e^{-E_a/(kT)} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{kT}{E_a}\right) - \frac{1}{4} \left(\frac{kT}{E_a}\right)^2 + \dots\right], \quad (13.23)$$

Γ — неполная гамма-функция [147]. Эта величина интересна для химиков в связи с вычислением доли «активных» молекул.

13.2. H -теорема Больцмана. Закон возрастания энтропии

Рассмотрим газ в отсутствие внешних сил, считая распределение частиц пространственно однородным. Тогда уравнение (13.10) упрощается:

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} = \sum_b \int \{f'_a f'_b - f_a f_b\} v_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_b. \quad (13.24)$$

Введем так называемую H -функцию Больцмана:

$$H(t) = \sum_a \int f_a(\mathbf{p}_a, t) \ln[f_a(\mathbf{p}_a, t)] d\mathbf{p}_a. \quad (13.25)$$

Дифференцирование обеих частей уравнения (13.25) дает

$$\frac{dH}{dt} = \sum_a \int [1 + \ln f_a] \frac{\partial f_a}{\partial t} d\mathbf{p}_a. \quad (13.26)$$

Использование кинетического уравнения (13.24) позволяет модифицировать правую часть (13.26):

$$\sum_{ab} \int [1 + \ln f_a] \{f'_a f'_b - f_a f_b\} v_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b = \\ = \frac{1}{2} \sum_{ab} \int [2 + \ln(f_a f_b)] \{f'_a f'_b - f_a f_b\} v_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b =$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{ab} \int [2 + \ln(f_a f_b) - 2 - \ln(f'_a f'_b)] \{f'_a f'_b - f_a f_b\} v_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b, \quad (13.27)$$

где в последнем равенстве учтено то обстоятельство, что $d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b = d\mathbf{p}'_a d\mathbf{p}'_b$, а относительная скорость (13.9) и дифференциальное сечение (13.8) не меняются при замене импульсов до соударений (без штрихов) на импульсы после соударений (со штрихами). Таким образом, формулу (13.26) можно переписать в виде

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \sum_{ab} \int \left(\ln \frac{f'_a f'_b}{f_a f_b} \right) [f'_a f'_b - f_a f_b] v_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b. \quad (13.28)$$

Под знаком интеграла в (13.28) находится функция вида

$$F(x, y) = (x - y) \ln \frac{x}{y}, \quad (13.29)$$

которая всегда неотрицательна. (Действительно, если $x > y$, то $\ln(x/y) > 0$, так что $F(x, y) > 0$, а если $x < y$, то $\ln(x/y) < 0$, и опять оказывается, что $F(x, y) > 0$.) В результате из (13.28) следует, что всегда

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (13.30)$$

Л. Больцман первым обратил внимание на то, что если функцию $-H$ идентифицировать с энтропией S , то из (13.30) вытекает закон возрастания энтропии:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0. \quad (13.31)$$

Таким образом, **второе начало термодинамики** (13.31) и, следовательно, огромная область химических знаний вытекают из кинетического уравнения Больцмана (13.3).

13.3. Уравнения гидрогазодинамики. Уравнение неразрывности

Проинтегрируем по импульсам уравнение (13.10), используя нормировку (13.1). Получим

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (n_a \langle \mathbf{v}_a \rangle) = \sum_b \int \{f'_a f'_b - f_a f_b\} v_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b, \quad (13.32)$$

где средняя скорость газа

$$\langle \mathbf{v}_a \rangle = \frac{1}{n_a} \int \mathbf{v}_a f(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}, t) d\mathbf{p}_a. \quad (13.33)$$

Поскольку v_{ab} и $d\sigma_{ab}$ не изменяются при замене переменных со штрихом на переменные без штриха, то интеграл в правой части (13.32) оказывается полностью симметричным по отношению к переменным со штрихом и без штриха. Поэтому половину интеграла в правой части (13.32) можно заменить на

$$\frac{1}{2} \int \{f_a f_b - f'_a f'_b\} v_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}'_a d\mathbf{p}'_b$$

и сократить с оставшейся половиной. В результате (13.32) упрощается:

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} + \operatorname{div}(n_a \mathbf{v}_0 + n_a \langle \mathbf{V}_a \rangle) = 0, \quad (13.34)$$

где учтено, что $\langle \mathbf{v}_a \rangle = \mathbf{v}_0 + \langle \mathbf{V}_a \rangle$. Здесь \mathbf{V}_a является локальной тепловой скоростью

$$\langle \mathbf{V}_a(\mathbf{v}_a, \mathbf{r}, t) \rangle = \int (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_0) f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}, t) d\mathbf{p}_a = \langle \mathbf{v}_a - \mathbf{v}_0 \rangle, \quad (13.35)$$

обладающей свойством

$$\sum_a n_a m_a \langle \mathbf{V}_a \rangle = \sum_a n_a m_a \langle \mathbf{v}_a \rangle - \mathbf{v}_0 \sum_a n_a m_a = 0. \quad (13.36)$$

Умножив (13.34) на m_a , просуммировав по сортам частиц и учтя (13.36), получим

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{v}_0 = 0, \quad (13.37)$$

где ρ — плотность газа:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_a m_a n_a = \sum_a m_a \int f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}, t) d\mathbf{p}_a. \quad (13.38)$$

Таким образом, из кинетического уравнения Больцмана (13.3) мы вывели **уравнение неразрывности** (13.37) гидродинамического потока. Применимость уравнения даже шире: оно связывает

плотность и скорость при течении какой угодно жидкости, сжимаемой или нет. (Для несжимаемой жидкости $\operatorname{div} \mathbf{v} = 0$, а сжимаемой жидкостью моделируется газ.)

Из уравнения Больцмана (13.10) можно вывести и уравнения движения газа (см. § 8 в [145]):

$$\frac{\partial v_{0i}}{\partial t} + \left(\mathbf{v}_0 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) v_{0,i} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P_{ik}}{\partial r_k} + \frac{1}{\rho} \sum_a n_a \mathbf{F}_{a,i}, \quad (13.39)$$

где P_{ik} — элементы полного тензора давлений (напряжений) газа:

$$P_{ik} = \sum_a P_{a,ik} = \sum_a m_a n_a \langle V_{a,i} V_{a,k} \rangle, \quad (13.40)$$

$$m_a n_a \langle V_{ax} \mathbf{V}_a \rangle = m_a \int V_{ax} V_a f_a d\mathbf{p}_a. \quad (13.41)$$

В (13.39) индекс i пробегает значения 1, 2, 3. Уравнения (13.39) — это не что иное, как уравнения гидродинамики в форме Эйлера (см. § 115 в [148]).

13.4. Первое начало термодинамики

Наконец, из кинетического уравнения Больцмана (13.10) выводится (см. § 8 в [145]) уравнение переноса температуры

$$\begin{aligned} & \frac{3}{2} nk \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v}_0 \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \right) = \\ & = -\operatorname{div} \mathbf{q} - \frac{\partial v_{0i}}{\partial r_k} P_{ik} + \sum_a n_a \mathbf{F}_a \langle \mathbf{V}_a \rangle + \frac{3}{2} kT \operatorname{div} \sum_a n_a \langle \mathbf{V}_a \rangle, \end{aligned} \quad (13.42)$$

где \mathbf{q} — полный тепловой поток:

$$\mathbf{q} = \sum_a \mathbf{q}_a = \sum_a \frac{1}{2} m_a n_a \langle V_a^2 \mathbf{V}_a \rangle = \sum_a \int \frac{1}{2} m_a V_a^2 V_a f_a d\mathbf{p}_a. \quad (13.43)$$

Поскольку уравнение переноса температуры (13.42) является фактически уравнением баланса энергии, это означает, что из кинетического уравнения Больцмана (13.3) как частный случай вытекает *первое начало термодинамики*. А доказательство *H*-теоремы Больцмана ((13.30) или (13.31)) означает, что из кинетического уравнения Больцмана как частный случай вытекает и второе

начало термодинамики. Из того же уравнения (13.3) ранее были выведены уравнения гидрогазодинамики (13.37) и (13.39).

Таким образом, в этой главе мы убедились, что на кинетическом уравнении Больцмана построены более частные теории. Но кинетические уравнения Больцмана служат основой и собственно химии (об этом в следующей главе).

Вместе с тем следует помнить, что химическая термодинамика не может быть сведена (редуцирована) к кинетической теории Больцмана. Да, мы уже убедились, что первое и второе начала термодинамики вытекают из кинетического уравнения Больцмана там, где оно может быть записано хотя бы в принципе. Но область химических явлений так необъятна, что охватывает и системы, для которых описание кинетическими уравнениями типа Больцмана оказывается принципиально невозможным (например, в конденсированных системах с высокой нелинейностью, дальнедействующими корреляциями, немарковским стохастическим поведением). В то же время законы термодинамики остаются справедливыми для любых химических систем. К примеру, законы термодинамики действуют там, где нет переноса температуры (изотермические процессы) или вообще нет температуры (вблизи $T = 0$, когда «температуры нет», а энергия остается).

13.5. Приближенные решения

С позиции математики (13.3) является уравнением, для которого нет общих методов аналитического решения ни в конечном виде, ни в виде каких-либо бесконечных рядов или последовательностей. Тем не менее для (13.3) доказаны теоремы существования решений (см. Дополнение II в [149] и гл. 2 в [150]), что может служить базой для развития численных методов с использованием компьютеров [151].

Однако интересно, что для некоторых частных видов вероятности (13.7) или сечения (13.8) кинетическое уравнение (13.3) допускает решение в явном виде! В таких случаях уравнение (13.3) называют *модельным уравнением* (см. гл. VI в [149] и гл. 4 в [150]). Происхождение этого термина таково. Из-за сложной структуры интеграла столкновений (13.11) для него предлагали другие, более простые, выражения — так называемые *модели интеграла столкновений*. Соответственно и кинетическое уравнение Больцмана с

модельным интегралом столкновений носит название *модельного уравнения*.

Наиболее интересным случаем, приводящим к значительному упрощению структуры интеграла столкновений, являются так называемые *максвелловские молекулы*, т.е. молекулы, испытывающие взаимное чисто отталкивательное взаимодействие с парным потенциалом $\Phi(\mathbf{r}) = a/r^4$, где \mathbf{r} — расстояние между двумя молекулами. Оказывается [152], что для таких молекул пространственно однородное уравнение Больцмана

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega d\mathbf{w} h(\cos \vartheta) [f(\mathbf{v}', t) f(\mathbf{w}', t) - f(\mathbf{v}, t) f(\mathbf{w}, t)] \quad (13.44)$$

имеет аналитическое неравновесное решение

$$f(\mathbf{v}, t) = \frac{e^{-v^2/(2\alpha)}}{(2\pi\alpha)^{3/2}} \left(\frac{5\alpha - 3}{2\alpha} + \frac{v^2(1 - \alpha)}{2\alpha} \right), \quad (13.45)$$

где

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\lambda}{t - t_0}\right); \quad (13.46)$$

$f(\mathbf{v}, t)$ — безразмерная функция распределения по скоростям; ϑ — угол рассеяния для столкновения $(v) + (w) \rightarrow (v') + (w')$; $d\Omega = \sin \vartheta d\Phi d\vartheta$; $h(\cos \vartheta)$ — частота столкновений, равная произведению относительной скорости $g \equiv |\mathbf{v} - \mathbf{w}|$ и дифференциального поперечного сечения. Для максвелловских молекул h не зависит от g , а зависит лишь от угла ϑ .

Более полную информацию о кинетическом уравнении Больцмана для максвелловского газа и других модельных интегралов столкновений можно найти в обзоре [153] и работах [154, 155].

Взаимодействие реальных молекул мало похоже на взаимодействие максвелловских молекул. Так, для описания взаимодействия неполярных молекул лучше всего подходит так называемый (6–12)-потенциал Леннарда — Джонса [156]

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right], \quad (13.47)$$

где r_0 имеет размерность длины, а ϵ — размерность энергии: параметр ϵ является максимумом энергии притяжения двух молекул, который имеет место на расстоянии $r = 2^{1/6}r_0$. Для полярных молекул наиболее широко используют потенциал Штокмайера

[156], который является суммой потенциала Леннарда — Джонса и слагаемого, зависящего от угла, описывающего взаимную ориентацию полярных молекул. Для потенциала (13.47) и иных, еще более сложных, потенциалов ни о каких аналитических решениях кинетического уравнения Больцмана не может быть и речи. Но чтобы все-таки получить хотя бы приближенные решения, используют различные варианты теории возмущений [149]. Для этого искомую функцию распределения $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ разлагают в ряд по степеням некоторого параметра ξ :

$$f = \sum_{j=0}^{\infty} \xi^j f_j, \quad (13.48)$$

где f_0 — равновесное распределение (13.18). Подставим (13.48) в уравнение (13.3) для однокомпонентного газа и ограничимся членами, содержащими ξ не выше, чем в 1-й степени:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial t} + \xi \frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} + \xi \left(\mathbf{v} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{p}} \right) = \\ = \int \dots \int \{f_0(\mathbf{p}'_1) f_0(\mathbf{p}'_2) - f_0(\mathbf{p}_1) f_0(\mathbf{p}_2)\} w_{aa} d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}_2 + \\ + \xi \int \dots \int \{f_1(\mathbf{p}'_1) + f_1(\mathbf{p}'_2) - f_1(\mathbf{p}_1) - f_1(\mathbf{p}_2)\} f_0 w_{aa} d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}_2. \end{aligned} \quad (13.49)$$

В силу свойств равновесного распределения (13.18) имеем $\frac{\partial f_0}{\partial t} = 0$. Если еще учесть формулу (13.12), то (13.49) упрощается:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{p}} + \frac{1}{\xi} \left(\mathbf{v} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} \right) = \\ = f_0 \int \dots \int \{f_1(\mathbf{p}'_1) + f_1(\mathbf{p}'_2) - f_1(\mathbf{p}_1) - f_1(\mathbf{p}_2)\} w_{aa} d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}_2. \end{aligned} \quad (13.50)$$

Полученное уравнение для неизвестной функции f_1 является *линейным* интегродифференциальным уравнением, методы решения которого хорошо разработаны. Интеграл в правой части (13.50) называют *линеаризованным интегралом столкновений*, а

метод линеаризации — *методом Энского — Чепмена* Из линеаризованного уравнения Больцмана (13.50) удается в хорошем приближении получить выражения для таких кинетических параметров газа, как вязкость, теплопроводность, коэффициенты диффузии и термодиффузии. Например, в случае простого газа, состоящего из непроницаемых шариков (диаметром d и массой m), получается следующее выражение для вязкости:

$$\eta = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{mkT}}{d^2}. \quad (13.51)$$

Если же в степенном ряду (13.48) учесть также и члены, содержащие ξ^2 , то получится более точное выражение для вязкости [145]

$$\eta = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{mkT}}{d^2} \cdot \left(1 + \frac{3}{202}\right). \quad (13.52)$$

Как видно, поправка составляет всего 1,5%, так что дальнейшее увеличение точности получаемых кинетических параметров будет эффективнее достигаться не путем увеличения числа учитываемых членов в разложении (13.48), а более точным моделированием потенциала межмолекулярных взаимодействий.

Сравнение формул (13.51) и (13.52) показывает, что ряд (13.48) сходится довольно быстро, так что переход от (13.3) к линеаризованному уравнению (13.50) не является слишком большой капитуляцией перед математическими трудностями. Более того, в ряде практически важных физико-химических задач линеаризованное уравнение (13.50) оказывается точным! Такие задачи возникают при рассмотрении переноса нейтронов в газовом замедлителе, переноса электронов в твердых телах и слабоионизованных газах и переноса излучения в оптически толстых средах [149]. Линеаризованное уравнение Больцмана нашло особенно широкое применение в теории переноса нейтронов в связи с развитием технологии ядерных реакторов. В области химии высоких энергий [157] и радиохимии линеаризованное уравнение Больцмана оказывается единственно адекватным теоретическим аппаратом при рассмотрении нейтронной активации толстых мишеней, поведения «горячих атомов», поведения атомов отдачи и других аналогичных задач.

Для того чтобы вычислить, к примеру, коэффициент диффузии, необходимо вместо одного уравнения (13.50) решить систему двух линеаризованных уравнений для функций $f_{a,1}$ (описывающей частицы сорта a массой m_a) и $f_{b,1}$ (описывающей частицы сорта b массой m_b). Тогда в качестве первого приближения метода Энского — Чепмена для коэффициента диффузии получают [145]

$$D_{ab} = -\frac{N_a \rho}{N m_b} \sqrt{\frac{kT}{2m_a}} c_a(0), \quad (13.53)$$

где $\rho = \sum_a N_a m_a$ — плотность газа; N_a/N — молярная доля компонента a ; $c_a(0)$ — первый коэффициент в разложении по ортогональным полиномам Сонина — Лагерра $c_a(x) = \sum_{j=0}^{\infty} c_a(j) L_j^{3/2}(x)$

$$c_b(0) = -\frac{N_a \sqrt{m_a}}{N_b \sqrt{m_b}} c_a(0); \quad (13.54)$$

$$c_a(0) = \left[-\frac{8\rho N_a \sqrt{\mu}}{3m_b \sqrt{m_a} \pi} \int_0^{\infty} x^5 e^{-x^2} Q^{(1)} \left(x \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} \right) dx \right]^{-1}; \quad (13.55)$$

$$Q^{(1)}(v_{ab}) = \int d\sigma \left(1 - \frac{\mathbf{nv}_{ab}}{v_{ab}} \right) = \int d\sigma (1 - \cos \theta); \quad (13.56)$$

$$\mu = m_a m_b / (m_a + m_b). \quad (13.57)$$

В частности, для простого газа, состоящего из непроницаемых шариков (с диаметрами d_a и d_b), имеем [145]

$$d\sigma = \frac{1}{16} (d_a + d_b)^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad Q^{(1)} = \frac{\pi}{4} (d_a + d_b)^2,$$

$$D_{ab} = \frac{3}{2\sqrt{2}\pi} \cdot \frac{\sqrt{kT/\mu}}{N(d_a + d_b)^2}, \quad (13.58)$$

где N — полное число молекул в 1 см^3 .

Формулы (13.18), (13.22), (13.23), (13.31), (13.37), (13.39), (13.51), (13.58) и ряд других были известны еще до создания теории кинетических уравнений Больцмана. Однако только с возникновением

теории кинетических уравнений все эти, казалось бы, совершенно разнотипные закономерности и законы свелись к одному принципу — *кинетической теории Больцмана*. (Кстати, при жизни Л. Больцмана этого никто не понял и не оценил, так что он, отчаявшись, покончил с собой в 1906 г. Лишь после работ А. Эйнштейна и М. Смолуховского по молекулярно-кинетической теории броуновского движения реальность молекул и ценность кинетической теории Больцмана «вдруг» стали очевидными для научного сообщества.)

**КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ
ДЛЯ ПЛОТНОГО ГАЗА
И ПРИ НАЛИЧИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ.
ДЕДУКТИВНЫЙ МЕТОД БОГОЛЮБОВА**

14.1. Учет трехчастичных столкновений

Кинетическое уравнение Больцмана (13.3) (или (13.10)) записано для достаточно разреженного газа, в котором имеют место только парные столкновения молекул с вероятностью (13.7). Для более плотного газа необходимо учитывать тройные столкновения [158]. Если обозначить вероятность тройных столкновений как

$$w_{abc} = W_{abc}(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b, \mathbf{p}_c | \mathbf{p}'_a, \mathbf{p}'_b, \mathbf{p}'_c) \delta(\mathbf{p}_a + \mathbf{p}_b + \mathbf{p}_c - \mathbf{p}'_a - \mathbf{p}'_b - \mathbf{p}'_c) \times \\ \times \delta(E_a + E_b + E_c - E'_a - E'_b - E'_c), \quad (14.1)$$

то вместо (13.3) следует записать более общее кинетическое уравнение:

$$\frac{\partial f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, t)}{\partial t} + \mathbf{v}_a \frac{\partial f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, t)}{\partial \mathbf{r}_a} + \mathbf{F}_a \frac{\partial f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, t)}{\partial \mathbf{p}_a} = \\ = \sum_b \int \dots \int \{ f_a(\mathbf{p}'_a, \mathbf{r}'_a, t) f_b(\mathbf{p}'_b, \mathbf{r}'_b, t) - f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, t) f_b(\mathbf{p}_b, \mathbf{r}_b, t) \} \times \\ \times w_{ab}(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b | \mathbf{p}'_a, \mathbf{p}'_b) d\mathbf{p}_b d\mathbf{p}'_a d\mathbf{p}'_b + \\ + \sum_b \sum_c \int \dots \int \{ f_a(\mathbf{p}'_a, \mathbf{r}'_a, t) f_b(\mathbf{p}'_b, \mathbf{r}'_b, t) f_c(\mathbf{p}'_c, \mathbf{r}'_c, t) - \\ - f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, t) f_b(\mathbf{p}_b, \mathbf{r}_b, t) f_c(\mathbf{p}_c, \mathbf{r}_c, t) \} \times \\ \times w_{abc}(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b, \mathbf{p}_c | \mathbf{p}'_a, \mathbf{p}'_b, \mathbf{p}'_c) d\mathbf{p}_b d\mathbf{p}_c d\mathbf{p}'_a d\mathbf{p}'_b d\mathbf{p}'_c. \quad (14.2)$$

Нетрудно убедиться, что максвелловское распределение (13.18) также является стационарным решением более общего уравнения (14.2).

14.2. Учет химической реакции

Кинетическое уравнение (13.3) можно обобщить и иначе, а именно, учесть помимо упругих столкновений молекул также столкновения, приводящие к химической реакции:



Если процесс (14.3) характеризуется реакционным сечением

$$\sigma_{ab}^* = \sigma_{ab}^*(|\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b|), \quad (14.4)$$

то вместо (13.10) следует записывать следующее, более общее, кинетическое уравнение [159]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_a}{\partial t} + \mathbf{v}_a \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{r}_a} + \mathbf{F}_a \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{p}_a} = \\ = \sum_b \int \{f'_a f'_b - f_a f_b\} v_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_b - \sum_b \int f_a f_b v_{ab} d\sigma_{ab}^* d\mathbf{p}_b. \end{aligned} \quad (14.5)$$

Ограничимся случаем пространственной однородности и отсутствия внешних сил, после чего проинтегрируем обе части (14.5) по импульсам \mathbf{p}_a . Тогда, учитывая результаты разд. 13.3, выводим из (14.5)

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = - \sum_b \int f_a f_b v_{ab} d\sigma_{ab}^* d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b. \quad (14.6)$$

Таким образом, мы получили обобщение *закона действующих масс* химической кинетики, который для реакции (14.3) следует записать как

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{AB}[A][B]. \quad (14.7)$$

Сравнение (14.7) с (14.6) показывает, что коэффициент скорости выражается через функцию распределения следующим образом:

$$k_{AB} = \frac{\int v_{ab} f_a f_b d\sigma_{ab}^* d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b}{(\int f_a d\mathbf{p}_a) (\int f_b d\mathbf{p}_b)}, \quad (14.8)$$

т. е. коэффициент скорости является средним от произведения $v_{ab}\sigma_{ab}^*$, что можно кратко записать так:

$$k_{AB} = \langle v_{ab}\sigma_{ab}^* \rangle. \quad (14.9)$$

При этом коэффициент скорости (14.8) вовсе не является *константой* скорости, пока функции распределения f_a и f_b не достигнут равновесных значений (13.18). Только после завершения процесса столкновительной релаксации коэффициент k_{AB} потеряет зависимость от времени и концентраций $[A]$, $[B]$, т. е. окажется константой скорости. Следовательно, закон действующих масс (14.7) и константу скорости k_{AB} можно применять только для «большоманизированных» по поступательным степеням свободы компонентов А и В. В общем же случае в правой части (14.6) используют, как видно, *оператор скорости*.

Если сечение σ_{ab}^* не зависит от скорости v_{ab} , то (14.9) упрощается:

$$k_{AB} = \langle v_{ab} \rangle \langle \sigma_{ab}^* \rangle. \quad (14.10)$$

Формулы (14.9), (14.10) дают алгоритм для теоретического вычисления любой константы скорости k_{AB} , если путем квантовомеханического расчета или эксперимента установлен вид реакционного сечения (14.4).

Хотя международная ассоциация химиков ИЮПАК рекомендует для бимолекулярных констант скорости размерность л/(моль·с), из (14.10) видно, что для k_{AB} более естественна размерность (длина)³/(частица·с), например

$$k_{AB} / \frac{\text{см}^3}{\text{молекула} \cdot \text{с}} = \left(\langle v_{ab} \rangle / \frac{\text{см}}{\text{с}} \right) \left(\langle \sigma_{ab}^* \rangle / \frac{\text{см}^2}{\text{молекула}} \right). \quad (14.11)$$

Средняя скорость молекул при любой температуре известна из закона Максвелла (13.21):

$$\langle v_{ab} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{2\mu_{ab}}} \approx 1,22 \sqrt{\frac{kT}{\mu_{ab}}}, \quad (14.12)$$

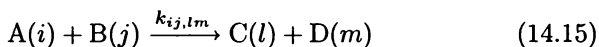
где μ_{ab} — приведенная масса:

$$\frac{1}{\mu_{ab}} = \frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b}. \quad (14.13)$$

Поэтому формула (14.11) позволяет быстро оценить величину реакционного сечения (в см²/молекула) по измеренной константе скорости:

$$\langle \sigma_{ab}^* \rangle = \frac{k_{AB}}{\langle v_{ab} \rangle}. \quad (14.14)$$

Итак, мы убедились, что из кинетических уравнений типа уравнений Больцмана следуют как частные случаи уравнения не только всей термодинамики и гидрогазодинамики, но и всей газовой кинетики. При этом, как уже отмечалось, формулы (14.8)–(14.10) еще слишком общи. В действительности же вся современная газодинамика имеет дело с газами, почти достигшими термодинамического равновесия, так что функции распределения f_a и f_b слабо отличаются от равновесного распределения (13.18). В таких условиях для бимолекулярной реакции



вместо (14.8) имеет место следующая более простая формула [159]:

$$k_{ij,lm}(T) = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} \sigma_{ij,lm}^*(E_t) e^{-E_t/(kT)} \frac{E_t dE_t}{(kT)^2}, \quad (14.16)$$

где μ — приведенная масса (14.13) реагирующих частиц; E_t — их относительная трансляционная энергия; i, j, l, m — колебательно-вращательные квантовые числа исходных и конечных молекул; $k_{ij,lm}$ — макроскопическая константа скорости; $\sigma_{ij,lm}^*$ — дифференциальное реакционное сечение.

Интересно, что формулу (14.16) можно рассматривать как преобразование Лапласа от функции $\sigma_{ij,lm}^*(E_t)$. Поэтому если константа скорости $k_{ij,lm}(T)$ известна для всех температур, то путем обратного преобразования Лапласа из (14.16) можно получить [160, 161]

$$\sigma_{ij,lm}^*(E_t) = \frac{1}{2\pi i E_t} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} k_{ij,lm}(\beta) e^{\beta E_t} \left(\frac{\pi\mu}{8\beta^3} \right)^{1/2} d\beta, \quad (14.17)$$

где $\beta = (kT)^{-1}$. Например, если реакционное сечение растет в степенной зависимости от энергии

$$\sigma^* = \sigma_0^* \left(\frac{E_t}{kT} \right)^j \quad (j \geq 0), \quad (14.18)$$

то из (14.16) с помощью таблиц [162] получаем

$$k = \sigma_0^* \frac{\sqrt{8/(\pi\mu)}}{(kT)^{3/2}} \frac{(j+1)!}{(kT)^j} (kT)^{j+2} = (j+1)! \sigma_0^* \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \equiv \sigma_0 \sqrt{\frac{3kT}{2\mu}}. \quad (14.19)$$

Из (14.19) видно, что для самых различных значений показателя j (в реакционном сечении (14.18)) получается одна и та же температурная зависимость вида \sqrt{T} соответствующих констант скорости. Отсюда становится ясно, что попытки извлечь из констант скорости информацию о реакционных сечениях не только малопродуктивны, но даже не однозначны (ибо химический кинетический эксперимент не позволяет «расщепить» величину σ_0 на ее составляющие $(j+1)!$ и σ_0^* .) Вот почему измерения реакционных сечений $\sigma_{ij,lm}^*$ с учетом энергии E_t и индексов i, j, l, m возможны только в экспериментах на молекулярных пучках* [163] или в других (лазерных) экспериментах, поставляющих информацию о $\sigma_{ij,lm}^*$ [164].

14.3. Метод Боголюбова

До сих пор в гл. 13 и 14 мы обходились одночастичными функциями распределения. Однако в достаточно плотном газе даже уравнение (14.2) оказывается не способным описывать все возникающие там явления и процессы. В очень плотном газе и тем более в жидкости теоретическое описание требует привлечения многочастичных функций распределения.

Рассмотрим систему из N однотипных частиц с массой m . Не будем учитывать граничные эффекты, т. е. перейдем к асимптотическому пределу бесконечно большого объема и с бесконечным числом частиц, но при конечной средней плотности числа частиц. Это означает, что мы принимаем функцию Гамильтона в виде (с. 270 в [142])

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (14.20)$$

где Φ — центральный закон парных взаимодействий между частицами.

Введем далее самую детальную N -частичную функцию распределения

$$F_N(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \quad (14.21)$$

* В томе 3 «Химической энциклопедии» (М., 1992) можно найти краткую информацию о *методе молекулярных пучков* — направленных потоках атомов, молекул или радикалов, движущихся в высоком вакууме практически без взаимодействия между собой до пересечения с другим молекулярным пучком.

по координатам \mathbf{r}_i и импульсам \mathbf{p}_i всех частиц. Функция (14.21) нормирована на единицу:

$$\int F_N(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N = 1. \quad (14.22)$$

Согласно теореме Лиувилля ([142, с. 347]), функция (14.21) подчиняется уравнению

$$\frac{dF_N}{dt} \equiv \frac{\partial F_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial F_N}{\partial \mathbf{r}_i} \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial F_N}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i \right\} = 0. \quad (14.23)$$

Поскольку $\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i}$ и $\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i}$, «уравнение движения» (14.23) для всей системы N частиц можно переписать в форме уравнения Пуассона

$$\frac{\partial F_N}{\partial t} = [H, F_N], \quad (14.24)$$

где использован символ обобщенных скобок Пуассона ([142, с. 340]):

$$[H, F_N] = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial F_N}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial F_N}{\partial \mathbf{r}_i} \right\}. \quad (14.25)$$

Хотя уравнение (14.24), в принципе, однозначно описывает всю временную эволюцию рассматриваемой системы N частиц, для реальных газов, состоящих из миллиардов и триллионов частиц, оно оказывается неразрешимым ни аналитически, ни численно. Поэтому необходимо поступиться строгостью и перейти к менее детальному теоретическому описанию рассматриваемой системы. Для этого определим из (14.21) менее детальные одночастичную $F_1(t, \mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$, двухчастичную $F_2(t, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j)$ и т. д. функции распределения:

$$F_1(t, \mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = V \int F_N(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{i-1} d\mathbf{r}_{i+1} \dots \\ \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_{i-1} d\mathbf{p}_{i+1} \dots d\mathbf{p}_N, \quad (14.26)$$

$$\dots dr_{j-1} dr_{j+1} \dots dr_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_{i-1} d\mathbf{p}_{i+1} \dots d\mathbf{p}_{j-1} d\mathbf{p}_{j+1} \dots d\mathbf{p}_N, \quad (14.27)$$

$$\begin{aligned} F_s(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s) &= \\ &= V^s \int F_N(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) dr_{s+1} \dots dr_N d\mathbf{p}_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N. \end{aligned} \quad (14.28)$$

Проинтегрируем уравнение (14.24) по фазовым пространствам $N - s$ частиц:

$$\frac{1}{V^s} \cdot \frac{\partial F_s(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s)}{\partial t} = \int [H, F_N] dr_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N. \quad (14.29)$$

Если подставить сюда функции (14.20) и (14.25), то получим [165]

$$\begin{aligned} \frac{1}{V^s} \cdot \frac{\partial F_s}{\partial t} &= -\frac{1}{V^s} \sum_{i=1}^s \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial F_s}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{1}{2V^s} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^s \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial F_s}{\partial \mathbf{p}_i} + \\ &+ \frac{1}{V^{s+1}} \sum_{i=1}^s \int \sum_{j=s+1}^N \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_i} \times \\ &\times \frac{\partial F_{s+1}(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{p}_j)}{\partial \mathbf{p}_i} dr_j d\mathbf{p}_j - \\ &- \frac{1}{V^{s+1}} \sum_{j=s+1}^N \int \frac{\mathbf{p}_j}{m} \cdot \frac{\partial F_{s+1}(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{p}_j)}{\partial \mathbf{r}_j} dr_j d\mathbf{p}_j + \\ &+ \frac{1}{V^{s+1}} \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N \int \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_j} \times \\ &\times \frac{\partial F_{s+1}(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{p}_j)}{\partial \mathbf{p}_j} dr_j d\mathbf{p}_j + \\ &+ \frac{1}{2V^{s+2}} \sum_{\substack{i,j=s+1 \\ (i \neq j)}}^N \int \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_i} \times \\ &\times \frac{\partial F_{s+2}(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j)}{\partial \mathbf{p}_i} dr_i dr_j d\mathbf{p}_i d\mathbf{p}_j. \end{aligned} \quad (14.30)$$

Функция Гамильтона (14.20) никак не учитывает наличия стенок, которые ограничивают газ. Поэтому наличие стенок делает оправданным следующие граничные условия:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_n}{\partial \mathbf{r}_j} &\rightarrow 0 \quad \text{при} \quad |\mathbf{r}_j| \rightarrow \infty, \\ \frac{\partial F_n}{\partial \mathbf{p}_j} &\rightarrow 0 \quad \text{при} \quad |\mathbf{p}_j| \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (14.31)$$

Условия (14.31) сразу обращают в нуль три последних слагаемых в уравнении (14.30). Кроме того, если ограничиться рассмотрением подсистем s частиц с $s \ll N$, то

$$\begin{aligned} \sum_{j=s+1}^N \int \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial F_{s+1}(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{p}_j)}{\partial \mathbf{p}_i} d\mathbf{r}_j d\mathbf{p}_j &\approx \\ &\approx N \int \frac{\partial \Phi_{i,s+1}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial F_{s+1}}{\partial \mathbf{p}_i} d\mathbf{r}_{s+1} d\mathbf{p}_{s+1}. \end{aligned} \quad (14.32)$$

В результате уравнение (14.30) значительно упрощается:

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} = [H^{(s)}, F_s] + \frac{1}{\langle V \rangle} \sum_{i=1}^s \int \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{s+1}|)}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial F_{s+1}}{\partial \mathbf{p}_i} d\mathbf{r}_{s+1} d\mathbf{p}_{s+1}, \quad (14.33)$$

где $\langle V \rangle$ означает объем, приходящийся в среднем на одну частицу, а $H^{(s)}$ — функцию Гамильтона для замкнутой системы из s частиц.

Итак, из одного уравнения (14.24) для $6N$ -мерной функции распределения F_N мы получили цепочку уравнений (14.33) для функций распределения $F_1, F_2, F_3, \dots, F_{N'}$, где $1 \ll N' \ll N$. При этом в уравнении для F_s под знаком интеграла присутствует функция F_{s+1} , т.е. при строгом подходе необходимо решить сразу все уравнения (14.33) для $s = 1, 2, \dots, N'$. Но даже в 1 мм^3 газа при нормальных условиях содержится $2,6 \cdot 10^{16}$ молекул, так что число N' исчисляется триллионами, а цепочка уравнений (14.33) остается столь же неразрешимой, как и исходное уравнение (13.24). Поэтому необходимо поступиться строгостью и оборвать цепочку (14.33) на каком-то значении s , придав ближайшей из выпавших функций (т.е. F_{s+1}) какой-то готовый аналитический вид. Естественно, эту процедуру проделывают на основании тех или иных теоретических

представлений или на основании модельных представлений о свойствах рассматриваемого газа [166].

Все представленные ранее кинетические уравнения Больцмана ((13.3), (13.10), (14.2) и (14.5)) имеют общий вид:

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} = L(F_1), \quad (14.34)$$

где L — соответствующий оператор. Иными словами, больцмановское кинетическое уравнение — это цепочка (14.33), оборванная уже на первом уравнении. Для того чтобы достигнуть прогресса по сравнению с кинетической теорией Больцмана, необходимо в цепочке (14.33) сохранить хотя бы два уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial t} &= [H^{(1)}, F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)] + \\ &+ \frac{1}{\langle V \rangle} \int \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial F_2(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)}{\partial \mathbf{p}_1} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2, \end{aligned} \quad (14.35)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_2(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)}{\partial t} &= [H^{(2)}, F_2(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)] + \\ &+ \frac{1}{\langle V \rangle} \int \left\{ \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|)}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial F_3(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3)}{\partial \mathbf{p}_1} + \right. \\ &\left. + \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|)}{\partial \mathbf{r}_2} \cdot \frac{\partial F_3(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3)}{\partial \mathbf{p}_2} \right\} d\mathbf{r}_3 d\mathbf{p}_3, \end{aligned} \quad (14.36)$$

куда вместо F_3 должна быть подставлена подходящая готовая функция. Так, Н. Н. Боголюбов [167] предложил аппроксимацию

$$\begin{aligned} F_3 \approx \frac{1}{3} \{ &F_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) F_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) + F_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_3) + \\ &+ F_1(\mathbf{r}_3, \mathbf{p}_3) F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \}. \end{aligned} \quad (14.37)$$

Предложены и другие аппроксимации F_3 (см. [166] и [165, с. 19–20]).

Теперь понятно, что для того чтобы получить кинетическое уравнение (14.34), необходимо принять какую-то аппроксимацию для двухчастичной функции распределения F_2 . Но это не всегда возможно. Из уравнения (14.35) видно, что между изменениями во времени F_1 и F_2 имеется определенная корреляция. Если время

согласования τ_2 изменения F_2 с изменением F_1 меньше характерного интервала времени эволюции функции F_1 , то можно ввести *модельное представление*, согласно которому возмущенная функция F_2 релаксирует за время τ_2 в соответствии со значением функции F_1 , остающимся практически постоянным в интервале времени τ_2 . Поэтому для функции F_2 , фигурирующей в уравнении (14.35), допустимо учитывать только «медленные» (нерелаксационные) изменения и вместо явной зависимости от времени оставить лишь неявную зависимость через более медленно меняющуюся во времени функцию F_1 :

$$F_2 = F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; F_1). \quad (14.38)$$

При этом и для остальных функций F_s ($s = 3, 4, \dots$) цепочки (14.33) допустимо ограничиться исследованием только «медленной» временной эволюции $F_s = F_s(F_1)$.

Для того чтобы продвинуться от уравнения (14.35) к уравнению Больцмана (13.3), необходимо принять для бесконечного прошлого $t \rightarrow -\infty$ следующее «условие факторизации» для всех функций распределения F_s ($s = 2, 3, \dots$):

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \left\{ F_s(t, x_1, \dots, x_s) - \prod_{j=1}^s F_1(t, x_j) \right\} = 0. \quad (14.39)$$

В [165, с. 27] подчеркивается, что это условие не связано с динамическим рассмотрением и имеет вероятностную природу законов массовых явлений. Одного этого условия достаточно, чтобы стало возможным доказательство H -теоремы Больцмана и газ стал бы проявлять свойства термодинамической необратимости.

При наличии начального условия (14.39) функция (14.38) представляется в виде произведения:

$$F_2 = F_1(t, \mathbf{R}_1^{(2)}, \mathbf{P}_1^{(2)}) F_1(t, \mathbf{R}_2^{(2)}, \mathbf{P}_2^{(2)}), \quad (14.40)$$

где

$$\mathbf{R}_i^{(2)} = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \left\{ S_{-\tau}^{(2)} \mathbf{r}_i + \frac{S_{-\tau}^{(2)} \mathbf{p}_i}{m} \tau \right\}, \quad (14.41)$$

$$P_i^{(2)} = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} S_{-\tau}^{(2)} \mathbf{p}_i, \quad (14.42)$$

$S_t^{(s)}$ — оператор динамического сдвига частиц, преобразующий координаты частиц x_1, \dots, x_s в координаты X_1, \dots, X_s , которые частицы должны принять через время t , если система в течение этого промежутка времени оставалась замкнутой:

$$(X_1, \dots, X_s) = S_t^{(s)}(x_1, \dots, x_s). \quad (14.43)$$

В результате для механической системы, описываемой гамильтонианом (14.20), уравнение (14.35) приобретает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} = & \left[\frac{p^2}{2m}, F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \right] + \\ & + \frac{1}{\langle V \rangle} \int \left[\Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), F_1(t, \mathbf{R}^{(2)}, \mathbf{P}^{(2)}) F_1(t, \mathbf{R}^{(2)'}, \mathbf{P}^{(2)'}) \right] d\mathbf{r}' d\mathbf{p}'. \end{aligned} \quad (14.44)$$

Если в (14.44) раскрыть скобки Пуассона, то получится точно уравнение (13.3), но без члена, содержащего внешнюю силу \mathbf{F}_a . (При выводе всех формул от (14.20) до (14.44) мы и не предполагали наличия внешней силы.)

14.4. Уравнение Фоккера–Планка

Уравнение (14.44) и кинетические уравнения Больцмана (14.2) и (13.3) адекватно описывают поведение газа только при достаточно низкой плотности последнего, когда имеет смысл понятие «столкновения молекул». Если же плотность газа (жидкости) настолько высока, что частицы все время остаются в пределах поля сил взаимодействия со своими соседями, то необходимо исходить непосредственно из уравнения (14.23) и многочастичной функции распределения (14.21). Последнюю можно формально записать в виде произведения

$$F_N(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) F_{N-1}(t, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N). \quad (14.45)$$

Полагаем, что функция распределения F_{N-1} очень слабо зависит от значений $\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1$, т. е. F_{N-1} имеет вид равновесного распределения, зависящего от времени только через временную зависимость импульса \mathbf{p}_1 :

$$\begin{aligned}
F_N(t + \Delta t) &= \exp\left(\frac{(\mathbf{p}_1 + \Delta\mathbf{p}_1)^2}{2mkT}\right) F_{N-1}^{(0)} = \\
&= \exp\left(\frac{p_1^2}{2mkT}\right) \exp\left(\frac{\mathbf{p}_1\Delta\mathbf{p}_1}{mkT}\right) F_{N-1}^{(0)} \approx \\
&\approx \exp\left(\frac{p_1^2}{2mkT}\right) \left(1 - \frac{\mathbf{p}_1\Delta\mathbf{p}_1}{mkT}\right) F_{N-1}^{(0)}. \quad (14.46)
\end{aligned}$$

Теперь проинтегрируем уравнение (14.33) по времени от $-\tau$ до 0 (см. § 3.1 в [168]):

$$\begin{aligned}
\tau \left(\frac{\partial \langle F_s \rangle}{\partial t} + \sum_{j=1}^s \frac{\partial \langle F_s \rangle}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \frac{\mathbf{p}_j}{m} \right) &= \int \{ F_N(\mathbf{p}_1 - \Delta\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s - \Delta\mathbf{p}_s, \dots) - \\
&- F_N(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s) \} \prod_{q=s+1}^N d\mathbf{r}_q d\mathbf{p}_q, \quad (14.47)
\end{aligned}$$

где $\Delta\mathbf{p}_j$ — приращение импульса за время τ ; $\langle F \rangle$ — усредненная по времени функция распределения F , т. е. так называемая *крупнозернистая функция распределения*. Подставляя (14.45) и (14.46) в правую часть уравнения (14.47) и полагая $s = 1$, получаем

$$\begin{aligned}
&\int F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 - \Delta\mathbf{p}_1) F_{N-1} d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{r}_N - \\
&- \int F_N(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \prod_{q=2}^N d\mathbf{r}_q d\mathbf{p}_q = \\
&= \int F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 - \Delta\mathbf{p}_1) F_{N-1} d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{r}_N - F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1). \quad (14.48)
\end{aligned}$$

Левая часть уравнения (14.47) при тепловом равновесии обращается в нуль для всех $s > 1$, а при $s = 1$ функцию $\langle F_1 \rangle$ можно заменить на F_1 . В результате с учетом формулы (14.48) из (14.47) получаем

$$\tau \left(\frac{\partial F_1}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{r}_1} \right) = -F_1 + \int F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 - \Delta\mathbf{p}_1) W(\Delta\mathbf{p}_1) d(\Delta\mathbf{p}_1), \quad (14.49)$$

где $W(\Delta\mathbf{p}_1)$ — фазовый объем тех подпространств, где $\Delta\mathbf{p}_1 = \text{const}$.

Время интегрирования τ в (14.47) выбирается достаточно большим, чтобы было превышено время корреляции одночастичной функции распределения. (Напомним, что корреляционная функция $K(t_1, t_2)$ для случайной величины $\xi(t)$ определяется как математическое ожидание $K(t_1, t_2) = M\{[\xi(t_1) - \langle \xi(t_1) \rangle][\xi(t_2) - \langle \xi(t_2) \rangle]\}$.) Тогда равна нулю корреляция между значениями силы, действующей на частицу в моменты времени t и $t - t'$, если $t' > \tau$:

$$\left\langle \frac{\partial \Phi(t+t')}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial \Phi(t)}{\partial \mathbf{r}_1} \right\rangle_{\mathbf{p}_2 \dots \mathbf{r}_N} = 0 \quad \text{для } t' > \tau. \quad (14.50)$$

Из (14.50) следует, что интеграл по времени от автокорреляционной функции межмолекулярного взаимодействия не зависит от времени:

$$\int_{t-\tau}^t \left\langle \frac{\partial \Phi(t+t')}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial \Phi(t)}{\partial \mathbf{r}_1} \right\rangle_{\mathbf{p}_2 \dots \mathbf{r}_N} dt' = \text{const} = bmkT, \quad (14.51)$$

где b называют *постоянной трения*. Через постоянную трения можно выразить среднее и средний квадрат приращения импульса

$$\left(\Delta \mathbf{p}_1 = - \int_{t-\tau}^t \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_1} dt \right):$$

$$\langle \Delta \mathbf{p}_1 \rangle_{\mathbf{p}_2 \dots \mathbf{r}_N} = -b\mathbf{p}_1\tau, \quad (14.52)$$

$$\langle |\Delta \mathbf{p}_1|^2 \rangle_{\mathbf{p}_2 \dots \mathbf{r}_N} = 2bmkT\tau. \quad (14.53)$$

Более высокие степени $\langle |\Delta \mathbf{p}_1|^j \rangle$ пропорциональны τ^2 , τ^3 и т. д. Если теперь подынтегральное выражение в (14.49) разложить по степеням $\Delta \mathbf{p}_1$, то в силу соотношений (14.52) и (14.53) получим следующее уравнение Фоккера — Планка [169, 170]:

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{r}_1} = b \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \left[\mathbf{p}_1 F_1 + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} (kT F_1) \right], \quad (14.54)$$

где F_1 — одночастичная грубозернистая функция распределения. Уравнение (14.54) имеет огромное значение для теоретической химии. Его применяют для описания диффузионных процессов, в том числе для описания движения броуновских частиц. Разработка методов решения уравнения Фоккера — Планка — это целое научное направление [171, 172].

Уравнение (14.54) описывает процесс необратимого приближения к равновесию, а исходное уравнение (14.33) необратимостью еще не обладает. Необратимость появилась в результате введения грубозернистых функций распределения $\langle F \rangle$ и условия отсутствия корреляций в межчастичных взаимодействиях (14.50).

Цепочку зацепляющихся уравнений (14.33) называют *боголюбовской цепочкой* уравнений, либо *боголюбовской иерархией* уравнений. Различные варианты обрыва этих цепочек помимо Н. Н. Боголюбова [167] предлагали также М. Борн, Г. Грин, Дж. Кирквуд, Дж. Ивон [165] и другие теоретики [158, 166]. Поэтому метод получения из (14.23) конечного числа уравнений для функций распределения F_1, \dots, F_s часто называют методом ББГКИ (на латинице — ВВГКУ).

**КВАНТОВОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ
УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА
(УРАВНЕНИЕ УЛЕНБЕКА — ЮЛИНГА)**

15.1. Уравнение Уленбека — Юлинга

В гл. 13 и 14 все сечения σ_{ab} и σ_{ab}^* для сталкивающихся молекул могут быть корректно вычислены только с помощью квантовомеханического аппарата. Но после того как сечение (13.8) или (14.4) найдено в виде функции относительной скорости v_{ab} , в уравнениях (13.3), (14.2), (14.5) и т. д. молекулы типа a и типа b можно считать уже чисто классическими объектами. Как результат этого по достижении равновесия молекулы всегда оказываются распределенными по энергии в соответствии с максвелловским законом (13.18) или (13.22).

Но что изменится в кинетических уравнениях (13.3), (14.2), (14.5), если температура газа окажется столь низкой, что тепловая длина де Бройля [173]

$$\Lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}} \quad (15.1)$$

начнет достигать и даже превышать межмолекулярные расстояния (d)? (В (15.1) $\hbar = h/(2\pi)$, где h — постоянная Планка.) А изменится то, что в отличие от классического газа, в котором вероятность столкновений пропорциональна числу частиц в начальном состоянии, при условии $\Lambda_T \geq d$ вероятность столкновений оказывается зависящей и от числа частиц в конечном состоянии. В этом случае обобщение кинетического уравнения Больцмана было получено Дж. Уленбеком и Э. Юлингом [168, 174, 175]:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial f(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F} \frac{\partial f(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial \mathbf{p}_1} = \\ & = \frac{1}{2} \int \dots \int w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) \{ f(\mathbf{p}'_1) f(\mathbf{p}'_2) [1 \pm f(\mathbf{p}_1)] [1 \pm f(\mathbf{p}_2)] - \\ & \quad - f(\mathbf{p}_1) f(\mathbf{p}_2) [1 \pm f(\mathbf{p}'_1)] [1 \pm f(\mathbf{p}'_2)] \} d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2, \quad (15.2) \end{aligned}$$

где верхний и нижний знаки \pm применяются соответственно к частицам с симметричной и антисимметричной волновой функцией

В (15.2) $f(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)$ — крупноструктурная функция распределения для не слишком плотного газа частиц с короткодействующим межчастичным потенциалом; \mathbf{F} — общая для всех частиц внешняя сила; w — частота парных столкновений:

$$\begin{aligned}
 w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) &= \\
 &= 2\pi\delta\left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{(p'_1)^2}{2m} - \frac{(p'_2)^2}{2m}\right)\delta^{(3)}(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}'_2) \times \\
 &\times \left| \left\langle \frac{1}{2}(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2) | T | \frac{1}{2}(\mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}'_2) \right\rangle \pm \left\langle \frac{1}{2}(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2) | T | \frac{1}{2}(\mathbf{p}'_2 - \mathbf{p}'_1) \right\rangle \right|^2,
 \end{aligned} \tag{15.3}$$

T — оператор Шредингера для двухчастичных столкновений в импульсном представлении (см. [175, с. 42]).

Интеграл в правой части (15.2) называют квантовым интегралом столкновений $\left[\frac{\partial f(\mathbf{p}_1)}{\partial t}\right]_{\text{q.c.}}$. В [145, с. 226] приведена более аккуратная запись квантового интеграла столкновений для случая фермионного газа:

$$\begin{aligned}
 \left[\frac{\partial f(\mathbf{p}_1)}{\partial t}\right]_{\text{q.c.}} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}'_2 \times \\
 &\times \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}'_2) \delta\left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{(p'_1)^2}{2m} - \frac{(p'_2)^2}{2m}\right) \times \\
 &\times \left[\frac{1}{4} w_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}'_1 \mathbf{p}'_2) + \frac{3}{4} w_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}'_1 \mathbf{p}'_2) \right] \times \\
 &\times \left\{ f(\mathbf{p}'_1) f(\mathbf{p}'_2) \left[1 - \frac{(2\pi\hbar)^3}{2} f(\mathbf{p}_2) \right] \left[1 - \frac{(2\pi\hbar)^3}{2} f(\mathbf{p}_1) \right] - \right. \\
 &\left. - f(\mathbf{p}_1) f(\mathbf{p}_2) \left[1 - \frac{(2\pi\hbar)^3}{2} f(\mathbf{p}'_2) \right] \left[1 - \frac{(2\pi\hbar)^3}{2} f(\mathbf{p}'_1) \right] \right\}, \tag{15.4}
 \end{aligned}$$

где $w_{\uparrow\downarrow}$ и $w_{\uparrow\uparrow}$ — квадраты амплитуд вероятности рассеяния частиц соответственно с параллельными (триплетное состояние) и антипараллельными (синглетное состояние) спинами.

Более аккуратную запись кинетического уравнения для случая бозонного газа можно найти в [165, с. 214]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\mathbf{p}_1)}{\partial t} = & \frac{\pi}{\langle V \rangle \hbar (2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}_2 [\chi(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}'_1) + \chi(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}'_2)]^2 \times \\ & \times \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}'_2) \delta\left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{(p'_1)^2}{2m} - \frac{(p'_2)^2}{2m}\right) \times \\ & \times \left\{ f(\mathbf{p}'_1) f(\mathbf{p}'_2) \left[1 + \frac{(2\pi\hbar)^3}{\langle V \rangle} f(\mathbf{p}_1)\right] \left[1 + \frac{(2\pi\hbar)^3}{\langle V \rangle} f(\mathbf{p}_2)\right] - \right. \\ & \left. - f(\mathbf{p}_1) f(\mathbf{p}_2) \left[1 + \frac{(2\pi\hbar)^3}{\langle V \rangle} f(\mathbf{p}'_1)\right] \left[1 + \frac{(2\pi\hbar)^3}{\langle V \rangle} f(\mathbf{p}'_2)\right] \right\}, \quad (15.5) \end{aligned}$$

где $\langle V \rangle$ — объем, приходящийся в среднем на одну частицу, а четная функция χ является преобразованием Фурье от межчастичного потенциала:

$$\chi(\mathbf{p}) = \int \Phi(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}\right) d\mathbf{r}. \quad (15.6)$$

Перепишем уравнение (15.5) более компактно:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\mathbf{p}_1, t)}{\partial t} = & \int w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) \{f(\mathbf{p}'_1, t) f(\mathbf{p}'_2, t) [1 + \gamma f(\mathbf{p}_1, t)] \times \\ & \times [1 + \gamma f(\mathbf{p}_2, t)] - f(\mathbf{p}_1, t) f(\mathbf{p}_2, t) [1 + \gamma f(\mathbf{p}'_1, t)] [1 + \gamma f(\mathbf{p}'_2, t)]\} d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}_2, \quad (15.7) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) = & \frac{\pi}{\langle V \rangle \hbar (2\pi\hbar)^3} [\chi(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}'_1) + \chi(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}'_2)]^2 \times \\ & \times \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}'_2) \delta\left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{(p'_1)^2}{2m} - \frac{(p'_2)^2}{2m}\right), \quad (15.8) \end{aligned}$$

$$\gamma = \frac{(2\pi\hbar)^3}{\langle V \rangle (2s + 1)} \quad (s - \text{спин частицы}). \quad (15.9)$$

15.2. Равновесное распределение. Квантовая статистика

Убедимся, что из квантового уравнения Больцмана (15.2) в стационарном случае получаются равновесные квантовые функции распределения. Полагаем, что квантовый газ достиг пространственно однородного распределения в сосуде и равновесного распределения по импульсам; тогда в левой части уравнения (15.2) все частные производные равны нулю, т. е.

$$\left[\frac{\partial f(\mathbf{p}_1)}{\partial t} \right]_{q.c} = 0. \quad (15.10)$$

Уравнение (15.10) может быть удовлетворено, если тождественно равно нулю подинтегральное выражение в фигурных скобках под знаками интегралов в (15.2), (15.4) или (15.5):

$$f(\mathbf{p}'_1)f(\mathbf{p}'_2)[1 \pm \gamma f(\mathbf{p}_2)][1 \pm \gamma f(\mathbf{p}_1)] - \\ - f(\mathbf{p}_1)f(\mathbf{p}_2)[1 \pm \gamma f(\mathbf{p}'_2)][1 \pm \gamma f(\mathbf{p}'_1)] = 0, \quad (15.11)$$

верхний знак (+) относится к бозонам, а нижний (-) — к фермионам. Функциональное уравнение (15.11) можно переписать в другом виде:

$$\frac{f(\mathbf{p}_1)}{1 \pm \gamma f(\mathbf{p}_1)} \cdot \frac{f(\mathbf{p}_2)}{1 \pm \gamma f(\mathbf{p}_2)} = \frac{f(\mathbf{p}'_1)}{1 \pm \gamma f(\mathbf{p}'_1)} \cdot \frac{f(\mathbf{p}'_2)}{1 \pm \gamma f(\mathbf{p}'_2)}. \quad (15.12)$$

Если ввести функцию

$$\varphi(\mathbf{p}) = \frac{f(\mathbf{p})}{1 \pm \gamma f(\mathbf{p})}, \quad (15.13)$$

то уравнение (15.12) приобретает в точности вид уравнения (13.13):

$$\varphi(\mathbf{p}_1)\varphi(\mathbf{p}_2) = \varphi(\mathbf{p}'_1)\varphi(\mathbf{p}'_2). \quad (15.14)$$

Повторив для функции φ выкладки (13.13)–(13.18), получим решение функционального уравнения (15.14):

$$\varphi(\mathbf{p}) = \frac{N}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp \left[-\frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{v}_0)^2}{2mkT} \right]. \quad (15.15)$$

Исходя из (15.13) выразим $f(\mathbf{p})$ как функцию от $\varphi(\mathbf{p})$:

$$f(\mathbf{p}) = \frac{\varphi(\mathbf{p})}{1 \mp \gamma \varphi(\mathbf{p})} = \frac{1}{1/\varphi(\mathbf{p}) \mp \gamma}. \quad (15.16)$$

Если ввести энергию теплового движения

$$E = (\mathbf{p} - m\mathbf{v}_0)^2 / (2m), \quad (15.17)$$

то (15.16) можно окончательно представить в следующем виде:

$$f(\mathbf{p}) = \frac{\langle V \rangle (2s + 1)}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{1}{e^{(E-\mu)/(kT)} \mp 1}, \quad (15.18)$$

где μ — химический потенциал; верхний знак $(-)$ относится к бозонам, а нижний $(+)$ — к фермионам.

Формула (15.18) — не что иное, как квантовая функция распределения для статистики Бозе — Эйнштейна (верхний знак) или Ферми — Дирака (нижний знак). Таким образом, как в гл. 13 были выведены все равновесные и многие неравновесные свойства классических газов из кинетического уравнения Больцмана, так и здесь мы убедились, что из квантового кинетического уравнения Уленбека — Юлинга вытекают все равновесные свойства квантового газа.

Само исходное квантовое кинетическое уравнение (15.2) Дж. Уленбек и Э. Юлинг [174] подобрали так, чтобы в стационарном случае из него получалась соответствующая (бозонная или фермионная) квантовая статистика. Однако в наше время уравнение (15.2) дедуктивно выводят [145, 165, 176] из квантового уравнения Лиувилля аналогично тому, как в гл. 14 классическое кинетическое уравнение Больцмана (14.44) было выведено из классического уравнения Лиувилля (14.23) и ряда немеханических допущений ((14.31), (14.32), (14.39)). Как и в классическом случае (см. гл. 13), для квантовых кинетических уравнений разрабатываются модельные представления [177], позволяющие количественно описать неравновесное поведение квантовых газов. Доказана теорема существования и единственности [178] решения задачи Коши для уравнения Уленбека — Юлинга (15.2). Для квантовых газов исходя из уравнения (15.2) также может быть доказана H -теорема Больцмана (см. [175, с. 55]).

15.3. Балансовая трактовка уравнения Уленбека — Юлинга

В классических кинетических уравнениях Больцмана (13.3), (14.2), (14.5), (14.44) столкновительные интегралы имеют структуру, согласующуюся с интуицией и «здравым смыслом»: расходный член (со знаком минус) пропорционален «расходуемой» функции распределения $f(\mathbf{p}_a, t)$, а приходный член (со знаком плюс) — произведению функций распределения тех состояний $(\mathbf{p}'_a, \mathbf{p}'_b, \mathbf{p}'_c)$, из которых пополняется состояние \mathbf{p}_a . Фактически руководство «здравым смыслом» здесь означает использование балансовой идеологии прихода — расхода и стандартной теории вероятностей.

На первый взгляд квантовое кинетическое уравнение (15.2) не подчиняется балансовой идеологии — в нем и расходные (со знаком минус), и приходные (со знаком плюс) члены содержат функции распределения сразу и от начальных, и от конечных состояний. Это идет вразрез со стандартной теорией вероятностей, которая пока еще является единственной теорией вероятностей, пригодной для описания окружающего нас макроскопического мира. Поэтому сделаем попытку согласовать уравнение Уленбека — Юлинга с теорией вероятностей.

Займемся бозонным уравнением (15.7) — перепишем его, раскрыв квадратные скобки под знаком интеграла и сократив члены, содержащие четвертые степени f :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\mathbf{p}_1, t)}{\partial t} &= \\ &= \int w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) \{ f(\mathbf{p}'_1, t) f(\mathbf{p}'_2, t) (1 + \gamma f(\mathbf{p}_1, t) + \gamma f(\mathbf{p}_2, t)) - \\ &\quad - f(\mathbf{p}_1, t) f(\mathbf{p}_2, t) (1 + \gamma f(\mathbf{p}'_1, t) + \gamma f(\mathbf{p}'_2, t)) \} d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}_2. \quad (15.19) \end{aligned}$$

Придадим этому уравнению вид, максимально приближенный к уравнению (14.2):

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\mathbf{p}_1, t)}{\partial t} &= \\ &= \int \{ f(\mathbf{p}'_1, t) f(\mathbf{p}'_2, t) - f(\mathbf{p}_1, t) f(\mathbf{p}_2, t) \} w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}_2 + \end{aligned}$$

$$+ \sum_{i=1,2} \int \{f(\mathbf{p}'_1, t)f(\mathbf{p}'_2, t)f(\mathbf{p}_i, t) - f(\mathbf{p}_1, t)f(\mathbf{p}_2, t)f(\mathbf{p}'_i, t)\} \gamma w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}_2. \quad (15.20)$$

В уравнении (15.20) двухчастичный столкновительный интеграл уже вполне доброкачествен, и только в трехчастичном интеграле балансовую гармонию разрушают функции распределения $f(\mathbf{p}_i, t)$ и $f(\mathbf{p}'_i, t)$, стоящие «не там, где надо». Напомним, что свойством менять переменные интегрирования в подынтегральном выражении обладает δ -функция Дирака [179]

$$f(x)\delta(x-a) = f(a)\delta(x-a).$$

Поскольку в (15.20) в трехчастичном столкновительном интеграле до канонического вида (14.2) не хватает шестикратного интегрирования по $d\mathbf{p}'_3 d\mathbf{p}_3$, имеется возможность в (15.20) и увеличить кратность интегрирования в трехчастичном интеграле, и ввести две δ -функции Дирака [180]:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f(\mathbf{p}_1, t)}{\partial t} = \\ & = \int \{f(\mathbf{p}'_1, t)f(\mathbf{p}'_2, t) - f(\mathbf{p}_1, t)f(\mathbf{p}_2, t)\} w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}_2 + \\ & \quad + \int \{f(\mathbf{p}'_1, t)f(\mathbf{p}'_2, t)f(\mathbf{p}'_3, t) - \\ & \quad - f(\mathbf{p}_1, t)f(\mathbf{p}_2, t)f(\mathbf{p}_3, t)\} w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2, \mathbf{p}'_3) \times \\ & \quad \times d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}'_3 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_3. \quad (15.21) \end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned} w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2, \mathbf{p}'_3) & = \\ & = \sum_{\{i,j,k\}} \sum_{\{l,m,n\}} \delta(\mathbf{p}'_l - \mathbf{p}_i) \delta(\mathbf{p}'_m - \mathbf{p}_i) \times \\ & \quad \times \frac{\gamma w(\mathbf{p}_j, \mathbf{p}_k; \mathbf{p}'_m, \mathbf{p}'_n) + \gamma w(\mathbf{p}_j, \mathbf{p}_k; \mathbf{p}'_l, \mathbf{p}'_n)}{6}, \quad (15.22) \end{aligned}$$

где $\{i, j, k\}$ и $\{l, m, n\}$ означают циклическую перестановку $\{1, 2, 3\}$.

Уравнение (15.21) имеет уже вполне стандартный вид балансового уравнения (14.2). Оно показывает, что уравнение Уленбека —

Юлинга (15.7), записанное для квантовомеханических частиц, испытывающих двухчастичные силовые взаимодействия с сечением (15.8), на самом деле включает в себя и трехчастичные взаимодействия, описываемые функцией (15.22). Интересно, что в последнюю входит силовое двухчастичное сечение $w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2)$, и нет никакого трехчастичного силового взаимодействия. Значит, тройные взаимодействия в уравнении (15.21) имеют несиловую природу. Действительно, уравнение Уленбека — Юлинга применимо тогда, когда тепловая длина де Бройля (15.1) превышает межчастичные расстояния. В результате в квантовом газе любое силовое двухчастичное столкновение происходит в пределах досягаемости несилового обменного воздействия со стороны третьей частицы, и получается, что поведение квантового газа с двухчастичными силовыми столкновениями описывается уравнением (15.22) (полностью эквивалентным уравнению Уленбека — Юлинга (15.7)), обязательно включающим в себя трехчастичный столкновительный интеграл.

В сечении (15.8) четыре степени свободы связаны δ -функциями Дирака, а в функцию (15.22) добавились еще две трехмерные δ -функции Дирака. Таким образом, в 18-мерной функции (15.22) десять степеней свободы связаны δ -функциями Дирака, так что свободными остаются лишь восемь степеней свободы. Между тем исходные импульсы $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ и \mathbf{p}_3 трех сталкивающихся частиц имеют девять степеней свободы. Это означает, что «разрешены» не все трехчастичные столкновения, т. е. эти несиловые трехчастичные столкновения бозонов имеют *резонансный характер* [181, 182]: два из трех столкнувшихся (по закону (15.22)) бозонов приобретают идентичные импульсы — в пределах соотношения неопределенностей Гейзенберга, естественно.

По определению бозоны предпочитают переходить в одинаковые состояния. Фермионы же, наоборот, никогда в одинаковых состояниях не оказываются. Поэтому для фермионов с вероятностью (15.22) запрещены те двухчастичные столкновения, которые у бозонов, напротив, закончились бы трехбозонным резонансным рассеянием. В результате для фермионов в уравнении (15.21) следует из двухчастичного столкновительного интеграла вычесть трехчастичный интеграл. Соответственно появится знак «—» перед трехчастичным интегралом и в уравнении (15.20), так что вместо (15.8) вернемся к уравнению (15.4).

Итак, мы убедились, что квантовое кинетическое уравнение Больцмана (15.2) является таким же чисто балансовым уравнением, как и классические кинетические уравнения Больцмана (13.3), (14.2) и (14.34). Как и для классического газа, из единого уравнения (15.2) как частные случаи выводятся многочисленные законы и соотношения для многочисленных физико-химических свойств квантовых газов.

Все-таки не следует обольщаться и полагать, что квантовомеханическое описание систем многих частиц всегда удастся сделать «естественным» с классической (т. е. макроскопической) точки зрения. Напротив, большинство квантовомеханических теорий для систем многих тел оказывается необычным и экзотичным даже в сравнении со стандартной квантовой механикой. Например, феноменологическая теория сверхпроводимости Гинзбурга—Ландау основывается на уравнении [183]

$$\left(\frac{1}{2m^*}\right) \left[\left(\frac{\hbar}{i}\right) \nabla - \left(\frac{e^*}{c}\right) \mathbf{A} \right]^2 \Psi + \alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi = 0, \quad (15.23)$$

где m^* — коэффициент с размерностью массы; e^* — заряд носителя тока; \mathbf{A} — векторный потенциал $\mathbf{H} = \text{rot} \mathbf{A}$; c — скорость света в вакууме; $|\Psi|^2 = N_s$ — плотность сверхпроводящих электронов, а коэффициенты α, β зависят от температуры (T_c) сверхпроводящего фазового перехода:

$$\alpha(T) = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{T_c} (T - T_c), \quad \beta(T) = \beta_{T_c} = \beta_c.$$

Уравнение (15.23) является стационарным вариантом более общего уравнения

$$i\hbar \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t}\right) = \left(\frac{1}{4m}\right) \left[\left(\frac{\hbar}{i}\right) \nabla - \left(\frac{2e}{c}\right) \mathbf{A} \right]^2 \Psi + \alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi, \quad (15.24)$$

которое называют *кубичным нелинейным уравнением Шредингера—Гинзбурга* [184]. Но, скорее всего, это уравнение описывает электроны в металле при температуре выше критической, а при $T \leq T_c$, как доказывают авторы [183], правильной формой зависимости от времени уравнения Гинзбурга—Ландау является не гиперболическое (волновое) уравнение (15.24), а уравнение параболического (диффузионного) типа

$$\left(\frac{-\pi}{8T_c}\right) \left[\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) - D(\nabla - 2i\mathbf{A})^2 \right] \Delta + \\ + \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right) - \left(\frac{7\zeta(3)}{8\pi^2 T_c^2}\right) |\Delta|^2 \right] \Delta + \kappa(\mathbf{r}, t) = 0,$$

где D — коэффициент диффузии; $\kappa(\mathbf{r}, t)$ — член, определяющий ширину энергетической щели в металле; $\zeta(3)$ — дзета-функция Римана; $\Delta(\mathbf{r})$ — параметр порядка.

В обзоре [185] В. Л. Гинзбург подчеркивает, что уравнение (15.23) дает количественное описание экспериментальных фактов в очень узком диапазоне температур — не далее 0.1 К ниже точки T_c .

Для более адекватного описания сверхпроводимости В. Л. Гинзбург предложил [186, 187] вместо (15.23) уравнение с еще более высокой нелинейностью:

$$\left(\frac{1}{4m_k}\right) \left[\left(\frac{\hbar}{i}\right) \nabla_k - \left(\frac{2e}{c}\right) \mathbf{A}_k \right]^2 \Psi + \\ + \left\{ -a_0 \Theta^{4/3} + b_0 \Theta^{2/3} |\Psi|^2 + g_0 |\Psi|^4 \right\} \Psi = 0,$$

где $\Theta = 1 - (T/T_c)$ — безразмерная температура; $m_k = m/2$, если кристаллическая матрица изотропна. И опять это уравнение является стационарным вариантом *квинтального нелинейного уравнения Шредингера—Гинзбурга*

$$i\hbar \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t}\right) = \left(\frac{1}{4m_k}\right) \left[\left(\frac{\hbar}{i}\right) \nabla_k - \left(\frac{2e}{c}\right) \mathbf{A}_k \right]^2 \Psi + \\ + \left\{ -a_0 \Theta^{4/3} + b_0 \Theta^{2/3} |\Psi|^2 + g_0 |\Psi|^4 \right\} \Psi,$$

которое, как и (15.24), интересно тем, что обладает солитонными решениями [184], которых никогда не бывает у обычного (линейного) уравнения Шредингера.

15.4. Равновесное электромагнитное излучение. Стимулированное излучение

Для равновесного электромагнитного излучения, испускаемого абсолютно черным телом, нагретым до температуры T , М. Планк получил следующую плотность распределения числа фотонов ρ в

зависимости от частоты ν [188]:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{1}{\exp(h\nu/(kT)) - 1}, \quad (15.25)$$

где c — скорость света в вакууме. Для плотности энергии из (15.25) следует

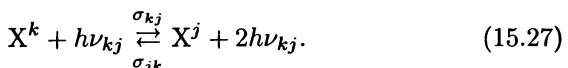
$$U(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{\exp(h\nu/(kT)) - 1}. \quad (15.25')$$

Нетрудно видеть, что (15.25) — частный случай распределения Бозе — Эйнштейна (15.18). Действительно, фотон является бозоном со спином $s = 1$. Ясно, однако, что равновесное распределение (15.25) для фотонов устанавливается, отнюдь, не в результате достижения уравнением (15.7) стационарного режима, ибо сечение фотон-фотонных столкновений ничтожно [189], и поведение фотонного газа редко описывается кинетическим уравнением (15.7). Почти во всех реальных ситуациях фотонный газ достигает равновесия (15.25) посредством взаимодействия с веществом, т. е. с фермионами — элементарными частицами, атомами, молекулами. Впервые один из таких механизмов рассмотрел А. Эйнштейн [190].

Согласно [190], излучающая среда образована атомами, причем излучение частоты ν_{kj} рождается в результате переходов между уровнями $E_0 < E_1 < \dots < E_j < E_k < \dots$ атома X:



где $h\nu_{kj} = E_k - E_j$; A_{kj} — вероятность спонтанного излучения фотона в переходе $k \rightarrow j$ (коэффициент Эйнштейна); σ_{jk} — эффективное сечение резонансного поглощения фотона. Ограничиваясь процессами (15.26), не удастся вывести формулу (15.25) или (15.25'). Поэтому необходимо предположить [190], что наряду с процессами (15.26) в излучающей среде имеют место резонансные процессы



Здесь σ_{kj} — эффективное сечение стимулированного излучения фотона. Тогда уравнение баланса для состояний X^j , X^k можно записать в следующем виде:

$$\frac{d[X^j]}{dt} = A_{kj}[X^k] + B_{kj}U(\nu_{kj})[X^k] - B_{jk}U(\nu_{kj})[X^j], \quad (15.28)$$

где $[X^i]$ — концентрация частиц i , а B_{kj} , B_{jk} — коэффициенты пропорциональности (бимолекулярные константы скорости по кинетической терминологии). В условиях термодинамического равновесия левая часть (15.28) равна нулю, а концентрации $[X_k]$ и $[X_j]$ подчиняются максвелл-больцмановскому распределению

$$\frac{[X^k]}{[X^j]} = \frac{g_k}{g_j} e^{-h\nu_{kj}/(kT)}, \quad (15.29)$$

g_k — статистический вес уровня k .

Кроме того, согласно *принципу детального равновесия* (первому соотношению Эйнштейна — для процесса излучения), можно записать

$$g_j B_{jk} = g_k B_{kj}, \quad (15.30)$$

так что при термодинамическом равновесии из (15.28) следует

$$U(\nu_{kj}) = \frac{g_k}{g_j} \cdot \frac{A_{kj}}{B_{jk} (e^{h\nu_{kj}/kT} - 1)}. \quad (15.31)$$

Сравнение (15.31) с (15.25') позволяет получить *второе соотношение Эйнштейна*:

$$B_{kj} = \frac{c^3}{8\pi h\nu_{kj}^3} A_{kj}. \quad (15.32)$$

Если вместо коэффициентов B_{kj} , B_{jk} ввести эффективные сечения σ_{kj}

$$\frac{g_j}{g_k} B_{jk} = B_{kj} = \frac{c\Gamma_{\text{полн}}}{h\nu_{jk}} \sigma_{kj}, \quad (15.33)$$

то из (15.32) получаем выражения для эффективных сечений процессов (15.26) и (15.27):

$$\frac{g_j}{g_k} \sigma_{jk} = \sigma_{kj} = \frac{\Lambda_{jk}^2}{8\pi} \frac{A_{kj}}{\Gamma_{\text{полн}}}, \quad (15.34)$$

где $\Gamma_{\text{полн}}$ — полная ширина спектральной линии; Λ_{jk} — резонансная длина волны:

$$\Lambda_{jk} = c/\nu_{jk}. \quad (15.35)$$

Формулы (15.34) служат основой для вычисления резонансных сечений в фотохимии и лазерохимии. Они согласуются с квантово-механическими [191] формулами Брейта — Вигнера для дифференциального сечения процесса (15.27)

$$\sigma_{kj}(E) = \frac{\Lambda_{kj}^2}{2\pi} \cdot \frac{(1/4)(\hbar\Gamma_{kj})(\hbar\Gamma_{\text{полн}})}{(E - E_{kj})^2 + (1/4)(\hbar\Gamma_{\text{полн}})^2}, \quad (15.36)$$

где $E_{kj} = h\nu_{kj}$ — энергия резонансного перехода; Γ_{kj} — парциальная ширина резонанса в переходе $k \rightarrow j$:

$$\Gamma_{kj} = \frac{1}{\tau_k(1 + \alpha_k)} \equiv A_{kj}, \quad (15.37)$$

α_k — коэффициент безрадиационной конверсии перехода (15.26); τ_k — время жизни k -го уровня.

В современной литературе встречаются работы [192–194], в которых предлагаются те или иные модификации 2-го соотношения Эйнштейна (15.32) и эквивалентной ему формулы (15.34). Авторы не указывают, однако, как можно при этом избежать противоречия со стандартной квантовой теорией столкновений, из которой получено дифференциальное сечение (15.36), ибо интегрирование формулы (15.36) для падающего излучения лоренцевской формы (см., например, выражение (С. 18) в [195]) дает в точности эффективное сечение (15.34):

$$\frac{g_j}{g_k} \sigma_{jk} = \sigma_{kj} = \frac{\Lambda_{jk}^2}{8\pi} \cdot \frac{\Gamma_{kj}}{\Gamma_{\text{полн}}}. \quad (15.38)$$

Более того, в [188] показано, что планковская функция распределения (15.25') после интегрирования по всем частотам дает закон Стефана — Больцмана

$$U(T) = \int_0^{\infty} U(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} T^4, \quad (15.39)$$

который был теоретически выведен Л. Больцманом в 1884 г. без какого-либо упоминания об атомах, а лишь на основании первого и второго начал термодинамики, закона аддитивности энергии теплового излучения и введенного Дж. Максвеллом представления о световом давлении. Таким образом, малейшие модификации формул

(15.32) и (15.34) означают модификацию планковского распределения (15.25) и, следовательно, противоречие первому либо второму началам термодинамики.

В связи с вышеизложенным возникает вопрос, а возможны ли хоть какие-нибудь обобщения или отклонения от соотношений (15.32), (15.34), (15.36) и планковского распределения (15.25)? Оказывается, все-таки возможны.

Во-первых, распределения (15.25) и (15.25') выведены для электромагнитного излучения в вакууме. Если же рассматривается равновесное тепловое излучение в некоторой среде с показателем преломления $n = n(\nu)$, то формулы (15.25) должны быть обобщены [196]:

$$U(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot n^3 \frac{d \ln(\nu n)}{d \ln \nu} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/(kT)} - 1}. \quad (15.40)$$

Естественно, при этом определенным образом изменятся и соотношения (15.32) и (15.34).

Еще на одну возможность модификации закономерностей (15.32) и (15.34) было указано в [197]. Дело в том, что планковские распределения (15.25) связаны с первым и вторым началами термодинамики через операцию интегрирования (15.39). Поэтому законам термодинамики не противоречат модификации соотношений (15.32) и (15.34), приводящие к отклонениям от планковского распределения (15.25) лишь на множестве меры нуль, которые не изменяют интеграла (15.39). Аргументы в пользу такой возможности имеются [198].

Закономерности (15.32), (15.34) и (15.36) являются рабочим инструментом не только для фотохимии и лазерохимии, но и в исследованиях по ядерному гамма-резонансу. Так, для вычисления сечения поглощения резонансных гамма-квантов в эффекте Мессбауэра применяют [199] формулы (15.34) и (15.36), в которых

$$\Gamma_{kj} = f_M \frac{1}{\tau_k(1 + \alpha_k)} \quad (f_M - \text{фактор Мессбауэра}). \quad (15.41)$$

Эти же формулы используются в исследованиях по проблеме создания гамма-лазера [195, 200]. От возможности (или невозможности) обобщения закономерностей (15.32), (15.34) и (15.36) зависит выбор стратегии в экспериментальной реализации стиму-

лированного излучения ядер и достижении гамма-лазерного эффекта [198, 201, 202]. Последние экспериментальные данные о стимулированном излучении ядер и их квантовоэлектродинамическая трактовка указывают [203] на незыблемость 2-го соотношения Эйнштейна (15.32) и эквивалентных ему формул (15.34) и (15.38).

Незыблемость 2-го соотношения Эйнштейна означает невозможность построения γ -лазера на принципе стимулированного излучения (15.27) в любом ядерном переходе $X^k \rightarrow X^j$. Действительно, относительная интенсивность «мессбауэровских» переходов равна [195]

$$\text{КПД} = \Phi/\Phi_{\text{рез}} = f_M \sigma_{\text{рез}} [n^*] x, \quad (15.42)$$

где f_M — фактор Дебая—Валлера; $[n^*]$ — концентрация излучающего уровня; x — длина пробега γ -кванта в источнике; $\Phi_{\text{рез}}$ — поток стимулирующих (спонтанно испущенных) резонансных γ -квантов. Для короткоживущих ядерных изомеров с временем жизни не более 1 мкс сечение (15.38) приближается к волновому значению $\sigma_{\text{рез}} = 10^{-18} - 10^{-20} \text{ см}^2$, но концентрацию не удастся поднять выше $[n^*] = 10^3 \text{ см}^{-3}$. Поэтому для идеального случая $f_M = 1$ и длины $x = 100 \text{ см}$ выход (15.42) не превысит $10^{-10}\%$.

Существуют и долгоживущие изомеры ($^{125\text{m}}\text{Te}$, $^{119\text{m}}\text{Sn}$, ...), для которых можно создать концентрации $[n^*] = 10^{20} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$, т. е. поднять их на 17–18 порядков. Но для таких γ -излучателей ровно на эти 17–18 порядков уменьшатся и парциальная ширина (15.41), и сечение (15.38), так что опять КПД = $10^{-10}\%$.

Все-таки γ -лазерный эффект возможен за счет другого явления — кооперативного γ -сверхизлучения. Кооперативное сверхизлучение в оптическом диапазоне известно (эффект Дикке [204, 205]). Чтобы реализовать его, нужно позаботиться о том, чтобы возбужденные атомы (молекулы) находились в когерентных состояниях, а набегающая волна сверхизлучения попадала в фазу с каждым элементарным излучателем [206]. Такие эксперименты очень сложны и в ядерной области казались совершенно нереальными с точки зрения обычной (линейной) теории излучения [207]. Однако учет нелинейных эффектов показал, что ядерные элементарные излучатели могут автокогерентизироваться [208–211], если они помещены в подходящую твердую матрицу. А условие синхронизма с набегающей электромагнитной волной автоматически достигается при достаточно низкой темпера-

туре, когда гейзенбергова неопределенность возбужденного ядра оказывается больше длины волны γ -излучения [212]. В итоге в прямых экспериментах [213] удалось достигнуть 1–2%-ной КПД (15.42) для некоторых долгоживущих изомеров (^{123m}Te , ^{125m}Te).

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ БОЛЬЦМАНА ДЛЯ РЕСУРСОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

16.1. Грубозернистая функция распределения

В предыдущих главах мы широко и уверенно использовали понятия концентрации и функции распределения. При этом предполагалось, что читатель вместе с авторами не имеет каких-либо сомнений в том, *что* понимать под концентрацией $[X]$ химического компонента X и *что* понимать под функцией распределения $f_X(y, \mathbf{r})$ компонента X по параметру y в пространственной точке \mathbf{r} . Концентрация определяется как результат интегрирования функции распределения по параметру y (см., например, формулу (13.1)):

$$[X]_{\mathbf{r}} = \int f_X(y, \mathbf{r}) dy. \quad (16.1)$$

Ну, а функция распределения $f_X(y, \mathbf{r})$ — это как бы та же концентрация частиц X в пространственной точке \mathbf{r} , но детализированная по параметру y .

Однако при более глубоком рассмотрении, казалось бы, ясно начертанная картина исчезает. Во-первых, функцию распределения нельзя наблюдать экспериментально. Во-вторых, строго говоря, в каждой пространственной точке \mathbf{r} реакционного сосуда либо находится одна молекула (пока ее диаметр покрывает точку \mathbf{r}), либо нет ни одной. Какая уж тут концентрация частиц X в точке \mathbf{r} , детализированная по параметру y ?

Ясно, что без теории вероятностей никак не обойтись. Формально определим одномерную функцию распределения (плотность распределения) $f(x, t)$ по параметру x как вероятность $dw = f(x, t)dx$ обнаружить элемент системы в момент времени t в элементе объема dx вблизи точки x . Многомерную функцию распределения $f(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_m, t)$ определим как вероятность обнаружить элементы системы в момент времени t в элементе объема $dx_1 dx_2 \dots dx_j \dots dx_m$ вблизи точки с координатами $(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_m)$. Но необходима немалая изобретательность, чтобы в каждом конкретном случае суметь построить функцию

распределения, пользуясь таким определением. При этом следует учитывать, что под «пространством» не обязательно подразумевать наше реальное, евклидово пространство (когда $m = 3$), а может иметься в виду и абстрактное пространство. Например, в функции (13.18) параметры x_1, x_2, x_3 — это составляющие импульса p_a , а в функции (14.26) параметры x_1, x_2, x_3 — это составляющие координаты r_i , а параметры x_4, x_5, x_6 — составляющие импульса p_i .

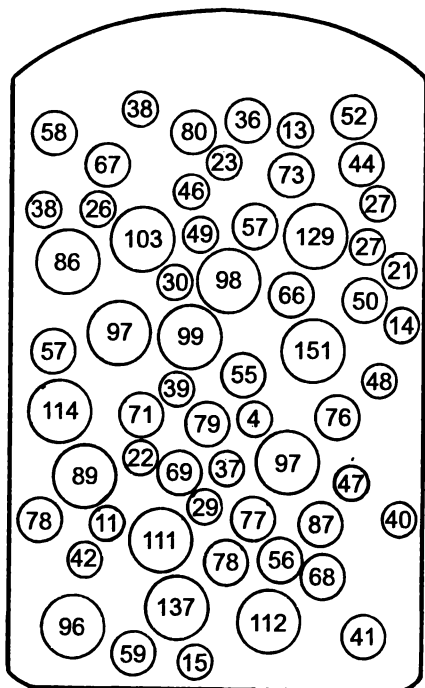


Рис. 21. Система однотипных элементов, извлекающих ресурс из общего резервуара.

Запас ресурса в элементах (в относительных единицах) обозначен числом. Элементы могут также обмениваться ресурсом между собой, например, в «мгновенных» парных взаимодействиях.

Вообще в этой главе абстрагируемся от координат и импульсов. Посмотрим на рис. 21. На нем изображены однотипные элементы (кружки), «плавающие» в однородной среде некоторого ресурса, и все это заключено в некоторую емкость, которая удерживает

ресурс и элементы в едином объеме, в результате чего реализуется ресурсообменивающаяся система. Полагаем, что элементы различаются по запасу ресурса и могут обмениваться ресурсом между собой путем «мгновенных» парных взаимодействий (иначе — в «столкновениях»), а также извлекать ресурс из единого (централизованного) источника. Примерами ресурсообменивающихся систем являются любые эмульсии (элементы — капли, ресурс — диспергированная жидкость, централизованный источник ресурса — раствор), дождевое облако (элементы — капли, ресурс — вода, централизованный источник ресурса — насыщенный влагой воздух), все газы (элементы — молекулы, ресурс — кинетическая энергия, централизованный источник ресурса — внешний потенциал).

Всего на рис. 21 изображен 61 элемент, запас ресурса в каждом из них (в относительных единицах) обозначен числом. Как для этой системы построить функцию распределения? Если быть вполне строгим, то следует составить таблицу, в которой элементы расположены в порядке возрастания их значений, и указать для каждого элемента количество ($x = 1, 2, \dots, 151$) заключенного в нем ресурса и число (n''_x) элементов с запасом ресурса x :

$$n''_1 = 0, n''_2 = 0, n''_3 = 0, n''_4 = 1, n''_5 = 0, \dots, n''_{151} = 1, n''_{>151} = 0. \quad (16.2)$$

На рис. 22 эти данные представлены графически столбиками n''_x .

Однако произведенная процедура имеет мало пользы — можно лишь вычислить среднее значение для ряда (16.2)

$$\langle n''_x \rangle = \frac{1}{61} \sum_x^{151} n''_x = 61, 3$$

и квадрат дисперсии $\sigma^2 = \langle (n''_x - \langle n''_x \rangle)^2 \rangle$, но это не открывает какой-либо закономерности в системе, изображенной на рис. 21. Кроме того, «функция», изображаемая на рис. 22 столбиками n''_x , не дифференцируема и не интегрируема, так что с ней невозможны аналитические операции. Правда, из рис. 22 видно, что столбики n''_x в диапазоне x от 35 до 80 расположены чаще, чем при других значениях x . Это наблюдение дает зацепку, с помощью которой можно продвинуться дальше, а именно, оценить количественно частоту расположения столбиков n''_x вдоль оси x . Для этого представим графически число столбиков n''_x , например, на отрезках Δx длиной 5

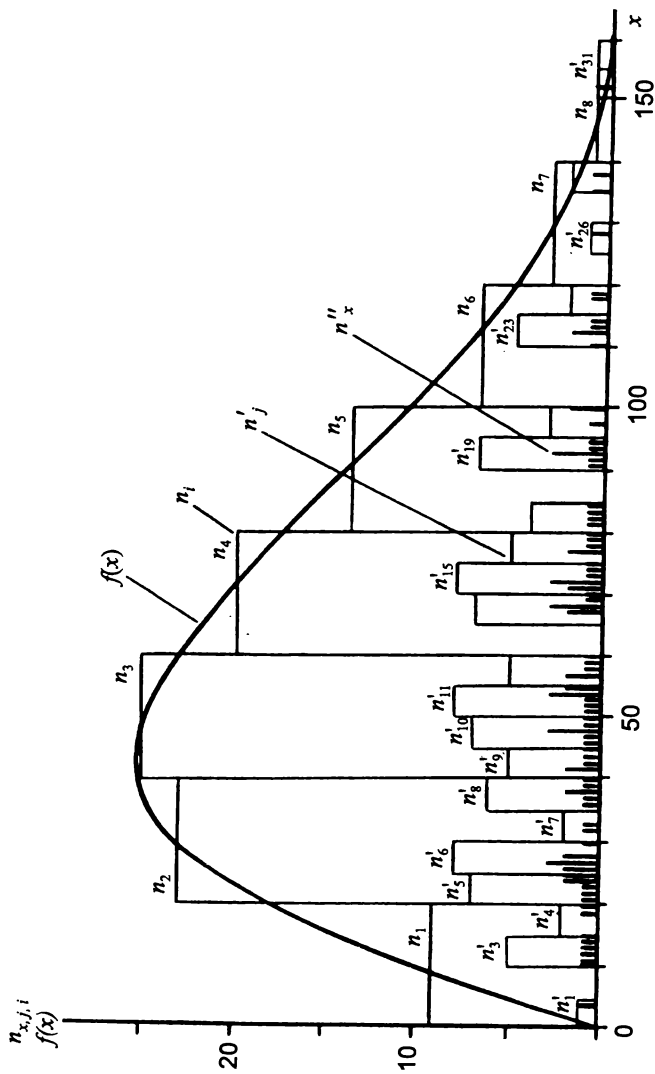


Рис. 22. Гистограммы чисел заполнения n''_x , n'_y и n_i в пространстве ячеек x, y и i соответственно для системы элементов, изображенных на рис. 21. Гладкая огибающая гистограммы — грубозернистая функция распределения $f(x)$.

единиц x . При этом получим столбики n'_j :

$$n'_1 = 1, n'_2 = 0, n'_3 = 5, n'_4 = 2, n'_5 = 7, \dots, n'_{31} = 1, n'_{>31} = 0, \quad (16.3)$$

которые в виде гистограммы представлены на том же рис. 22.

Получившаяся картина едва ли лучше ряда (16.2) — видно только, что столбики n'_j выше и чаще расположены в диапазоне j от 7 до 16. Поэтому посильнее огрубим информацию, для чего вместо ряда (16.3) найдем число столбиков n''_x на отрезках Δx длиной 20 единиц:

$$n_1 = 8, n_2 = 24, n_3 = 25, n_4 = 20, n_5 = 14, n_6 = 7, \quad (16.4)$$

$$n_7 = 3, n_8 = 1, n_{>8} = 0.$$

Гистограмма n_i для ряда (16.4), также представленная на рис. 22, обладает уже определенной гармонией: ее можно приближенно представить гладкой огибающей кривой $f(x)$, которую можно записать аналитически (в виде формулы), а затем интегрировать, дифференцировать, разлагать в ряды и т. д. Функция $f(x)$, приближенно представляющая гистограмму «чисел заполнения» n_i в «пространстве» ячеек i , называется *грубозернистой функцией распределения* (см. [214] и [168, с. 25]).

В каждый фиксированный момент времени t функция распределения $f(x, t)$ однозначно описывает свою систему ресурсообменивающихся элементов. Конечно, полного описания функция $f(x, t)$ не дает: представленная в $f(x, t)$ информация огрублена ровно настолько, чтобы выявить (но еще не утерять) *системные свойства* исследуемого набора ресурсообменивающихся элементов. Ранее мы уже поясняли физический смысл функции распределения, но теперь $f(x, t)dx$ — это не вероятность обнаружить элемент системы в элементе объема dx , а *число* элементов физико-химической системы в грубозернистом элементе объема dx вблизи точки $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$.

Для физико-химических систем, достигших равновесия, т. е. не претерпевающих никаких изменений с течением времени, наиболее типичным является экспоненциальное распределение

$$f_{\text{равн}}(x) = \alpha e^{-\beta x}, \quad (16.5)$$

где α — нормирующий множитель и $\beta > 0$ — некоторая постоянная, причем α и β от времени не зависят. По экспоненте (16.5) распределены капельки жидкости в равновесном тумане и капельки жира

в молоке. Кинетическая энергия звезд в звездных скоплениях и галактиках также распределена по экспоненте. Если же «элементами» являются атомы или молекулы, а «ресурсом» — энергия E , то распределение (16.5) превращается в так называемый канонический ансамбль Гиббса

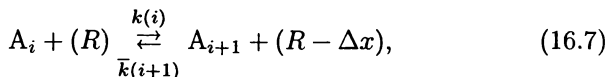
$$f_{\text{равн}}(E) = \frac{1}{Z} e^{-E/(kT)}, \quad (16.6)$$

где Z — плотность состояний, помимо нормировки учитывающая вырождение некоторых энергетических уровней. Конкретным примером ансамбля Гиббса является распределение молекул по их кинетическим энергиям (13.22).

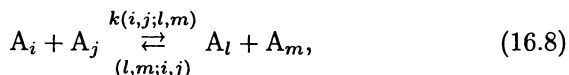
16.2. Балансовый вывод кинетических уравнений больцмановского типа

Возможность единого описания ансамбля того или иного типа ресурсообменивающихся элементов — это еще не главное полезное свойство грубозернистой функции распределения. Главное же в том, что она дает возможность математически описать временную эволюцию вышеупомянутого ансамбля и предсказать его будущее. Именно в этом смысле соответствующее уравнение, которому подчиняется эволюция во времени функции $f(\mathbf{r}, \mathbf{x}, t)$, носит название *кинетического*. Найдем это уравнение исходя из *балансовой* идеологии, т. е. из законов сохранения и теории вероятностей.

Рассмотрим самый простой, но все же не тривиальный случай, когда изменение элементов во времени происходит в результате протекания лишь двух типов процессов. Первый тип — элемент A_i превращается в элемент A_{i+1} в результате извлечения из резервуара порции ресурса R , равной величине крупноструктурной ячейки Δx :



где k и \bar{k} — константы скорости прямого и обратного процессов, зависящие от значения индекса i . Второй тип — пара элементов A_i и A_j с запасами ресурса i и j при взаимодействии обмениваются ресурсом, в результате чего получается пара A_l и A_m с запасами ресурса l и m :



причем количество ресурса в акте обмена (16.8) сохраняется:

$$i + j = l + m. \quad (16.9)$$

Если не вдаваться в тонкости динамики элементарных процессов (16.7), (16.8), а рассматривать их как мгновенно протекающие акты (т. е. и время рассматривать «грубозернисто»), то элементарные процессы (16.7), (16.8) для полного набора элементов ($A_1, A_2, \dots, A_i, \dots, A_{\max}$) можно описать с помощью обычной химической кинетики:

$$\begin{aligned} \frac{d[A_i]}{dt} = & \bar{k}(i+1)[R][A_{i+1}] - \bar{k}(i)[R][A_i] + k(i-1)[R][A_{i-1}] - k(i)[R][A_i] + \\ & \sum_{l=1}^{\max} \sum_{m=1}^{\max} \sum_{j=1}^{\max} k(l, m; i, j)[A_l][A_m] - \sum_{j=1}^{\max} \sum_{l=1}^{\max} \sum_{m=1}^{\max} k(i, j; l, m)[A_i][A_j], \end{aligned} \quad (16.10)$$

где $i = 1, 2, \dots, \max$. В уравнениях (16.10) $[Q]$ означает концентрацию компонента Q , причем в правой части положительные члены описывают приход компонента A_i (увеличение его концентрации) в процессах (16.7), (16.8), а отрицательные члены — расход компонента A_i .

Для реальных систем значение $i = \max$ может составлять миллионы и миллиарды, столько же уравнений будет содержаться в наборе (16.10), поскольку каждое из этих уравнений описывает приход — расход лишь одного компонента A_i . Решить такой набор зацепляющихся уравнений практически невозможно, а если и можно было бы, то бесполезно, так как никто не обнаружил бы какой-либо закономерности или тенденции в решенной задаче, когда она представлена миллионом или миллиардом функций. Но мы уже научились разумно огрублять информацию. Действительно, для момента времени t в районе координатного грубого зерна $\mathbf{r} \div \mathbf{r} + \Delta \mathbf{r}$ упорядоченный набор концентраций $[A_1], [A_2], \dots, [A_i], \dots, [A_{\max}]$, эквивалентный набору чисел заполнения $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_{\max}$, можно без большой ошибки заменить грубозернистой функцией распределения $f(\mathbf{r}, x, t)$.

При удачном выборе величины Δx набор констант скорости $k(i)$, $\bar{k}(i)$ и $k(i, j; l, m)$ также можно с приемлемой точностью представить «грубозернистыми» функциями $k(x)$, $\bar{k}(x)$ и $k(x, y; z, u)$ соответственно. Наконец, суммы в уравнениях (16.10) при достаточно

мелких ячейках Δx можно хорошо аппроксимировать интегралами. В результате весь набор уравнений (16.10) заменяется одним интегродифференциальным уравнением [215]

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\mathbf{r}, x, t)}{\partial t} + [R] \frac{\partial k(x) f(\mathbf{r}, x, t)}{\partial x} - [R] \frac{\partial \bar{k}(x) f(\mathbf{r}, x, t)}{\partial x} = \\ = \int_0^{\infty} \{k(z, u; x, y) f(\mathbf{r}, z, t) f(\mathbf{r}, u, t) - \\ - k(x, y; z, u) f(\mathbf{r}, x, t) f(\mathbf{r}, y, t)\} dy dz du, \quad (16.11) \end{aligned}$$

которое и является искомым уравнением, описывающим временную эволюцию грубозернистой функции распределения. Конечно, оно достаточно сложно, но все же несравнимо проще набора уравнений (16.10) для концентраций $[A_1]$, $[A_2]$, ..., $[A_i]$, ..., $[A_{\max}]$.

Уравнение (16.11) и есть искомое *кинетическое уравнение*. Оно имеет такую же структуру, как и кинетическое уравнение Больцмана (13.3). Второй и третий члены в левой части (16.11) логично назвать «дрейфовыми членами», так как они отражают дрейф функции распределения $f(\mathbf{r}, x, t)$ по параметру x в результате того, что каждая частица изменяет свой запас ресурса под действием внешнего резервуара ресурса (внешнего потенциала, если x является кинетической энергией или импульсом, как в (13.3)). Интегральный член в (16.11) логично называть «столкновительным интегралом», поскольку в «грубозернистом» времени мгновенно протекающие акты (16.8) не отличаются от актов столкновений, при которых два элемента (i и j) мгновенно обмениваются содержащимся в них ресурсом по закону сохранения (16.9).

Сколько полезны и сколько точны кинетические уравнения (16.11)? Ведь, казалось бы, можно полностью описать временную эволюцию любой системы элементов вместе с ресурсом и сосудом через временную эволюцию каждого элемента в отдельности с помощью уравнения Шредингера или, если ограничиваться классическим приближением, с помощью ньютоновой динамики. (Такой подход называется *методом Лагранжа*.) Однако для реальных физико-химических систем, содержащих триллионы и квадриллионы частиц, потребуется составить и решить также триллионы и квадриллионы уравнений. Такая задача еще менее выполнима, чем решение системы уравнений (16.10), и никакому разуму не удастся

не то что осмыслить, но даже обозреть решение. Значит, необходимо как-то укрупнить, огрубить информацию, посмотреть на систему «издали», как теперь геологи смотрят на Землю из космоса.

Первое огрубление производится путем перехода от уравнений динамики к уравнениям (16.10), но и оно, как уже отмечалось, недостаточно. Второе огрубление осуществляется при переходе к грубозернистой функции распределения $f(\mathbf{x}, t)$ и уравнению (16.11). (Такой подход называют *методом Эйлера*.) Уравнение (16.11) уже достаточно просто и компактно и позволяет уловить наиболее общие свойства ресурсообменивающейся системы.

Поучительно отметить то, что больцмановское кинетическое уравнение (16.11) в этой главе мы получили исходя из балансовых уравнений (16.10), т. е. вне связи с какой-либо механикой (классической или квантовой). Механика нам понадобилась бы только при необходимости теоретически вычислить константы скорости элементарных процессов (16.7) и (16.8). Но само кинетическое уравнение (16.11) и его структура к механике не имеют никакого отношения. Это обстоятельство существенно для опровержения концепции *редукционизма*, согласно которому химия является частным разделом физики, а конкретно — квантовой механики атомов и молекул. На редукционизм вроде бы работает и метод Н. Н. Боголюбова, позволяющий из механического уравнения Лиувилля (14.23) вывести кинетическое уравнение Больцмана (14.44), на котором, как было показано в гл. 13, строится вся химическая термодинамика. Но уже в гл. 14 мы подчеркивали, что кинетическое уравнение (14.44) не представляется возможным вывести из одного лишь уравнения (14.23), а удастся это сделать только после привнесения немеханических допущений и условий (14.31) и (14.39), которые в неявном виде вводят в рассмотрение балансовую идеологию и стандартную теорию вероятностей. А в этой главе мы убедились, что балансовая идеология и теория вероятностей позволяют получить кинетические уравнения (16.10) и (16.11) вообще без упоминания о какой-либо механике. Так что *редукционизм* бездоказателен, и химия не сводится к физике — механике (не говоря о том, что биология не сводится к химии, а социология — к биологии [216, 217]).

В чем же тогда полезность и даже незаменимость для химии квантовой механики, метода Боголюбова и других физических теорий? А в том, что только последние дают инструмент для дедуктивного чисто теоретического вычисления констант скоростей, ре-

акционных сечений и других *феноменологических коэффициентов* в кинетических уравнениях и других макроскопических законах химии. Например, в кинетическом уравнении Больцмана (14.44), полученном по методу Боголюбова, в отличие от уравнения (13.3), получаемого интуитивно, сразу видна связь феноменологических коэффициентов с межмолекулярным потенциалом $\Phi(|\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}'|)$.

16.3. Равновесное экспоненциальное распределение

Для большинства физико-химических систем характерно то, что у них акты (16.8) обмена ресурсом между парами элементов имеют одинаковую вероятность как для прямого, так и для обратного процесса, т. е. константы скорости прямого и обратного процессов равны:

$$k(i, j; l, m) = k(l, m; i, j). \quad (16.12)$$

Соотношение (16.12) является одним из выражений так называемого *принципа детального равновесия*. Этим термином физики и химики хотят подчеркнуть, что, вообще говоря, следует отличать макроскопическое равновесие от равновесия в каждой микроскопической стадии общего процесса [218].

Если в акте обмена (16.8) не выдерживается закон сохранения ресурса (16.9), то принцип детального равновесия может и не соблюдаться. Например, в столбе пыли или струе песка твердые частички обмениваются кинетической энергией, однако при этом из-за трения заметная часть энергии уходит в теплоту, т. е. закон сохранения ресурса (16.9) нарушается, а потому нет никаких оснований ожидать выполнения соотношений (16.12). Но на молекулярном уровне и тем более в мире атомов и элементарных частиц любые парные взаимодействия (16.8) протекают без трения, а потому для них принцип детального равновесия выполняется, и соответствующая грубозернистая константа скорости $k(x, y; z, u)$ оказывается симметричной:

$$k(x, y; z, u) = k(z, u; x, y). \quad (16.13)$$

В мире атомов и молекул принцип детального равновесия выполняется и в процессах (16.7), а потому

$$k(x) = \bar{k}(x). \quad (16.14)$$

При наличии соотношений (16.13) и (16.14) уравнение (16.11) упрощается:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\mathbf{r}, x, t)}{\partial t} + [R] \frac{\partial k(x)}{\partial x} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, x, t)}{\partial x} = \\ = \int_0^{\infty} k(x, y; z, u) \{f(\mathbf{r}, z, t)f(\mathbf{r}, u, t) - f(\mathbf{r}, x, t)f(\mathbf{r}, y, t)\} dydzdu, \end{aligned} \quad (16.15)$$

где концентрация ресурса в резервуаре $[R]$ может быть функцией времени t и координаты \mathbf{r} .

Рассмотрим теперь один частный, но весьма важный случай. А именно, положим, что резервуар ресурса исчерпан ($[R] = 0$), а система достигла равновесия, т. е. $\partial f/\partial t = 0$. Найдем получившуюся равновесную функцию распределения $f_{\text{равн}}(x)$. При условиях $[R] = 0$ и $\partial f/\partial t = 0$ в уравнении (16.15) столкновительный интеграл оказывается равным нулю. А поскольку функция $k(x, y; z, u)$ неотрицательна, то в силу известных теорем интегрального исчисления приходим к выводу, что для этого должно равняться нулю выражение в фигурных скобках в интеграле уравнения (16.15):

$$f_{\text{равн}}(z)f_{\text{равн}}(u) - f_{\text{равн}}(x)f_{\text{равн}}(y) = 0. \quad (16.16)$$

При выполнении закона сохранения ресурса (16.9), или, иначе, $z+u = x+y$, единственной функцией [149], удовлетворяющей функциональному уравнению (16.16), является экспонента (16.5). Экспоненциальное распределение (16.5) и есть искомое равновесное распределение в одномерном случае. В трехмерном случае постоянную α следует разделить на плотность состояний. Например, если «элементами» являются атомы или молекулы, а «ресурсом» — энергия E , то (16.5) превращается в канонический ансамбль Гиббса (16.6).

В дисперсных системах реализуется одномерная (по координате x) функция распределения $f(\mathbf{r}, x, t)$, где x — масса коллоидной частицы. Поэтому в равновесной дисперсной системе массы коллоидных частиц должны быть распределены по экспоненте (16.5) [219]. Правда, следует иметь в виду, что любые химические дисперсные системы, в принципе, неустойчивы в термодинамическом смысле из-за того, что большая поверхность раздела между частицами золя и дисперсионной средой является источником свободной

поверхностной энергии [220]. Свободная энергия стремится к минимуму, который может быть достигнут только при замене множества мелких частиц несколькими (в пределе — одной) крупными частицами. Поэтому в химических дисперсных системах распределение (16.5) всегда является квазиравновесным.

16.4. Неэкспоненциальные равновесные распределения

Немного отвлечемся от химии — ведь обмен теми или иными ресурсами очень широко распространен в неживой и живой природе: геологические структуры обмениваются веществом, астрономические объекты обмениваются веществом и энергией, живые организмы извлекают пищу из окружающей среды либо поедают друг друга. Наконец, в человеческом обществе индивиды и целые организации извлекают, производят и обмениваются самыми различными ресурсами. Какие же типы равновесных распределений реализуются во всех этих случаях?

В 1897 г. итальянский экономист В. Парето [221] опубликовал количественные данные о распределении числа граждан и предприятий наиболее развитых государств Европы по величине их доходов x . Оказалось, что это распределение имеет степенной вид

$$F(x) = \text{const } x^{-j}, \quad (16.17)$$

где показатель j близок к 2. Экономисты называют функцию (16.17) распределением Парето (см. кривую 4 на рис. 23).

В 1926 г. А. Дж. Лотка построил распределение числа научных сотрудников в зависимости от числа опубликованных ими статей [222]. Получилась функция (16.17) с показателем j , варьирующимся от 2 до 3. Науковеды стали называть распределение (16.17) законом Лотки (кривая 1 на рис. 23).

Лингвисты, подсчитав встречаемость различных слов в литературном и разговорном языках, тоже получили распределение (16.17), которое они называют распределением Ципфа [223]. Распределение числа коллекционеров по размерам (и ценности) их коллекций в Ленинграде (кривая 2) и распределение числа вкладчиков сберкасс Москвы по размерам их вкладов (кривая 3) также подчиняются закону (16.17) [224].

Итак, похоже, что в первом приближении элементы любых систем и любых ресурсов, порожденных человеком, распределены не по экспоненциальному, а по степенному закону (16.17).

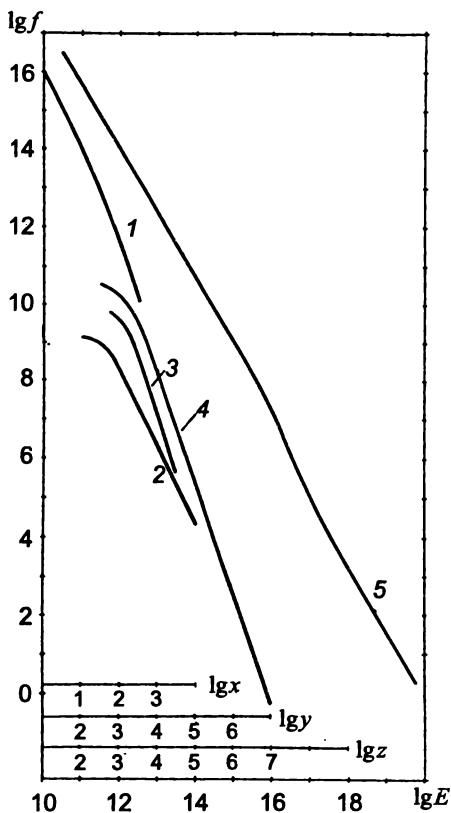


Рис. 23. Функции распределения (в относительных единицах), реализующиеся в социальных системах.

1 — распределение авторов по числу x опубликованных ими статей (закон Лотки) [222]; 2 — плотность распределения филателистов в зависимости от стоимости коллекции y (руб., в ценах 1976 г.) [224]; 3 — распределение вкладчиков сберкасс (Москва, 1940 г.) в зависимости от величины вклада y [224]; 4 — распределение предприятий по их доходам z (распределение Парето) [221]. На графике представлена также зависимость спектра первичных космических лучей от их энергии E (кривая 5) [226].

Б. А. Трубников [223] усмотрел в степенном законе (16.17) одну общую закономерность — это **закон распределения конкурентов**. По этому же закону распределены обитатели Мирового океана в зависимости от их размеров [223], а также города США и СССР в зависимости от числа жителей в них [223, 225].

После всего вышеизложенного представляется довольно удивительной информация о том, что степенное распределение (16.17) весьма широко распространено и в неживой природе. Так, по закону (16.17) с показателем $j = 2$ распределена энергия космических лучей во всем исследованном к настоящему времени диапазоне энергий (до 10^{20} эВ) (кривая 5 на рис. 23) [226, 227]. Степенной вид (16.17) имеет распределение числа малых космических тел по их

массам (m) в диапазоне, охватывающем 30 (!) порядков величин m [223]. Экспериментально установлено, что распределение лавин по их длине, объему перемещаемого материала и диссипированной энергии подчиняется степенному закону [228]. Это же относится и к землетрясениям [228]. Наконец, почти химический пример: в почвах, а также в порошках, получаемых при дроблении, распределение зерен по размерам (d), согласно Фляйшеру [229], подчиняется также степенному распределению:

$$N(d) = \begin{cases} 0 & \text{при } d < d_{\min}, \\ \frac{d_{\min}}{d^2} & \text{при } d \geq d_{\min}, \end{cases} \quad (16.18)$$

где $N\Delta d$ — число частиц с диаметром в диапазоне $d \div d + \Delta d$.

В [223, 228] отмечены трудности, которые возникают при попытке теоретического обоснования распределения (16.17): часто доказательства основаны на предпосылках, которые подтверждаются фактами с не меньшим трудом, чем сам закон конкурентных распределений (16.17). Но в работе Л. И. Розоноэра [230] показано, что процессы обмена, распределения и перераспределения любых ресурсов в стационарной ситуации подчиняются законам термодинамики. А в гл. 13 мы убедились, что все законы термодинамики являются следствием стационарного решения кинетического уравнения Больцмана (13.3). Следовательно, есть все основания для того, чтобы применить кинетическое уравнение больцмановского типа (16.11) для обоснования и вывода закона конкурентных распределений (16.17). При этом мы не имеем права использовать уравнение (16.15), поскольку не можем ожидать выполнения принципа детального равновесия (16.13) или (16.14) в дисперсных химических системах, системах космических тел и тем более в живых и социальных системах.

Рассмотрим сначала случай извлечения элементами ресурса из единого резервуара при полном отсутствии актов перераспределения ресурса между элементами. Это означает, что для всех процессов (16.7) и (16.8) мы положим равными нулю все константы скорости кроме $k(i)$. Кроме того, пренебрегаем зависимостью функции распределения $f(\mathbf{r}, x, t)$ от пространственной координаты \mathbf{r} . В результате уравнение (16.11) существенно упрощается:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} + [R] \frac{\partial k(x, t) f(x, t)}{\partial x} = 0. \quad (16.19)$$

Найдем ту функцию $k(x, t)$, которая обеспечивает получение решения уравнения (16.19) в форме (16.17). Будем искать $k(x, t)$ в классе простейших степенных функций:

$$K(x, t) = \alpha(t)x^\beta \quad (\alpha > 0, \beta > 0). \quad (16.20)$$

Подстановка (16.20) в (16.19) дает

$$\frac{1}{\alpha(t)[R]} \cdot \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} + x^\beta \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \beta x^{\beta-1} f(x, t) = 0, \quad (16.21)$$

где начальная функция распределения нормирована к единице:

$$\int_a^\infty f(x, 0) dx = 1. \quad (16.22)$$

Статистические данные показывают, что изображенные на рис. 23 функции распределения со временем не меняют своей топологии. Это же относится и к физико-химическим системам: порошок может быть раздроблен до разной степени дисперсности, но вид распределения (16.18) при этом не изменяется. Поэтому при поиске решений уравнения (16.21) ограничимся классом функций $f(x, t)$, представимых в виде произведения

$$f(x, t) \equiv \varphi(t)\psi(x), \quad \text{где } \varphi(0) = 1. \quad (16.23)$$

Подставляя (16.23) в (16.21) и разделяя переменные, получаем

$$\frac{1}{[R]\alpha(t)\varphi(t)} \cdot \frac{d\varphi(t)}{dt} = - \left[x^\beta \frac{1}{\psi(x)} \cdot \frac{d\psi(x)}{dx} + \beta x^{\beta-1} \right] = \gamma - 1, \quad (16.24)$$

где γ — постоянная.

Решение первого из уравнений (16.24) с начальным условием $\varphi(0) = 1$ приводит к функции

$$\varphi(t) = \exp \left\{ (\gamma - 1)[R] \int_0^t \alpha(t) dt \right\}. \quad (16.25)$$

Поскольку мы ограничились случаем перехода ресурса из резервуара в элементы, то в (16.25) и в последующих формулах считаем $\gamma > 1$. Тогда интегрирование второго уравнения (16.24) дает

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{\gamma-1}{x^\beta} \left[\exp\left(\frac{\gamma-1}{(\beta-1)a^{\beta-1}}\right) - 1 \right]^{-1} \exp\left(\frac{\gamma-1}{(\beta-1)x^{\beta-1}}\right), & \text{если } \beta > 1, \\ \frac{\gamma-1}{a} \left(\frac{a}{x}\right)^\gamma, & \text{если } \beta = 1, \\ \frac{\gamma-1}{x^\beta} \exp\left[-\frac{\gamma-1}{1-\beta}(x^{1-\beta} - a^{1-\beta})\right], & \text{если } \beta < 1. \end{cases} \quad (16.26)$$

Отсюда видно, что закон распределения конкурентов (16.17) можно получить в результате решения кинетического уравнения (16.19) только при константе скорости (16.20) с показателем $\beta = 1$:

$$k(x, t) = \alpha(t)x. \quad (16.27)$$

Нетрудно убедиться исходя из (16.26), что стационарное решение уравнения (16.19) имеет экспоненциальный вид (16.5) только при функции $k(x, t)$, не зависящей от x :

$$k(x) = \text{const}. \quad (16.28)$$

На кибернетическом языке функция (16.27) означает реализацию *положительной обратной связи*: элемент тем эффективнее извлекает ресурс из общего резервуара, чем большим запасом ресурса обладает. Функция же (16.28) означает, что эффективность извлечения ресурса из общего резервуара (например, кинетической энергии молекулами газа, находящегося во внешнем потенциале) одинакова для всех элементов независимо от того, сколько этого ресурса данный элемент уже приобрел.

В человеческом обществе положительная обратная связь (16.27) означает, что «деньги идут к деньгам», «успех идет к успеху» и т. д. Механизм понятен: новые деньги делаются с помощью капитала, т. е. с помощью уже накопленных денег.

Механизм же установления положительной обратной связи в неживых системах в каждом конкретном случае свой и не всегда очевиден. Например, для космических лучей только недавно стал понятен [227] механизм их ускорения во фронте ударных волн, порождаемых взрывами сверхновых звезд.

Теперь рассмотрим случай отсутствия резервуара и установления закона (16.17) за счет одних лишь процессов перераспределения ресурса между элементами в актах (16.8). Это означает, что в

уравнении (16.11) множитель $[R]$ равен нулю. Ограничимся случаем пространственно однородной функции распределения $f(\mathbf{r}, x, t)$ вида (16.17), т. е. не зависящей от времени. В результате уравнение (16.11) превращается в следующее интегральное уравнение относительно k :

$$0 = \int_a^\infty \{k(z, u; x, y)z^{-j}u^{-j} - k(x, y; z, u)x^{-j}y^{-j}\} dy dz du. \quad (16.29)$$

Подберем хотя бы один пример функции $k(x, y; z, u)$, которая удовлетворяет уравнению (16.29) без гарантии того, что она единственна. В [224] показано, что в самом общем виде эта функция такова:

$$k(x, y; z, u) = \delta(z+u-x-y)x^j y^j e^{c(x+y-2a)} \lambda(x)\lambda(y)\lambda(z)\lambda(u), \quad (16.30)$$

где λ — произвольная непрерывная неотрицательная функция; a, c — постоянные; δ — дельта-функция Дирака. Функция (16.30) обладает двумя главными свойствами:

$$k(x, y; z, u) \neq k(z, u; x, y), \quad (16.31)$$

$$k(x, y; z, u) \leq k(z, u; x, y), \quad \text{если } x \leq z, u \leq y. \quad (16.32)$$

Свойство (16.31) означает неподчинение принципу детального равновесия (16.13). (Действительно, принцип детального равновесия (16.13) немедленно привел бы к экспоненциальному стационарному решению (16.5).) Свойство же (16.32), как нетрудно заметить, опять означает выполнение закономерности «ресурс идет к ресурсу» — теперь уже в парных процессах перераспределения ресурса (16.8). Как и для формулы (16.27), действие формулы (16.32) в человеческом обществе было замечено еще в библейские времена, ибо уже тогда была сформулирована закономерность: «имущему да дается, у неимущего да отнимется».

16.5. Физико-химические дисперсные системы

Следует иметь в виду, что кинетика физико-химических дисперсных систем в действительности намного сложнее описанной ранее *минимальной кинетической схемы* (16.7), (16.8). Например,

в [231] временная эволюция аэрозоля описывается функцией распределения $f(t, \mathbf{x})$, зависящей помимо времени t от многомерного вектора \mathbf{x} в фазовом пространстве m , \mathbf{r} , \mathbf{v} , q , где m — масса частицы аэрозоля, $\mathbf{r}(x, y, z)$ — декартовы координаты ее центра инерции, $\mathbf{v}(v_x, v_y, v_z)$ — скорость аэрозольной частицы, q — ее электрический заряд. Для этой функции распределения при заданных характеристиках среды выведено обобщенное больцмановское кинетическое уравнение [232]

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(t, \mathbf{x}_1)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_{1i}} [u_{1i} f(t, \mathbf{x}_1)] = & \\ = \int_{-\infty}^{\infty} dq_2 \int_{-\infty}^{\infty} dv_2 \int_0^{\infty} dm_2 \int_w r^2(m_1, m_2) (\mathbf{u}_{21} \mathbf{e}) \times & \\ \times [\alpha_e(t, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_4, \mathbf{e}) X(t, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_4) f(t, \mathbf{x}_3) f(t, \mathbf{x}_4) - & \\ - X(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) f(t, \mathbf{x}_1) f(t, \mathbf{x}_2)] dw + & \\ + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dq_5 \int_{-\infty}^{\infty} dv_5 \int_0^{m_1} dm_5 \int_w dw \frac{r^2(m_5, m_6)}{m_6^3} \times & \\ \times (\mathbf{u}_{56} \mathbf{e}) \alpha_i(t, \mathbf{x}_5, \mathbf{x}_6, \mathbf{e}) X(t, \mathbf{x}_5, \mathbf{x}_6) f(t, \mathbf{x}_5) f(t, \mathbf{x}_6), & \quad (16.33) \end{aligned}$$

где $u_i = dx_i/dt$ — компоненты скорости плавного изменения переменных функции распределения; r — сумма радиусов двух сталкивающихся частиц; α_e — вероятность упругого столкновения; $\alpha_i = 1 - \alpha_e$ — вероятность неупругого столкновения; $\mathbf{u}_{ik} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_k$ — относительная скорость сталкивающихся частиц; $dw = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ — элемент телесного угла; $d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$; \mathbf{e} — единичная нормаль к сфере с радиусом r , направленная вдоль линии центров так, что $(\mathbf{u}_{ik} \mathbf{e}) < 0$. Функция $X(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ учитывает взаимную корреляцию состояний сталкивающихся частиц \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 . Этим множителем структура уравнения (16.33) принципиально отличается от структуры уравнения (14.5). Только при полном отсутствии корреляций, когда $X = 1$ (это соответствует реализации гипотезы Больцмана о «молекулярном хаосе»), **обобщенное кинетическое уравнение** (16.33) приобретает структуру «обычного» больцмановского кинетического уравнения (14.5).

Второе существенное отличие уравнения (16.33) от (14.5) — наличие множителя α_e перед произведением $f(t, \mathbf{x}_3) f(t, \mathbf{x}_4)$ в столк-

новительном интеграле. Из-за этого столкновительный интеграл уравнения (16.33) становится сходным с таковым в уравнении (16.11), где $k(x, y; z, u) \neq k(z, u; x, y)$. В результате уравнение (16.33) не только не удовлетворяет гипотезе Больцмана о молекулярном хаосе, но и не подчиняется принципу детального равновесия (16.13). Следовательно, нет никаких оснований ожидать получения (квази)стационарных решений уравнения (16.33) экспоненциально-го вида.

В задачах кинетики роста аэрозольных частиц часто можно считать скорость частиц заданной функцией

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}(t, \mathbf{y}), \quad (16.34)$$

где \mathbf{y} — вектор с компонентами m , \mathbf{r} , q . Если при этом в (16.33) провести интегрирование по всем углам столкновения, то получится уравнение коагуляции обычного вида [231]

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(t, \mathbf{y}_1)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y_{1i}} [u_{1i} f(t, \mathbf{y}_1)] = \\ = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dq_3 \int_0^{m_1} dm_3 K(t, \mathbf{y}_4, \mathbf{y}_3) f(t, \mathbf{y}_4) f(t, \mathbf{y}_3) - \\ - \int_{-\infty}^{\infty} dq_2 \int_0^{\infty} dm_2 K(t, \mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2) f(t, \mathbf{y}_1) f(t, \mathbf{y}_2). \end{aligned} \quad (16.35)$$

Здесь K — коэффициент коагуляции, равный среднему числу слияний частиц $\mathbf{y}_1 \div \mathbf{y}_1 + d\mathbf{y}_1$ с частицами $\mathbf{y}_2 \div \mathbf{y}_2 + d\mathbf{y}_2$ в единицу времени, приходящуюся на единичные интервалы $f(t, \mathbf{y}_1) d\mathbf{y}_1$ и $f(t, \mathbf{y}_2) d\mathbf{y}_2$. Сопоставление (16.35) с (16.33) позволяет раскрыть выражение коэффициента коагуляции через параметры столкновения частиц.

В простейшем случае незаряженного пространственно однородного аэрозоля уравнение коагуляции приобретает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(t, m_1)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial m_1} (\dot{m}_1 f) = \\ = \frac{1}{2} \int_0^{m_1} K(m_1 - m_3, m_3) f(t, m_1 - m_3) f(t, m_3) dm_3 - \end{aligned}$$

$$- \int_0^{\infty} K(m_1, m_2) f(t, m_1) f(t, m_2) dm_2. \quad (16.36)$$

Как видно, только самое простейшее уравнение коагуляции (16.36) имеет вид больцмановского ресурсодинамического уравнения (16.11).

Каковы (квази)стационарные решения уравнения (16.36)? Рассмотрим сначала случай чисто коагуляционного роста частиц, когда в уравнении (16.36) следует положить $\dot{m}_1 = 0$. Выражение для коэффициента молекулярной (броуновской) коагуляции впервые было получено М. Смолуховским [233]:

$$K(m_1, m_2) = K(m_2, m_1) = \frac{4\pi(D_{m_1} + D_{m_2})(r_1 + r_2)^2 \langle v_{mr} \rangle}{3\lambda_0(\alpha)(D_{m_1} + D_{m_2}) + (r_1 + r_2)\langle v_{mr} \rangle}, \quad (16.37)$$

где D_{m_i} — коэффициент молекулярной диффузии частицы с массой m_i и плотностью ρ ; r_i — радиус частицы m_i :

$$r_i = \left(\frac{3m_i}{4\pi\rho} \right)^{1/3}; \quad (16.38)$$

$\langle v_{mr} \rangle$ — средняя относительная скорость:

$$\langle v_{mr} \rangle = \sqrt{\frac{8kT(m_1 + m_2)}{\pi m_1 m_2}}; \quad (16.39)$$

$\lambda_0(\alpha)$ — зависящий от суммы $r_1 + r_2$ коэффициент в граничном условии задачи о диффузии к сфере [234]: $\lambda_0(1)$ — «черная» сфера и $\lambda_0(\alpha)$ — «серая» сфера:

$$\lambda_0(\alpha) = \lambda_0(1) + \frac{4(1 - \alpha)}{3\alpha}, \quad (16.40)$$

где α — вероятность поглощения (слияния).

При столь сложной зависимости функции $K(m_1, m_2)$ от ее аргументов стационарные, или равновесные, решения уравнения (16.36) получить в аналитическом виде пока не удалось. Для более простых модельных уравнений сводка аналитических решений дана в [235]. Равновесное решение для уравнения (16.36), по-видимому, вообще

нельзя получить, поскольку в (16.36) учитываются только процессы слияния частиц (прямые реакции (16.8)), а процесс диспергирования не учитывается. Поэтому в уравнении (16.36) принцип детального равновесия (16.12) не выполняется (скорость обратного процесса принята равной нулю), так что экспоненциальное решение (16.5) невозможно.

Теперь рассмотрим другой предельный случай — чисто конденсационный рост частиц, когда в уравнении (16.36) можно пренебречь обоими интегралами в правой части:

$$\frac{\partial f(t, m)}{\partial t} + \frac{\partial(\dot{m}f)}{\partial m} = 0, \quad (16.41)$$

\dot{m} — заданная функция от t и m . Уравнение (16.41) идентично уравнению (16.19), а потому в случае функции \dot{m} вида (16.20)

$$\dot{m} = \alpha(t)m^\beta \quad (16.42)$$

можно воспользоваться результатами (16.23)–(16.26):

$$f(t, m) = \psi(m) \exp \left[(\gamma - 1) \int_0^t \alpha(t) dt \right], \quad (16.43)$$

где функция $\psi(m)$ представлена формулами (16.26).

Для конденсационного роста частиц, казалось бы, логично предположить, что скорость роста частицы пропорциональна площади ее поверхности, когда $\beta = 2/3$ в формуле (16.42). Однако более тщательное рассмотрение с учетом диффузионных ограничений на поток газа, конденсирующегося на частице радиусом r , приводит к более сложной зависимости [231]:

$$\dot{m} = \frac{4\pi D[R]r^2}{d\lambda_0(\alpha) + r} = \frac{4\pi D[R](3m/(4\pi\rho))^{2/3}}{d\lambda_0(\alpha) + (3m/(4\pi\rho))^{1/3}}, \quad (16.44)$$

где D — коэффициент диффузии; $[R]$ — концентрация пара; d — параметр, определяющий переход диффузии из континуального в кинетический режим, по порядку величины равный средней длине свободного молекулярного пробега частиц.

В [234] показано, что

$$\lambda_0(1) = \begin{cases} \frac{4}{3} - \frac{5r}{9d} - 0,97827 \left(\frac{r}{d}\right)^2 \ln\left(\frac{r}{d}\right) - 1,40020 \left(\frac{r}{d}\right)^2 + \dots, \\ \text{если } r \ll d, \\ 0,7104 + 0,5047 \frac{d}{r} + 0,2336 \left(\frac{d}{r}\right)^2 - 0,1704 \left(\frac{d}{r}\right)^3 - \\ - \frac{1}{4} \left(\frac{d}{r}\right)^3 \ln\left(\frac{r}{d}\right) + \dots, \text{ если } r \gg d. \end{cases} \quad (16.45)$$

Нетрудно видеть, что формула (16.44) приобретает степенной вид (16.42) только в пределе очень малых r (тогда $\beta = 2/3$) и очень больших r (тогда $\beta = 1/3$). В этих случаях функция распределения (16.43) зависит от m почти по экспоненциальному закону (см. нижнюю строку (16.26)).

В конечном виде спектр капель жидкой воды в облаке при чисто конденсационном механизме роста капель был получен в [219]. Там вместо (16.42) рассматривался следующий закон роста капли воды радиусом r :

$$\frac{d(r^2)}{dt} = \frac{C_p(\gamma - \gamma')\rho_0}{2\pi L n \rho} \cdot \frac{U_z}{r} \equiv A \frac{U_z}{r}, \quad (16.46)$$

где C_p — теплоемкость воздуха при постоянном давлении; γ — сухо-адиабатический градиент; γ' — влажно-адиабатический градиент; L — теплота конденсации; n — концентрация частиц; ρ_0 — плотность среды; ρ — плотность частицы; U_z — скорость воздуха на высоте z .

Решение уравнения (16.41) для закона (16.46) дает функцию распределения капель по размеру [219, 236]:

$$f(r, t) = \frac{2n_0 r}{(4\pi A^2 K_z t)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(r^2 - r_0^2 - AU_z t)^2}{4A^2 K_z t}\right], \quad (16.47)$$

где n_0 — концентрация капель; K_z — коэффициент турбулентной диффузии на высоте z .

Из (16.47) видно, что и средний размер капель

$$r^2(t) = r_0^2 + \frac{A}{r} (\langle U_z \rangle t + z), \quad (16.48)$$

и дисперсия их распределения

$$\sigma^2 = \frac{4K_z A^2}{\langle r \rangle^2} t \quad (16.49)$$

растут со временем линейно. Это и является причиной возникновения дождя в достаточно зрелом облаке.

В [219] подчеркивается, что распределение (16.47) получено лишь как первое приближение к истинной картине. Действительно, сравнение (16.46) с (16.44) показывает, что еще не выработана единая концепция для процесса конденсационного роста аэрозольных частиц. Поэтому естественно, что уточнение вида функции \dot{m} в исходном уравнении (16.41) приведет к изменению (может быть, даже существенному) вида распределения (16.47). Экспериментальные (лазерные) методы измерения спектра частиц полидисперсного аэрозоля разработаны в [237].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
С ПОЗИЦИИ ТЕОРИИ СИСТЕМ

17.1. Физико-химические системы

Теория систем была создана А. А. Богдановым (Малиновским) [238], который рассматривал ее как более общую и более формализованную теорию в сравнении с диалектическим материализмом. Теория систем была существенно развита Л. Берталанфи [239], и в настоящее время она представляет собой огромную область знания. Особое развитие получила теория управляемых систем (с обратной связью) [240], самоорганизующихся [241], целеустремленных (развивающихся) [242] и живых систем [243].

Теория физико-химических систем долгое время довольствовалась законами гегелевской диалектики (закон единства и борьбы противоположностей, закон перехода количественных изменений в качественные и т. д.) [244], которые настолько неоспоримы и фундаментальны, что... мало что дают при планировании и выполнении конкретных физико-химических исследований. Лишь недавно в работах Г. Е. Скворцова [245, 246] все разнообразие физических явлений было проанализировано с единой системной точки зрения.

Согласно концепции Г. Е. Скворцова, все *материальные системы* (в отличие от информационных) обладают единым характером строения и единообразным способом взаимодействия со своим окружением. Конкретный объект как система характеризуется *структурой*, структурно-кинетическими *связями* между элементами, *условиями существования и поведением* при воздействии. Система-объект проявляет себя *поведением* в ответ на *воздействие*. При отсутствии воздействия система характеризуется балансными соотношениями для ее элементов, т. е. законом сохранения.

Набор балансных соотношений определяет *условия существования* системы. При внешнем воздействии наблюдается *отклик* системы. Отклик линеен при малом воздействии и нелинеен при более сильном. При дальнейшем увеличении интенсивности воздействия система вместо отклика может впасть в процесс *трансформации*. По достижении *границы качества* воздействие перестает вызывать

пропорциональный отклик. При этом в системе могут возникнуть либо *аномальные явления* (если состояние *неустойчиво*), либо *самоорганизационные*, либо другие формы непропорционального отклика. После *катастрофического* воздействия система *разрушается* с образованием *новой системы*, которая уже линейно реагирует на продолжающееся воздействие. Но при дальнейшем увеличении интенсивности воздействия и новая система покидает область линейного отклика, попадает в область нелинейного отклика, а затем — в область трансформации и т. д.

Интенсивность внешнего воздействия можно характеризовать *фактором действия* (ДФ), а структуру и энергетическую «емкость» системы — ее *структурным фактором* (СФ) [246]. Их отношение есть *степень неравновесности*, достигнутой системой

$$\text{СНР} = \text{ДФ} / \text{СФ}, \quad (17.1)$$

которая определяется величинами

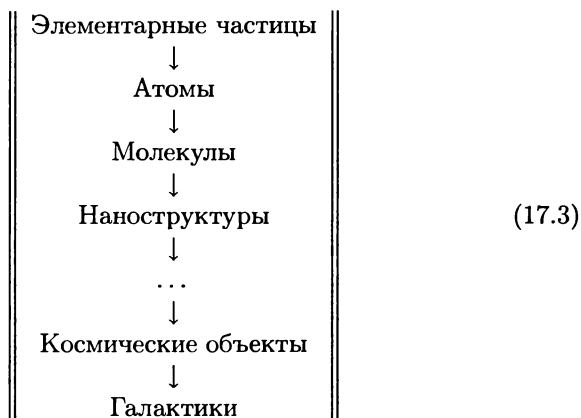
$$\Delta r = \ell_i \left| \partial_x \ln \frac{\rho}{\rho_i} \right|, \quad \Delta t = \tau_i \left| \partial_i \ln \frac{\rho}{\rho_i} \right|, \quad (17.2)$$

где τ_i и ℓ_i — время и длина, характеризующие структуру системы; ρ — определяющая величина; ρ_i — «внутренний» параметр системы (ее структурная характеристика). Носителями структуры и являются *структурно-кинетические элементы* τ_i , ℓ_i , ρ_i . С ростом ДФ последние, как правило, измельчаются.

Изменение качества с ростом отношения ДФ/СФ проявляется в изменении характера зависимости основных величин, вплоть до обратного, при переходе через пороговое значение (*принцип аномальности*). При этом СФ сразу за порогом возрастает быстрее, чем ДФ, в результате чего СНР уменьшается (обобщение *принципа Ле-Шателье*) [246].

Вышеизложенная концепция позволяет систематизировать все физические явления посредством двумерной сети (см. (17.3)), где физические системы расположены в усложняющемся ряду материальных объектов (систем), а степень неравновесности характеризуется энергией и давлением, заключенными в систему.

При попытке применить аналогичную систематизацию к химическим явлениям выясняется, что двумерная картина оказывается



совершенно недостаточной. Во-первых, *химическое* поведение любого из материальных объектов (17.3) существенно зависит от химической формы действующего фактора. Во-вторых, в области химических явлений в роли ДФ выступают не только энергия и давление, но и *концентрации* химических действующих факторов. В результате все разнообразие химических явлений удастся систематизировать только с помощью четырехмерной картины (рис. 24).

Например, феноменологическая равновесная химическая термодинамика на рис. 24 занимает область $0 \leq x \leq 10$, $0 \leq y \leq 10$, $0 \leq z \leq 1$, $1 \leq w \leq 3$. Равновесная статистическая термодинамика, в которой возможно вычисление всех макроскопических параметров системы по молекулярным параметрам, занимает более узкую область $0 \leq x \leq 5$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $1 \leq w \leq 3$. Линейная неравновесная термодинамика [139] занимает область $0 \leq x \leq 4$, $2 \leq y \leq 8$, $1 \leq z \leq 2$, $1 \leq w \leq 3$. Химия горения и взрыва представлена областью $0 \leq x \leq 8$, $0 \leq y \leq 5$, $2 \leq z \leq 6$, $1 \leq w \leq 4$. Периодические химические реакции представлены областью $0 \leq x \leq 4$, $2 \leq y \leq 5$, $2 \leq z \leq 3$, $1 \leq w \leq 3$, и т. д. Таким образом, из 2880 ячеек схемы, представленной на рис. 24, современная химия охватывает лишь 1053, т. е. 36,6%. Это показывает, что при дальнейшем развитии химии будут не только расширяться знания в уже существующих областях этой науки, но и возникать совершенно новые ее области. И схема позволяет предвидеть эти новые «точки роста».

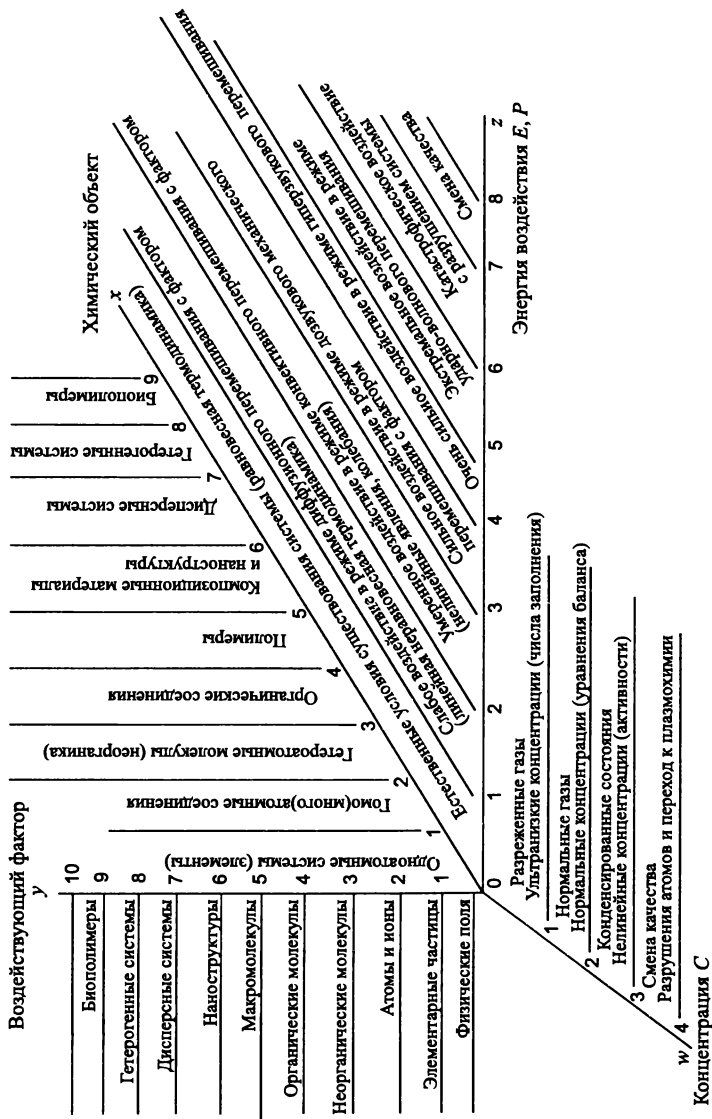


Рис. 24. Системная классификация химических явлений по типам объектов (ось x) и интенсивности воздействующих факторов (оси y, z, w).

Кроме того, схема показывает, что изложение даже основ всех областей современной теоретической химии в одной книге представляется делом безнадежным. Поэтому далее в этой главе мы лишь проиллюстрируем на примере нескольких областей химической науки универсальность системных закономерностей, представленных в концепции Г. Е. Скворцова.

17.2. Термодинамика

Область естественного существования химического вещества соответствует области $0 \leq z \leq 1$ на рис. 24. В этой области вещество находится в состоянии *равновесия* по всем параметрам. (По определению *стационарное состояние* — это такое состояние вещества, при котором его *внутренняя энергия* U и все прочие параметры не изменяются с течением времени. Если это состояние *устойчиво* относительно малых возмущений, то оно является равновесным.) Если же в системе, изолированной от окружающей среды, завершились все необратимые процессы, связанные с диссипацией энергии, то говорят, что система достигла *термодинамического равновесия*.

Простая гомогенная система (газ, пар, жидкость или изотропное твердое тело) описывается двумя парами переменных:

$$P, V \quad (\text{механика}) \quad \text{и} \quad T, S \quad (\text{теплота}), \quad (17.4)$$

где P — давление; V — объем; T — температура; S — энтропия. Из первого

$$dU = \delta Q - PdV$$

и второго

$$dS = \delta Q/T$$

начал термодинамики с помощью этих переменных получаем основное уравнение термомеханики

$$dU = TdS - PdV. \quad (17.5)$$

Уравнение (17.5) является основным уравнением термодинамики закрытых систем. Отсюда следует, что U является функцией переменных S и V :

$$U = U(S, V). \quad (17.6)$$

Тогда две оставшиеся переменные (17.4) задаются производными

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (17.7)$$

Если в замкнутой системе устранить связи, порождающие заторможенные состояния, то она будет стремиться к конечному состоянию, в котором, согласно (13.31), энтропия имеет максимальное значение. Это состояние называют *незаторможенным термодинамическим равновесием*. Рассмотрим виртуальные изменения системы δ , совместимые с условиями $dU = 0$, $dV = 0$. Например, в сосуде с газом, температура и давление в каждой точке которого одинаковы, виртуальное изменение состояния может заключаться в повышении на δT температуры одной его половины и таком же понижении температуры другой половины. Для таких виртуальных отклонений от незаторможенного термодинамического равновесия справедливо неравенство

$$\delta S \leq 0, \quad \text{если} \quad \delta U = 0, \quad \delta V = 0, \quad (17.8)$$

т. е.

$$S = S_{\max}, \quad \text{если} \quad U = \text{const}, \quad V = \text{const}. \quad (17.9)$$

Соотношение (17.8) (или (17.9)) является другой формой закона (13.31) и как критерий равновесия было предложено еще Дж. Гиббсом [188]. Он дал также другую форму критерия равновесия:

$$\delta U \geq 0, \quad \text{если} \quad \delta S = 0, \quad \delta V = 0, \quad (17.10)$$

т. е.

$$U = U_{\min}, \quad \text{если} \quad S = \text{const}, \quad V = \text{const}. \quad (17.11)$$

Закон (13.31) или соотношение (17.9) означают *принцип максимума энтропии*, а соотношение (17.11) — *принцип минимума внутренней энергии*. Второе начало термодинамики можно записать в следующей форме [188]:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}, \quad (17.12)$$

где ΔS — разность энтропий двух произвольных состояний (А и В) системы; $\Delta Q_{\text{обр}}$ — количество теплоты dQ , подведенной к системе

обратимым путем. В общем случае в равновесной термомеханике вместо (17.4) возможны четыре варианта независимых переменных, из которых одна является термической, а вторая — механической:

$$S, V; S, P; T, V; T, P. \quad (17.13)$$

Этим четырем вариантам соответствуют следующие четыре функции:

$$\left\| \begin{array}{l} \text{Внутренняя энергия} \\ \text{Энтальпия} \\ \text{Свободная энергия Гельмгольца} \\ \text{Свободная энергия Гиббса} \end{array} \right\| \begin{array}{l} U(S, V) \\ H(S, P) = U + PV \\ F(T, V) = U - TS \\ G(T, P) = U - TS + PV \end{array} \left\| \quad (17.14)$$

Функции (17.14) называют *термодинамическими потенциалами*, так как их изменение при некоторых процессах равно работе. Из функций (17.14) можно получить сопряженные переменные дифференцированием этих функций по соответствующим аргументам аналогично тому, как в ньютоновой механике получают компоненты силы из потенциала последней. В табл. 9 суммированы соотношения между различными величинами равновесной термодинамики.

Таблица 9. Соотношения между термодинамическими потенциалами и сопряженными переменными равновесной термодинамики

Потенциал (17.14)	Независимые переменные	Основное уравнение	Сопряженные переменные
U	V, S	$dU = TdS - PdV$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$
H	P, S	$dH = TdS + VdP$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P, V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$
F	V, T	$dF = -SdT - PdV$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$
G	P, T	$dG = -SdT + VdP$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$

Для многокомпонентной системы с возможными химическими реакциями соотношения из табл. 9 должны быть обобщены (см. табл. 10).

Таблица 10. Соотношения между термодинамическими величинами в многокомпонентной системе

Термодинамический потенциал	Химический потенциал	Фундаментальное уравнение
U	$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}$	$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$
H	$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j}$	$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$
F	$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}$	$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$
G	$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$	$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$

Примечание. n_i — число молей i -го компонента; индекс n_j означает, что все n_i , по которым не ведется дифференцирование, являются постоянными.

Ограничимся рассмотрением химических взаимопревращений компонентов при постоянном давлении P и постоянной температуре T . Для этого случая в условиях равновесия имеем

$$\delta G = 0, \quad \text{где} \quad G = U - TS + PV = H - TS. \quad (17.15)$$

Здесь

$$H = \sum_i n_i h_i(T), \quad (17.16)$$

$$S = \sum_i n_i \left(s_i(T, P) + R \ln \frac{n}{n_i} \right), \quad (17.17)$$

где h_i и s_i — парциальная молярная энтальпия и энтропия i -го компонента соответственно; $n = \sum_i n_i$; R — газовая постоянная. Таким образом,

$$G = \sum_i n_i \left(g_i(T, P) - RT \ln \frac{n}{n_i} \right), \quad (17.18)$$

где

$$g_i(T, P) = h_i(T) - T s_i(T, P). \quad (17.19)$$

Из (17.18) при постоянных P и T следует

$$\delta G = \sum_i \delta n_i \left(g_i(T, P) - RT \ln \frac{n}{n_i} \right) - RT \sum_i n_i - \delta \ln \frac{n}{n_i}. \quad (17.20)$$

Поскольку $n = \sum_i n_i$, то в (17.20) последний член обращается в нуль, а потому условие равновесия (17.15) означает

$$\sum_i \nu_i \left(g_i(T, P) - RT \ln \frac{n}{n_i} \right) = 0, \quad (17.21)$$

где ν_i — стехиометрический коэффициент, показывающий изменение числа молей δn_i i -го компонента в рассматриваемой реакции:

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 : \dots = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \dots \quad (17.22)$$

(Для исходных компонентов ν_i отрицательны, а для конечных продуктов — положительны.)

Потенцирование выражения (17.21) приводит к **закону действия масс**:

$$K_p = \exp \left(-\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i g_i(P, T) \right), \quad (17.23)$$

где

$$K_p = \prod_i \left(\frac{n_i}{n} \right)^{\nu_i} \equiv \prod_i x_i^{\nu_i}. \quad (17.24)$$

Этот закон был установлен Гульдбергом и Вааге в 1867 г.

Итак, мы кратко очертили законы равновесной термодинамики (область $0 \leq z \leq 1$ на рис. 24), которые позволяют найти все свойства и параметры идеальной равновесной химической системы, если известны термодинамические функции всех компонентов, входящих в систему. (Естественно, для *реальной* химической системы следует учитывать взаимодействия компонентов. Система тем ближе к *идеальной*, чем ниже суммарная плотность компонентов.) Для молекул, содержащих не более 10–20 атомов (область $2 \leq y \leq 5$ на рис. 24), современная вычислительная техника позволяет определить их волновые функции и, следовательно, получить все молекулярные параметры. Из последних же методами статистической термодинамики можно получить полный набор их термодинамических функций. Для более сложных молекул (область $3 \leq y \leq 6$) информацию о термодинамических функциях можно получить из экспериментов. Наконец, для еще более сложных систем ($5 \leq y \leq 10$) приходится довольствоваться эмпирическими данными об их экспериментальных свойствах.

Какова же ситуация с теорией физико-химических систем, отклонившихся от термодинамического равновесия? Для начала логично рассмотреть область небольших отклонений от равновесия, при которых отклик системы *линейно* возрастает с ростом воздействия (см. область $1 \leq z \leq 2$ на рис. 24). Начнем с феноменологических уравнений *линейной теории реакции*.

Если к равновесной системе приложены различные *движущие силы* \mathbf{X}_j (или *термодинамические силы*), то в ней возникают потоки \mathbf{J}_i . Например, электрическое поле вызывает поток зарядов и тепловой поток, а тепловой градиент — тепловой поток и поток массы. Поскольку мы ограничиваемся линейной областью, то можно записать

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} \mathbf{X}_j \quad (i = 1, \dots, n), \quad (17.25)$$

где L_{ij} — кинетические (феноменологические) коэффициенты, характеризующие реакцию системы на внешние силы. Уравнение (17.25) справедливо лишь для постоянных или, по крайней мере, медленно изменяющихся во времени движущих сил. В самом же общем виде (но еще в области линейного отклика системы) соотношение между потоками и движущими силами таково [247]:

$$\mathbf{J}_i(\mathbf{x}, t) = \sum_j \int d\tau \int dy L_{ij}(\mathbf{x} - \mathbf{y}, t - \tau) \mathbf{X}_j(\mathbf{y}, \tau), \quad (17.26)$$

где $\mathbf{x}(\mathbf{y})$ — пространственные координаты; $t(\tau)$ — время. Это *нелокальное* уравнение с запаздыванием необходимо использовать тогда, когда возбуждающие силы очень быстро меняются в пространстве и во времени.

Диагональные элементы матрицы $\|L_{ij}\|$ являются *коэффициентами переноса*. Их также называют *собственными* коэффициентами, и они описывают «обычные» явления переноса. Например, если через \mathbf{J}_1 обозначить тепловой поток, а через \mathbf{X}_1 — градиент температуры (∇T), то при отсутствии всех других процессов уравнение (17.25) будет означать $\mathbf{J}_1 = L_{11} \mathbf{X}_1 = L_{11} \nabla T$ (закон Фурье), где L_{11} — коэффициент теплопроводности. Если через \mathbf{J}_2 обозначить поток массы, а через \mathbf{X}_2 — градиент плотности ($\nabla \rho$), то при отсутствии иных процессов уравнение (17.25) будет означать $\mathbf{J}_2 = L_{22} \mathbf{X}_2 = L_{22} \nabla \rho$ (закон Фика), где L_{22} — коэффициент диффузии. Если через \mathbf{J}_3 обозначить электрический ток, а через \mathbf{X}_3 — гра-

диент электрического потенциала (напряженность поля $\nabla\varphi = -\mathbf{E}$), то при отсутствии иных процессов уравнение (17.25) будет означать $\mathbf{J}_3 = L_{33}\mathbf{X}_3 = -L_{33}\nabla\mathbf{E}$ (закон Ома), где L_{33} — проводимость проводника.

Наряду с «основными» процессами переноса существуют и «побочные», связанные с недиагональными элементами L_{ij} ($i \neq j$). Например, при наличии градиента температуры помимо переноса теплоты может происходить и перенос массы (термодиффузия) с коэффициентом пропорциональности L_{12} , и наоборот, при наличии градиента плотности возможен не только перенос массы, но и перенос теплоты с коэффициентом L_{21} , и т. д. Два коэффициента (L_{ij} и L_{ji}) с одинаковыми индексами i и j обладают свойством

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad (17.27)$$

которое является «микроскопическим» выражением «макроскопического» *принципа детального равновесия*, согласно которому при термодинамическом равновесии переходы любого типа полностью уравновешены обратными переходами. Равенства (17.27) называют *соотношениями взаимности Онсагера*.

Часть коэффициентов матрицы $\|L_{ij}\|$ может оказаться тождественно равной нулю вследствие свойств симметрии данной системы. В таком случае компоненты потоков зависят не от всех компонент термодинамических сил. Это явление называют *принципом симметрии Кюри*. В частности, в изотропной системе линейно связанными друг с другом могут быть только потоки и силы одинаковой тензорной размерности. Поэтому матрица $\|L_{ij}\|$ (при подходящей нумерации индексов) оказывается квазидиагональной, т. е. состоящей из «блоков», связывающих скалярные потоки со скалярными силами, векторные потоки с векторными силами и т. д. При этом скалярные скорости химических реакций зависят *только* от химического сродства *всех* реакций («химический» блок матрицы $\|L_{ij}\|$).

Линейные уравнения (17.25) совместно с условиями симметрии (17.27) дают математическую формулировку вариационного принципа, называемого *принципом наименьшей диссипации*. Вместе с тем если производство энтропии dS/dt в системе определить обычным образом:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i = \sum_{ij} L_{ij} \mathbf{X}_i \mathbf{X}'_j, \quad (17.28)$$

то вариационный принцип для кинетических коэффициентов позволяет установить *принцип минимума производства энтропии* [247], называемый также теоремой Гленсдорфа — Пригожина.

В [168] отмечается, что все существующие руководства по феноменологической теории необратимых процессов рассматривают лишь процессы переноса, описываемые линейными соотношениями (17.25) градиентного характера. Но в природе широко распространены необратимые процессы переноса лучистой энергии в неравномерно нагретых излучающих, поглощающих и рассеивающих средах. В этих процессах вектор излучения имеет интегральный характер, т. е. не сводится ни к каким дифференциальным соотношениям типа градиентного.

Если XIX век был эпохой зарождения, расцвета и завершения равновесной термомеханики, то линейная неравновесная термодинамика возникла и достигла высочайшего развития в XX веке. К настоящему времени по неравновесной термодинамике написаны десятки монографий [168, 169, 247–252] и получено огромное множество результатов. В [247] показано, что линейная теория реакции физико-химических систем эквивалентна применению кинетического уравнения Больцмана (13.10). Следует при этом подчеркнуть, что для обоснования *линейной* теории реакции системы достаточно использовать *линеаризованное* уравнение Больцмана. Так, в этой области ($1 \leq z \leq 2$ на рис. 24) константы скорости любой химической реакции выражаются с помощью функции распределения компонент (f_a, f_b) не по общему соотношению (14.8), а по более частному соотношению (14.16), поскольку f_a и f_b отличаются от равновесного распределения (13.18) на малую величину.

Еще пример — уравнение баланса энтропии (см. (98.25) в [250] или (3.39) в [169]), получаемое в рамках неравновесной термодинамики из выражения для dU (табл. 10):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho S) = & -\nabla \left(\rho S \mathbf{u} + \frac{\mathbf{J}_q}{T} - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^m \mu_{\alpha} \mathbf{J}_{\alpha} \right) + \\ & + \mathbf{J}_q \nabla(T^{-1}) - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^m \mathbf{J}_{\alpha} \left[T \nabla \frac{\mu_{\alpha}}{T} - \mathbf{F}_{\alpha} \right] + \frac{1}{T} \prod_{ik} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \frac{1}{T} \sum_{\beta=1}^n A_{\beta} J_{\beta}. \end{aligned} \quad (17.29)$$

Здесь A_β означает химическое средство β -й реакции:

$$A_\beta = \sum_{\alpha=1}^m \nu_\alpha^{(\beta)} M_\alpha \mu_\alpha; \quad (17.30)$$

n — число химических реакций; m — число химических компонентов; M_α — молярная масса α -го компонента; $\rho = \sum_\alpha \rho_\alpha$ — полная плотность газа;

$$\mathbf{u} = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha=1}^m \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha \quad (17.31)$$

— локальная скорость центра масс; \mathbf{J}_q — тепловой поток; Π_{ik} — компоненты «вязкого» потока кинетической энергии с проекциями $(P\delta_{ik} - \Pi_{ik})u_i$, где $(P\delta_{ik} - \Pi_{ik})$ — «вязкий» поток импульса. Из (17.29) следует, что помимо конвективного потока энтропии $\rho S \mathbf{u}$ существуют тепловой поток \mathbf{J}_q/T и диффузионный поток $T^{-1} \sum_\alpha \mu_\alpha \mathbf{J}_\alpha$, а плотность источников энтропии определяется формулой (см. (98.26) в [250] или (4.13) в [169])

$$\sigma_S = \mathbf{J}_q \nabla(T^{-1}) - \sum_{\alpha=1}^m \mathbf{J}_\alpha \left[\nabla \left(\frac{\mu_\alpha}{T} \right) - \frac{\mathbf{F}_\alpha}{T} \right] + \frac{1}{T} \Pi_{ik} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \frac{1}{T} \sum_{\beta=1}^n A_\beta J_\beta. \quad (17.32)$$

Из (17.32) видно, что производство энтропии в газе складывается из четырех типов необратимых процессов:

- 1) теплопроводности, порожденной градиентом температуры $\nabla(T^{-1})$;
- 2) диффузии, порожденной внешними силами \mathbf{F}_α и градиентами $\nabla(\mu_\alpha/T)$;
- 3) вязкости, порожденной градиентами скорости $\frac{\partial u_i}{\partial x_k}$;
- 4) химической реакции, химическое средство A_β ($\beta = 1, \dots, n$) которой обращается в нуль только по достижении термодинамического равновесия.

Выражение (17.29) билинейно, т. е. имеет вид (17.28): в нем каждое слагаемое состоит из произведения потока на силу. В [145, 169] показано, что выражения (17.29)–(17.32) и все прочие соотношения *линейной* неравновесной термодинамики могут быть выведены из уравнения Больцмана путем использования *первого* (т. е. *линейного*) приближения Энскога (см. формулы (13.48)–(13.50)). Использо-

зование более точного второго (квадратичного), приближения Энскога приводит к более общим выражениям для потока энтропии по сравнению с макроскопическим выражением (17.29).

Итак, в области слабых воздействий ($1 \leq z \leq 2$ на рис. 24) льюбые физико-химические явления можно описать *линейной* неравновесной термодинамикой либо, что эквивалентно, кинетическими уравнениями Больцмана в первом (линейном) приближении Энскога — Чепмена. В области более сильных воздействий ($2 \leq z \leq 3$) достигаются режим конвективного перемешивания и нелинейные явления типа ветвления решений кинетических уравнений (*бифуркации*) [253, 254] или самоорганизации конвективных потоков [251]. В этой области адекватное описание экспериментальных фактов возможно лишь на основе полного кинетического уравнения Больцмана (13.3) или его *нелинейных* приближенных решений. Интересно, что в линейной области ($1 \leq x \leq 2$) теория допускает лишь мономолекулярные химические реакции либо линейные аппроксимации реакции более высокого порядка. Реакции же более высокого порядка адекватно описываются *законом действующих масс*, который удастся обосновать только средствами *нелинейной неравновесной термодинамики* [255, 256].

В области более сильных воздействий ($3 \leq z \leq 4$ на рис. 24) помимо нелинейных и бифуркационных явлений возникают *турбулентности*, для описания которых аппарат кинетического уравнения Больцмана оказывается уже недостаточным. Здесь необходима теория, оперирующая как минимум двухчастичной функцией распределения (см. уравнения (14.35), (14.36)). Дело в том, что для описания турбулентности необходимо использовать аппарат *корреляционных функций*, которые можно получить только из двух-, трех- и т. д. частичных функций распределения (14.27), (14.28) и др. К этой же области ($2 \leq z \leq 4$) следует отнести химические реакции горения и теплового взрыва [257, 258].

К области еще более сильных воздействий ($4 \leq x \leq 5$) следует отнести процессы цепного взрыва [257] и вообще все процессы в сверхзвуковых ударных волнах. Хотя физикохимия ударных волн последние 50 лет развивалась весьма интенсивно, это развитие почти целиком связано с военно-техническими приложениями. А потому о химических процессах в условиях сверхзвуковых ударных волн мало известно. Между тем в этих экстремальных условиях реализуются химические процессы и закономерности, мало похо-

жие на те, что обнаружены при менее интенсивных воздействиях ($z < 5$). Например, во фронте мощной детонационной волны углерод «предпочитает» находиться в форме алмазных кластеров размером от 100 до 1000 атомов [259]. На этом эффекте уже разработан способ промышленного получения мелкодисперсных алмазных порошков, причем выход алмазного порошка достигает 8% от массы исходного ВВ с элементным составом С—Н—N—O [260].

Наконец, при дальнейшем увеличении интенсивности воздействия ($z \geq 6$) прежняя физико-химическая система разрушается с образованием качественно новой системы, для которой приложенное воздействие не является гигантским и на которое она откликается линейно или даже аномально. Так, в случае благородных газов (Ar) и некоторых простых молекулярных газов (CO_2 , CCl_2F_2) выполнены эксперименты с ударными волнами [261, 262], которые прямо указывают на *качественное* изменение *всех* свойств указанных газов при скоростях ударных волн, превышающих определенный порог (который зависит от начальных условий и типа газа). Например, в случае аргона явления *аномальной* релаксации наступали при столь высокой интенсивности ударного воздействия, что атомы аргона переходили в электронно-возбужденное состояние или даже ионизировались. Но электронно-возбужденный аргон по химическим свойствам идентичен атомарному калию (очень активный щелочной металл), а ионизированный аргон — идентичен атомарному хлору (очень активный галоген). Теперь понятно, что при превышении определенной пороговой скорости ударная волна оказывается бегущей не в *инертном* газе — аргоне, а как бы во взрывчатой смеси атомарного калия и атомарного хлора, еще к тому же ионизированной. Так что в этом случае механизм смены качества понятен.

17.3. Фотохимия

В предыдущем разделе на примере такого воздействующего фактора, как энергия — давление, мы продемонстрировали универсальность системной *классификации* химических явлений, представленной на рис. 24. В этом разделе мы кратко проиллюстрируем то же самое на примере другого воздействующего фактора — электромагнитного излучения (область $1 \leq y \leq 2$ на рис. 24).

В равновесии ($0 \leq z \leq 1$) электромагнитное излучение, имеющее планковскую спектральную плотность (15.31) с температурой

$T = T_{э.-м.}$, заключено в полость, заполненную каким-то газом X , все возбужденные уровни X^k молекул которого распределены по максвелл-больцмановскому закону (15.29) с той же температурой $T = T_{э.-м.}$ В такой системе все прямые и обратные процессы (15.26), (15.27) уравнивают друг друга, так что макроскопически в системе ничего не происходит.

Фотохимические процессы в системе, имеющей температуру $T_{сист.}$, начнутся, только если начать ее облучение световым излучением, спектральная плотность которого в каком-то диапазоне длин волн превышает планковскую плотность (15.31) с температурой $T = T_{сист.}$ При этом в области очень низких интенсивностей светового излучения ($1 \leq z \leq 2$) будут выполняться *линейные законы*. Так, поглощение света смесью соединений $R_i X_j$

$$R_i X_j + h\nu_1 \xrightarrow{\sigma_{ij}} (R_i X_j)^* \begin{cases} \xrightarrow{\sigma'_{ij}} R_i + X'_j, \\ \xrightarrow{\sigma_{ij}^0} R_i + X_j, \\ \xrightarrow{\sigma_{фл(ij)}} R_i X_j + h\nu_2 \end{cases} \quad (17.33)$$

и в пространстве, и во времени происходит по линейным законам. Поглощение в пространстве определяется *законом Бугера — Ламберта — Бера* [263–265]

$$I(x, \Lambda) = I(0, \Lambda) \exp \left(-x \sum_{i,j} \sigma_{ij}(\Lambda) [R_i X_j] \right), \quad (17.34)$$

где $I(x, \Lambda)$ — интенсивность света на длине волны Λ после прохождения слоя вещества толщиной x , содержащего компоненты $R_i X_j$ в концентрациях $[R_i X_j]$; $\sigma_{ij}(\Lambda)$ — полное сечение поглощения фотонов компонентом $R_i X_j$ на длине волны Λ ; $h\nu_1$ — поглощаемый фотон; $h\nu_2$ — фотон флуоресценции; $\sigma'_{ij}(\Lambda)$ — сечение поглощения фотона с образованием электронно-возбужденного фрагмента (атома) X'_j ; $\sigma_{ij}^0(\Lambda)$ — сечение поглощения фотона с образованием атома X_j в основном электронном состоянии; $\sigma_{фл}$ — сечение недиссоциативного поглощения фотона.

Поглощение света и расход вещества во времени определяются законом действующих масс:

$$\frac{d[R_i X_j]_x}{dt} = - \int_{(i,j)} [\sigma'_{ij}(\Lambda) + \sigma_{ij}^0(\Lambda)] I(x, \Lambda) [R_i X_j] d\Lambda, \quad (17.35)$$

где интегрирование проводится по полосе поглощения компонента $R_i X_j$. Если в системе содержится только один компонент RX с полным сечением $\sigma(\Lambda)$, то из дифференциального уравнения (17.35) удастся получить конечное выражение:

$$[RX]_{x,t} = [RX]_{x,0} \exp \left(-t \int_{\min}^{\max} \sigma(\Lambda) I(x, \Lambda) d\Lambda \right), \quad (17.36)$$

где $[RX]_{x,t}$ — концентрация компонента RX в момент времени t в пространственной точке с координатой x ; \min, \max — полоса поглощения компонента RX . Выражение (17.35) является дифференциальной записью известного закона **фотохимии Штарка — Эйнштейна** (см. [263, с. 21]): каждая молекула, участвующая в химической реакции, идущей под действием света, поглощает один квант излучения, который вызывает реакцию. Таким образом, (17.36) является интегральной записью закона Штарка — Эйнштейна.

Интересно, что по *линейным* законам (17.34), (17.36) фотоны поглощаются даже неустойчивыми (взрывчатыми) смесями, пока не достигнут некоторого порога интенсивности светового излучения [257]. Например, для того чтобы при комнатной температуре взорвалась смесь $H_2 + Cl_2$, помещенная в кварцевый сосуд, необходимо облучить эту смесь весьма мощной вспышкой ультрафиолетового излучения от горящей смеси магний + окислитель. Таким образом, в неустойчивых (взрывчатых) смесях нелинейные явления возникают при умеренных интенсивностях светового воздействия ($2 \leq z \leq 4$) [266–268].

Для химически устойчивых смесей нелинейные режимы ($4 \leq z \leq 6$) достигаются лишь при очень высоких воздействующих световых потоках. Новое качество здесь по сравнению с линейной областью состоит в том, что вместо экспоненциальных зависимостей отдельно для пространства (см. (17.34)) и времени (см. (17.36)) устанавливается режим *волны фотодиссоциации*. К примеру, пусть вещество RX поглощает фотоны с полным сечением

$$\sigma = \int_{\min}^{\max} \sigma(\Lambda) d\Lambda, \quad (17.37)$$

а средняя интенсивность светового потока в полосе (min, max) равна $I(x, t)$. Тогда процессы поглощения излучения и фотодиссоциативного расходования компонента RX будут описываться системой двух уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial I(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial I(x, t)}{\partial x} &= -\sigma I(x, t)[RX], \\ \frac{\partial [RX]}{\partial t} &= -\sigma I(x, t)[RX], \end{aligned} \quad (17.38)$$

где c — скорость света. В режиме установившейся волны фотодиссоциации решение системы уравнений (17.38) дает [269, 270]

$$[RX]_{\xi} = \frac{[RX]_0}{1 + \exp(\sigma M \xi)}, \quad (17.39)$$

$$I(\xi) = M \frac{\exp(\sigma M \xi)}{1 + \exp(\sigma M \xi)}; \quad (17.40)$$

где

$$\xi = t - \frac{x}{v}, \quad (17.41)$$

$$v = \frac{1}{\frac{1}{c} + \frac{[RX]_0}{M}}; \quad (17.42)$$

v — скорость волны фотодиссоциации; $[RX]_0$ — начальная концентрация фотодиссоциируемого вещества; $M = I(\infty)$ — постоянная мощность неиссякающего внешнего источника излучения.

Решение (17.39)–(17.42) соответствует случаю, когда волна фотодиссоциации отрывается от источника светового излучения. Но в роли источника излучения может выступать раскаленная ударная волна, которая надвигается на фотолизируемый газ со скоростью V . Если $V \gg v$, то решение (17.39)–(17.42) оказывается недействительным. В этом случае система уравнений (17.38) дает [271]

$$\begin{aligned} [RX]_{t-x/v} &= \\ &= n_0 \left\{ 1 - \frac{\Phi_0(1 - Vc^{-1})}{\Phi_0(1 - Vc^{-1}) - Vn_0} \exp \left[\frac{\sigma V n_0}{1 - Vc^{-1}} \left(t - \frac{x}{v} \right) \right] \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (17.43)$$

$$\Phi\left(t - \frac{x}{v}\right) = n_0 \left\{ \frac{1}{V} - \frac{1}{c} + \left(\frac{n_0}{\Phi_0} - \frac{1}{V} + \frac{1}{c} \right) \exp \left[- \frac{\sigma V n_0}{1 - Vc^{-1}} \left(t - \frac{x}{v} \right) \right] \right\}^{-1} \quad (17.44)$$

где $n_0 = [RX]_0$ и $\Phi_0 = \Phi(x = Vt)$ — интенсивность излучения на фронте надвигающейся ударной волны. Из (17.43), (17.44) видно, что волна фотодиссоциации движется со скоростью V , навязанной движением светящегося фронта.

При высоких интенсивностях светового воздействия ($3 \leq z \leq 5$) нелинейные явления могут проявиться не только в форме возникновения волновых и ударно-волновых режимов фотодиссоциации, но и в форме смены механизма фотодиссоциации (17.33). Так, в высокоинтенсивных световых потоках, создаваемых лазерами, происходит нелинейное возбуждение высоколежащих электронных состояний молекулы с последующей ее фотоионизацией.

В [272] выделено три режима проведения лазерохимических реакций. При умеренных требованиях к энергетике лазерных импульсов реализуется *мягкая* селективная фотоионизация вследствие двухступенчатой резонансной фотоионизации через *реальное* электронно-возбужденное состояние под действием двух лазерных импульсов с частотами ω_1 и ω_2 . Примером теоретического (квантовомеханического) поиска информации об электронно-возбужденных уровнях ряда углеводородных молекул является работа [273]. На этом принципе разработан лазерохимический способ разделения изотопов осмия ^{186}Os , ^{187}Os и ^{192}Os с использованием несфокусированного лазерного излучения с мощностью порядка нескольких мегаватт на сантиметр в квадрате [274].

При более интенсивном лазерном поле (10^6 – 10^7 Вт/см²) одной частоты ω , настроенной в точный резонанс с первым квантовым переходом, реализуется *умеренный* режим фотоионизации с участием многоступенчатых и многофотонных переходов. Примером теоретического квантовомеханического и квазиклассического рассмотрения возникающих при этом процессов являются работы [275, 276]. При таких умеренных режимах облучаемая химическая система не разрушается, но зато происходят высокоселективное возбуждение и даже ионизация тех молекул, в резонанс с которыми настроена частота ω . На этом принципе с использованием CO_2 -лазера разработаны эффективные (т. е. экономически выгодные) способы раз-

деления изотопов водорода ^1H и ^3H (тритий) [277], углерода ^{12}C и ^{13}C [278, 279], урана ^{235}U и ^{238}U [274, 280].

Наконец, в очень мощном излучении (видимого или УФ-диапазона) с интенсивностью до 10^{10} Вт/см² реализуется режим жесткой фотоионизации с глубокой фрагментацией молекул и появлением атомарных ионов. Например, при облучении газообразного SF_6 излучением ХеСл-лазера ($\lambda = 308$ нм) при плотности мощности $P \approx 50$ МВт/см² наблюдались поглощение, а при $P \geq 75$ МВт/см² — оптический пробой газа, т. е. его превращение в плазму [281]. Световой пробой воздуха наступает при $P \geq 10^9$ Вт/см². При облучении ХеСл-лазером поверхности металла (алюминия, меди, титана) при плотности мощности выше 140–200 МВт/см² происходит испарение поверхностного слоя металла с оптическим пробоем образовавшегося пара, т. е. с превращением его в плазму [282].

Таким образом, и для твердых тел, и для газов область разрушения системы ($z \geq 6$) под действием световых потоков лежит при плотностях мощности $P \geq 10^8$ Вт/см². На основе этого эффекта уже разработана и используется в промышленности технология лазерной обработки высокопрочных материалов [283]. При еще более высоких плотностях мощности излучения ($P \geq 10^{14}$ Вт/см²) световое давление создает из образовавшейся плазмы сверхзвуковую ударную волну [284]. Этот эффект положен в основу установок по осуществлению импульсной управляемой термоядерной реакции с инерционным удержанием плазмы. По этому же механизму происходит обжатие термоядерного заряда «водородных бомб» за счет давления света, порождаемого взрывом плутониевого (или уранового) ядерного детонатора.

17.4. Фактор концентрации

В предыдущих главах и в этой главе производились индуктивное построение и дедуктивный анализ макроскопических законов для химических систем с учетом степени отклонения их состояния от термодинамического равновесия. Казалось бы, этот анализ выполнялся для самого общего случая вне зависимости от такой «частности», как концентрация того или иного компонента в химической системе. Между тем в химии концентрация воздействующего фактора является столь же существенной характеристикой, как и энергия — давление воздействия. Действительно, уже из физи-

ки известно, что бесстолкновительный «кнудсеновский» газ и бесстолкновительная плазма — это объекты, мало похожие на обычный плотный газ и плотную плазму. Радиохимикам хорошо известно, что любое вещество в микроконцентрациях ведет себя совершенно отлично от своего же поведения в макроколичествах. Вместе с тем при очень высоких концентрациях химических веществ перестают точно выполняться многие законы химии, установленные в области умеренных концентраций. Даже само понятие «концентрация» приходится заменять на понятие «активность».

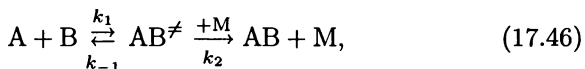
Все это показывает, что (в отличие от физики) при систематизации химических явлений необходимо помимо интенсивности воздействия энергетического фактора (ось z на рис. 24) учитывать и интенсивность фактора концентрации (ось w на рис. 24). Область «нормальных» концентраций, реализующихся в условиях, близких к условиям вблизи поверхности Земли, уже рассмотрена в гл. 13–17. Область сверхнизких концентраций, при которых понятие концентрации теряет смысл, будет рассмотрена в гл. 18 и 20. Здесь же мы кратко охарактеризуем качественно новые явления, возникающие при очень высоких концентрациях веществ, при которых понятие концентрации также теряет смысл.

Аналогично тому как в предыдущих разделах этой главы мы рассматривали появление новых качеств в поведении химических систем с увеличением интенсивности энергетического воздействия, кратко проследим последствия от воздействия увеличивающегося концентрационного фактора.

Начнем с обычной реакции рекомбинации в среде инертного разбавителя М:



В газовой фазе при умеренных давлениях разбавителя М рекомбинация (17.45) протекает по механизму Линдемана с ударной стабилизацией [159]:



где AB^{\neq} — активированная молекула. По законам обычной феноменологической кинетики при допущении стационарности концентрации квазимолекул AB^{\neq} из схемы (17.46) получаем

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 [M]} [M][A][B]. \quad (17.47)$$

Отсюда видно, что при малых суммарных концентрациях всех компонентов (когда $k_{-1} \gg k_2[M]$) рекомбинация (17.45) протекает по закону 3-го порядка:

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [M][A][B] = k_{\text{рек(III)}} [M][A][B], \quad (17.48)$$

а при больших суммарных концентрациях (когда $k_{-1} \ll k_2[M]$) рекомбинация (17.45) протекает по закону 2-го порядка:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1 [A][B] = k_{\text{рек(II)}} [A][B]. \quad (17.49)$$

Для наиболее хорошо исследованных радикалов (CH_3 , CD_3 , CF_3 , C_2F_5 и т. п.) кинетика 3-го порядка реализуется в области давлений газа $M = \text{Ar}$, N_2 , CO_2 и др. не выше 0,1 торр (13,3 Па) [285, 286]. Кинетика же 2-го порядка достигается лишь при давлении M , близком к атмосферному.

Дальнейшее увеличение концентрации инертного разбавителя M без увеличения суммарного давления достигается при переходе M в жидкое состояние. В жидкой фазе механизм Линдемана (17.46) не действует, а реализуется принципиально новая диффузионная кинетика рекомбинации радикальных пар [287]:

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_1 [R] - \frac{D}{r^2} \left(1 + \frac{r}{\sqrt{\pi D t}} \right) [R] \equiv -(k_1 + k_D) [R], \quad (17.50)$$

где $[R]$ — концентрация радикальных пар; r — сумма радиусов радикалов; D — сумма коэффициентов диффузии радикалов; k_1 — константа рекомбинации радикальных пар; k_D — их константа диффузионного разделения.

В уравнении (17.50) фигурируют обычная концентрация $[R]$ и обычный закон действующих масс. Однако в жидкой фазе при высоких концентрациях реагентов реализуется качественно новая химическая кинетика [288–292].

В элементарном акте реакции, идущей в разбавленном растворе, участвуют две, реже три частицы реагента. С ростом концентрации увеличивается вклад многочастичных каналов превращения, дающих полимолекулярные переходные состояния с участием частиц из первой и второй координационных сфер (до семи-десяти). Константа скорости, порядок и молекулярность теряют фундаменталь-

ное свойство характеристических констант процесса, что затрудняет анализ сложного кинетического поведения. При $P, T = \text{const}$ физическое накопление n_1, \dots, n_m вызывает пропорциональный рост экстенсивной скорости W . Тогда

$$J = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial W}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq i} c_i, \quad (17.51)$$

где J — скорость в единице объема; $\left(\frac{\partial W}{\partial n_i} \right) \equiv \bar{W}_i$ — парциальная скорость [288]. Разбиение J на сумму парных произведений $\bar{W}_i c_i$ означает существование абсолютных вкладов каждого компонента смеси в ее реакционную способность. Частное $\bar{r}_i \equiv \bar{W}_i c_i / J$ характеризует относительный вклад. Ни механизм реакции, ни концентрации не ограничивают область применения величин \bar{W}_i и \bar{r}_i .

Для реагента, продукта и растворителя справедливо [289]

$$\begin{aligned} \lim_{c_r \rightarrow 0} (r_r = \beta_r + (1 - \beta)c_r \bar{V}_r) &= \beta_r, \\ \lim_{c_p \rightarrow 0} (r_p = (1 - \beta)c_p \bar{V}_p) &= 0, \\ \lim_{c_m \rightarrow c_m^0} (r_m = (1 - \beta)c_m \bar{V}_m) &= 1 - \beta, \end{aligned} \quad (17.52)$$

где β_r, β — соответственно частный и общий порядок реакции по реагенту; \bar{V}_i — парциальный объем. При $c_r \rightarrow 0$ реакционная способность реагента равна его частному порядку. Продукт в разбавленном растворе имеет нулевую реакционную способность. В отличие от этого величина r_m растворителя значительна и даже отрицательна, если $\beta > 1$. Отрицательна и реакционная способность реагента [290], если он выступает одновременно в роли растворителя: $r_r \rightarrow \beta_r + 1 - \beta$. Однако пороговое значение β теперь возрастает: если, например, $\beta_r = 1$, то $\beta > 2$. Отрицательные r_i становятся понятными, если учесть, что в концентрированном растворе в отличие от разбавленного увеличение количества реагента приводит не к росту непосредственно его концентрации, а к убыли концентрации всех остальных, что вызывает падение скорости и, следовательно, появление отрицательных значений \bar{W}_i и r_i .

СТОХАСТИЧЕСКАЯ ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА. УРАВНЕНИЯ КОЛМОГОВОРА — ФЕЛЛЕРА

В гл. 16 было показано, что для того чтобы стало возможным использование понятия концентрации, закона действующих масс и других, вроде бы, естественных и очевидных атрибутов «обычной» химической кинетики, необходимо выполнение ряда сильных условий. А именно, реагирующий газ должен быть достаточно плотным (не «кнудсеновским»), а теоретическая модель химического процесса не должна быть чрезмерно детализированной и в пространстве, и во времени. В таком случае удастся определить *грубозернистую концентрацию* $[X]$ и *грубозернистое время* t , для которых уже можно записать почти что очевидный (в макромире) *закон действующих масс*:

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_1[X] - k_2[X][Y] - \dots, \quad (18.1)$$

где k_1 — константа скорости расходования компонента X в реакции 1-го порядка, k_2 — константа скорости расходования компонента X в реакции 2-го порядка с компонентом Y и т. д.

При внимательном рассмотрении закона (18.1) становится ясно, что его «очевидность» основывается на обычной макроскопической теории вероятностей: в нашем макромире скорость мономолекулярного распада пропорциональна наличному числу распадающихся молекул, а скорость бимолекулярного распада пропорциональна произведению наличного числа — в единице объема — реагирующих частиц и т. д. Теперь понятно, что если число частиц X в единице объема не настолько велико, чтобы можно было определить концентрацию $[X]$, либо если мы желаем достигнуть очень детализированного рассмотрения процесса, то закон (18.1) для фактически *математического ожидания* иметь концентрацию $[X]$ оказывается недействительным. Значит, необходимо полностью перейти от детерминистского описания типа (18.1) к аппарату случайных (стохастических) процессов [293–297], что и будет сделано далее для нескольких наиболее простых и важных случаев.

18.1. Мономолекулярный распад

Рассмотрим необратимый распад молекул (атомов) X в молекулы (атомы) Y с постоянной распада λ :



Это может быть либо радиоактивный распад атома X в атом Y , либо процесс термической диссоциации молекулы X в какие-то продукты Y , либо процесс бимолекулярной элиминации молекул X каким-то реагентом Z , находящимся в большом избытке, так что расход Z ничтожен, а расход X протекает по закону 1-го порядка.

Вероятностные постулаты рассматриваемого процесса таковы. Пусть в начальный момент времени $t = 0$ в химической системе содержалось x_0 молекул X ($x_0 \geq 1$). Если в произвольный момент времени ($t > 0$) в системе остается x молекул X ($x = 1, 2, \dots$), то вероятность того, что на бесконечно малом интервале времени $(t, t + \Delta t)$ распадется еще одна молекула X , т. е. произойдет переход $x \rightarrow x - 1$, равна $\lambda x \Delta t + 0(\Delta t)$, где $0(\Delta t)$ — бесконечно малая величина 2-го порядка малости по Δt . За тот же малый интервал Δt вероятность перехода $x \rightarrow x - i$ (где $i > 1$) равна $0(\Delta t)$. Вероятность же отсутствия каких-либо изменений равна $1 - \lambda x \Delta t + 0(\Delta t)$. Все перечисленные варианты событий можно представить следующей единой формулой:

$$P_x(t + \Delta t) = (1 - \lambda x \Delta t) P_x(t) + \lambda(x + 1) P_{x+1}(t) \Delta t + 0(\Delta t), \quad (18.3)$$

где $P_x(t)$ — вероятность в момент времени t иметь x молекул X . Устремляя Δt к 0, получаем из (18.3) уравнение Колмогорова — Феллера

$$\frac{dP_x(t)}{dt} = -\lambda x P_x(t) + \lambda(x + 1) P_{x+1}(t). \quad (18.4)$$

Поскольку соотношение (18.3) записано для произвольного индекса $0 \leq x \leq x_0$, (18.4) в действительности является не одним уравнением, а системой дифференциальных уравнений для всех значений x от 0 до x_0 , что можно представить матричной записью

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} P_{x_0}(t) \\ P_{x_0-1}(t) \\ P_{x_0-2}(t) \\ \dots \\ P_1(t) \\ P_0(t) \end{pmatrix} =$$

$$= \lambda \begin{pmatrix} -x_0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ x_0 & (1-x_0) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (x_0-1) & (2-x_0) & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{x_0}(t) \\ P_{x_0-1}(t) \\ P_{x_0-2}(t) \\ \dots \\ P_1(t) \\ P_0(t) \end{pmatrix}. \quad (18.5)$$

Уравнение (18.5) носит название *управляющего уравнения* (master equation).

Итак, необходимо решить задачу Коши для системы уравнений (18.4) с начальными условиями

$$P_x(0) = \delta_{xx_0} = \begin{cases} 1 & \text{при } x = x_0 > 1, \\ 0 & \text{при } x \neq x_0, \end{cases} \quad (18.6)$$

где δ — символ Кронекера. Решением поставленной задачи Коши является набор функций (см. [293, с. 105]):

$$P_x(t) = \binom{x_0}{x} e^{-x_0 \lambda t} (e^{\lambda t} - 1)^{x_0 - x}, \quad (18.7)$$

$x = 0, 1, \dots, x_0$. В (18.7) символ $\binom{x_0}{x}$ означает сочетания из x_0 элементов по x , т. е. $C_{x_0}^x$. Из (18.7) получаем выражения для математического ожидания и квадрата дисперсии:

$$\langle x \rangle \equiv E\{X(t)\} = x_0 e^{-\lambda t}, \quad (18.8)$$

$$D^2\{X(t)\} = x_0 e^{-\lambda t} (1 - e^{-\lambda t}). \quad (18.9)$$

Как видно, полученное математическое ожидание (18.8) в точности соответствует обычному детерминистскому решению формально-кинетического уравнения (18.1) для мономолекулярного распада:

$$[X]_t = [X]_0 e^{-k_1 t}. \quad (18.10)$$

Однако столь простая временная зависимость математического ожидания имеет место только для реакций 1-го порядка. Далее будет показано, что для немномолекулярных процессов математические ожидания никогда не совпадают с предсказаниями детерминистской формальной кинетики.

Рассмотрим процесс (18.2) для более общего случая, когда постоянная распада является функцией времени $\lambda = k(t)$.^{*} Вместо системы уравнений (18.4) теперь имеем

$$\frac{dP_x(t)}{dt} = -k(t)xP_x(t) + k(t)(x+1)P_{x+1}(t). \quad (18.11)$$

Решение для этой системы уравнений задачи Коши с начальными условиями (18.6) таково [294]:

$$P_x(t) = \binom{x_0}{x} \left[\exp \left(- \int_0^t k(\tau) d\tau \right) \right]^x \left[1 - \exp \left(- \int_0^t k(\tau) d\tau \right) \right]^{x_0 - x}, \quad (18.12)$$

где $x = 0, 1, \dots, x_0$. При $k(t) \equiv \lambda = \text{const}$ выражение (18.12) сводится к (18.7). Из (18.12) получаем следующее выражение для математического ожидания:

$$\langle x \rangle = x_0 \exp \left(- \int_0^t k(\tau) d\tau \right). \quad (18.13)$$

^{*} Для радиоактивного распада такая ситуация почти нереализуема, но для мономолекулярного термического распада молекул очень типична, поскольку химические процессы сопровождаются выделением — поглощением теплоты, а константы скорости термического распада экспоненциально зависят от температуры и, следовательно, являются функциями времени.

18.2. Бимолекулярная рекомбинация

Рассмотрим процесс бимолекулярной рекомбинации радикалов R в среде инертного разбавителя M :



Считаем концентрацию $[M]$ столь высокой, что процесс (18.14) протекает по закону 2-го порядка с постоянной константой скорости (см. (17.49))

$$\frac{d[R]}{dt} = -k[R]^2. \quad (18.15)$$

Обычное детерминистское решение уравнения (18.15) с начальным условием $[R]_{t=0} = [R]_0$ имеет следующий вид:

$$[R]_t = \frac{[R]_0}{1 + [R]_0 kt}. \quad (18.16)$$

Перейдем к вероятностному описанию процесса (18.14). Вводим случайную переменную $X(t)$, равную числу x радикалов R в момент времени t . Вероятностные постулаты процесса (18.14) таковы. В начальный момент времени ($t = 0$) в системе содержалось x_0 радикалов R ($x_0 \geq 2$). Если к моменту времени t в системе остается x радикалов, то вероятность того, что за интервал времени $(t, t + \Delta t)$ произойдет переход $(x+2) \rightarrow x$, равна $\frac{1}{2}k(x+2)(x+1)\Delta t + o(\Delta t)$, где $o(\Delta t)/\Delta t \rightarrow 0$, если $\Delta t \rightarrow 0$. Вероятность перехода $(x+j) \rightarrow x$ для $j > 2$ равна $o(\Delta t)$ в том же интервале времени $(t, t + \Delta t)$. Вероятность перехода $(x-j) \rightarrow x$ для $j > 0$ в том же интервале $(t, t + \Delta t)$ равна нулю. Наконец, вероятность отсутствия каких-либо изменений в интервале $(t, t + \Delta t)$ равна $\{1 - \frac{1}{2}kx(x-1)\Delta t\} + o(\Delta t)$. Все перечисленные варианты событий можно представить следующей формулой:

$$\begin{aligned} P_x(t + \Delta t) = & \\ & = P_{x+2}(t) \left[\frac{1}{2}k(x+2)(x+1)\Delta t \right] + \\ & + P_x(t) \left[1 - \frac{1}{2}kx(x-1)\Delta t \right] + o(\Delta t), \quad (18.17) \end{aligned}$$

$P_x(t) = \text{Prob}\{X(t) = x, x = 0, 2, 4, \dots, x_0\}$. Устремляя Δt к нулю, из (18.17) получаем уравнение Колмогорова — Феллера:

$$\frac{dP_x(t)}{dt} = \frac{1}{2}k(x+2)(x+1)P_{x+2}(t) - \frac{1}{2}kx(x-1)P_x(t), \quad (18.18)$$

где $x = 0, 2, 4, \dots, x_0$ и начальные условия даны формулой (18.6). Полученную систему уравнений в отличие от (18.4) решить непосредственно не удастся. Поэтому применим аппарат *производящей функции*:

$$G(s, t) = \sum_{x=0}^{\infty} s^x P_x(t). \quad (18.19)$$

Дифференцируя (18.19) и используя (18.18), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(s, t)}{\partial t} &= \sum_x s^x \frac{dP_x(t)}{dt} = \frac{k}{2} \sum_x s^x (x+2)(x+1)P_{x+2}(t) - \\ &- \frac{k}{2} \sum_x s^x x(x-1)P_x(t) = \frac{k}{2} \cdot \frac{\partial^2 G(s, t)}{\partial s^2} - \frac{k}{2} s^2 \frac{\partial^2 G(s, t)}{\partial s^2}, \end{aligned} \quad (18.20)$$

т. е. вместо длинной цепочки уравнений (18.18) получили всего одно уравнение в частных производных:

$$\frac{\partial G(s, t)}{\partial t} = \frac{k}{2}(1-s^2) \frac{\partial^2 G(s, t)}{\partial s^2}. \quad (18.21)$$

Начальное условие для уравнения (18.21) следует из (18.19) и (18.6):

$$G(s, 0) = s^{x_0}. \quad (18.22)$$

Будем искать частное решение уравнения (18.21) в форме произведения двух функций, каждая из которых зависит только от одной переменной:

$$G(s, t) = S(s)T(t). \quad (18.23)$$

Подстановка (18.23) в (18.21) дает

$$S \frac{dT}{dt} = \frac{k}{2}(1-s^2)T \frac{d^2 S}{ds^2}, \quad (18.24)$$

т. е. переменные разделяются:

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{k}{2}(1-s^2) \frac{1}{S} \cdot \frac{d^2S}{ds^2} = \text{const}_1. \quad (18.25)$$

Первое из уравнений (18.25) удается сразу проинтегрировать:

$$\ln T = t \text{const}_1 + \text{const}_2, \quad (18.26)$$

а второе

$$(1-s^2) \frac{d^2S}{ds^2} - \text{const}_1 \frac{2}{k} S = 0 \quad (18.27)$$

имеет вид уравнения (4.7.5) из [298], если положить там $\lambda = -1/2$. Уравнение (18.27) имеет решение с интегрируемым (на отрезке $-1 \leq s \leq 1$) квадратом, если только $-\text{const}_1(2/k) = n(n-1)$, где n — целое число. В качестве этого решения служит функция $S_n(s) = C_n^{-1/2}(s)$. Здесь $C_n^{-1/2}$ — полином Гегенбауэра.

Поскольку $\text{const}_1 = -(k/2)n(n-1)$, где n — целое число, то

$$T_n(t) = A_n e^{-kn(n-1)t/2}, \quad (18.28)$$

где A_n — постоянная, которую еще предстоит найти. Значит, искомого частного решения уравнения (18.21) таково:

$$G_n = A_n C_n^{-1/2}(s) e^{-kn(n-1)t/2}, \quad (18.29)$$

а общее решение имеет вид

$$G(s, t) = \sum_n A_n C_n^{-1/2}(s) e^{-kn(n-1)t/2}. \quad (18.30)$$

Коэффициенты A_n найдем из начального условия (18.22):

$$\left. \frac{\partial G(s, t)}{\partial s} \right|_{t=0} = x_0 s^{x_0-1}. \quad (18.31)$$

Подстановка (18.30) в (18.31) дает

$$A_n = \left(\frac{1}{2} - n \right) \int_{-1}^1 x_0 s^{x_0-1} C_{n-1}^{1/2}(s) ds, \quad (18.32)$$

откуда с помощью таблиц [299] получаем окончательно

$$A_n = (1 - 2n)x_0 \frac{\Gamma(x_0)\Gamma\left(\frac{x_0-n+1}{2}\right)}{2^n\Gamma(x_0-n+1)\Gamma\left(\frac{x_0+n+1}{2}\right)}, \quad (18.33)$$

где $n = 2, 4, \dots, x_0$.

Из (18.19) видно, что первые два момента связаны с производящей функцией следующим образом:

$$\langle x \rangle = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{s=1}, \quad (18.34)$$

$$\langle x(x-1) \rangle = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial s^2} \right)_{s=1}. \quad (18.35)$$

Подставляя сюда выражение (18.30) и используя соотношение $dC_n^{-1/2}/ds = -P_{n-1}(s)$, где P_{n-1} — полином Лежандра, получаем

$$\langle x \rangle = - \sum_{n=2}^{x_0} A_n e^{-kn(n-1)t/2}, \quad (18.36)$$

$$\langle x(x-1) \rangle = - \sum_{n=2}^{x_0} \frac{n(n-1)}{2} A_n e^{-kn(n-1)t/2}. \quad (18.37)$$

Математическое ожидание (18.36), вычисленное для частного случая $x_0 = 10$ и $x_0 = 50$, представлено на рис. 25. Из рисунка видно, что для бимолекулярного процесса математическое ожидание *не совпадает* с результатом (18.16), получаемым в рамках детерминистской кинетики. Однако величина этого несовпадения быстро уменьшается с увеличением числа частиц x_0 .

Формулы (18.30) и (18.33) дают полное решение поставленной стохастической задачи для процесса рекомбинации (18.14) и позволяют вычислить не только $\langle x \rangle$ и $\langle x(x-1) \rangle$, но и любой больший момент с любой точностью. Однако такая удача возможна лишь для нескольких самых простых задач, так что полезно было бы иметь универсальный алгоритм для построения с любой желаемой точностью приближенных решений для любой задачи. Такой алгоритм дает аппарат *семинвариантной производящей функции* [293]. Последняя для производящей функции (18.19) имеет вид

$$K(u, t) = \log G(e^u, t). \quad (18.38)$$

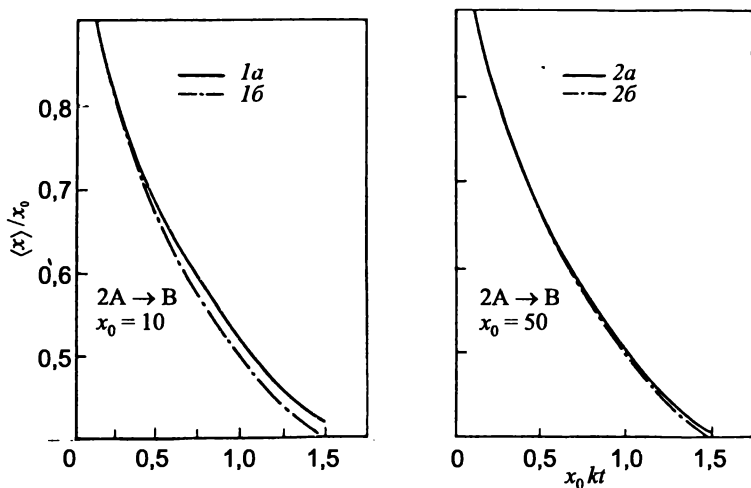


Рис. 25. Зависимость относительного математического ожидания $\langle x \rangle / x_0$ от безразмерного времени $\tau = x_0 kt$ для бимолекулярной реакции (18.14) в случае $x_0 = 10$ и $x_0 = 50$ (кривые 1а и 2а соответственно).

Кривые 1б и 2б — детерминистское решение (18.16).

Подставляя (18.38) в (18.21), получаем уравнение для $K(u, t)$:

$$\frac{\partial K}{\partial t} = \frac{k}{2}(e^{-2u} - 1) \left[\frac{\partial^2 K}{\partial u^2} + \left(\frac{\partial K}{\partial u} \right)^2 - \frac{\partial K}{\partial u} \right]. \quad (18.39)$$

По определению [293]

$$K(u, t) = uE\{X\} + \frac{1}{2}u^2 D^2\{X\} + \frac{1}{6}u^3 m_3\{X\} + \dots, \quad (18.40)$$

где E — математическое ожидание; D^2 — квадрат дисперсии; m_3 — третий момент и т. д. Подстановка (18.40) в (18.39) дает

$$\begin{aligned} u \frac{dE\{X\}}{dt} + \frac{1}{2}u^2 \frac{dD^2\{X\}}{dt} + \dots = \\ = \frac{k}{2}(-2u + 2u^2 - \dots)[D^2\{X\} + um_3\{X\} + \dots + \\ + E^2\{X\} + 2uE\{X\}D^2\{X\} + \dots - E\{X\} - uD^2\{X\} - \dots]. \end{aligned} \quad (18.41)$$

Приравнивая в (18.41) коэффициенты при одинаковых степенях u , получаем бесконечную цепочку дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dE\{X\}}{dt} &= -kE\{X\}(E\{X\} - 1) - kD^2\{X\}, \\ \frac{dD^2\{X\}}{dt} &= \\ &= -4kD^2\{X\}(E\{X\} - 1) + 2kE\{X\}(E\{X\} - 1) - 2km_3\{X\}, \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \quad (18.42)$$

В теории вероятностей доказывается [300, 301], что в общем случае знание всех моментов для некоторой случайной величины не заменяет знания ее функции распределения. Но для химических задач знания всех моментов достаточно для получения информации о всех экспериментально наблюдаемых свойствах исследуемой системы. Поэтому в химической кинетике бесконечная цепочка зацепляющихся уравнений для всех моментов (типа (18.42)) эквивалентна исходной системе *управляющих уравнений* для вероятностей $P_x(t)$ (типа (18.18)). Понятно, что бесконечную цепочку зацепляющихся уравнений решить нельзя, но зато мы можем ограничиться решением первых j членов этой цепочки, где j тем больше, чем более точное решение необходимо получить. Например, чтобы сделать шаг вперед по сравнению с детерминистской кинетикой, необходимо в цепочке (18.42) оставить хотя бы два первых уравнения. Для этого следует третий момент m_3 аппроксимировать какой-то явной функцией t , $E\{X\}$ и $D^2\{X\}$. Если допустить самый простой случай $m_3 = 0$, то из (18.42) вытекает

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = -k\langle x \rangle(\langle x \rangle - 1) - kD^2\{X\}, \quad (18.43)$$

$$\frac{dD^2\{X\}}{dt} + 4k(\langle x \rangle - 1)D^2\{X\} = 2k\langle x \rangle(\langle x \rangle - 1). \quad (18.44)$$

Комбинируя (18.43) и (18.44), получаем отдельное (замкнутое) уравнение для математического ожидания:

$$\frac{d^2\langle x \rangle}{d\tau^2} + (6\langle x \rangle - 5)\frac{d\langle x \rangle}{d\tau} + 2\langle x \rangle(2\langle x \rangle - 1)(\langle x \rangle - 1) = 0, \quad (18.45)$$

где $\tau = kt$ — безразмерное время. Отыскав решение уравнения (18.45) с начальным условием $\langle x \rangle = x_0$ (при $\tau = 0$), можно под-

ставить полученную функцию $\langle x \rangle_\tau$ в (18.44), что дает замкнутое уравнение для $D^2\{X\}$. Но ни это уравнение, ни уравнение (18.45) не удастся решить аналитически [302, 303], так что и использование *семиинвариантной производящей функции* не позволяет уменьшить трудности при поиске численного решения поставленной стохастико-кинетической задачи. Поэтому ценность метода семиинвариантной производящей функции в том, что он позволяет получить цепочку уравнений для всех моментов при любой кинетической схеме реакций, а качественное изучение этой цепочки (без ее строгого решения) уже дает ценную информацию о свойствах рассматриваемой химической системы.

Для решения управляющих уравнений химической кинетики предложен также метод пуассоновского представления [304].

18.3. Эйнштейновская схема для равновесия между излучением и веществом

В гл. 15 мы приводили эйнштейновскую кинетическую схему (15.26), (15.27), которая позволяет вывести планковский закон (15.25) для плотности энергии равновесного электромагнитного излучения. При этом А. Эйнштейн получил свои первые и вторые соотношения (15.30) и (15.32) на основе уравнений (15.28), (15.29) обычной (детерминистской) химической кинетики. Недавно появилась серия работ [305–307], в которых утверждается, что трактовка кинетической схемы (15.26), (15.27) в рамках стохастической кинетики приводит к изменению эйнштейновского первого соотношения (15.30) и максвелл-больцмановского распределения (15.29). Проверим эти умозаключения.

Итак, кинетическую схему (15.26), (15.27) мы оставляем без изменений. В рамках этой схемы имеем следующие элементарные процессы:

- 1) спонтанный распад верхнего уровня (k) в нижний (j) с испусканием резонансного фотона $h\nu_{kj}$ с временем жизни τ ;
- 2) стимулированный переход $k \rightarrow j$ с эффективным сечением σ_{st} ;
- 3) переход $j \rightarrow k$ в результате поглощения резонансного фотона $h\nu_{kj}$ с эффективным сечением σ_{res} ;
- 4) столкновительная безызлучательная дезактивация уровня k до уровня j со средним временем жизни $\langle \Delta t \rangle$, т. е. с мономолекулярной константой скорости $1/\langle \Delta t \rangle$;

5) столкновительная активация уровня j до уровня k с константой скорости $\langle \Delta t \rangle^{-1} \exp(-h\nu_{kj}/(kT))$, где T — температура термостата.

Введем вероятность $P(x, y, n; t)$ того, что в момент времени t в системе имеется x атомов в состоянии X^k , y атомов в состоянии X^j и n фотонов с резонансной частотой $h\nu_{kj}$. Тогда для перечисленных элементарных процессов по ранее изложенному алгоритму составляем управляющее уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{dP(x, y, n; t)}{dt} = & \\ & = \frac{1}{\tau}(x+1)P(x+1, y-1, n-1; t) - \frac{1}{\tau}xP(x, y, n; t) + \\ & + \frac{1}{\langle \Delta t \rangle}(x+1)P(x+1, y-1, n; t) - \frac{1}{\langle \Delta t \rangle}xP(x, y, n; t) + \\ & + \frac{1}{\langle \Delta t \rangle} \exp\left(-\frac{h\nu_{kj}}{kT}\right) (y+1)P(x-1, y+1, n; t) - \\ & - \frac{1}{\langle \Delta t \rangle} \exp\left(-\frac{h\nu_{kj}}{kT}\right) yP(x, y, n; t) + \\ & + \sigma_{st}(x+1)(n-1)P(x+1, y-1, n-1; t) - \sigma_{st}xnP(x, y, n; t) + \\ & + \sigma_{res}(y+1)(n+1)P(x-1, y+1, n+1; t) - \sigma_{res}ynP(x, y, n; t). \end{aligned} \quad (18.46)$$

На самом деле (18.46) — это не одно уравнение, а система зацепляющихся уравнений для всех возможных значений целочисленных параметров x , y и n .

Введем производящую функцию

$$G(r, q, s, t) = \sum_{x=0}^{\infty} \sum_{y=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} r^x q^y s^n P(x, y, n; t), \quad (18.47)$$

для которой исходя из (18.46) можно получить уравнение в частных производных:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial t} = & \frac{1}{\tau}(qs - r) \frac{\partial G}{\partial r} + \frac{1}{\langle \Delta t \rangle}(q - r) \frac{\partial G}{\partial r} + \\ & + \frac{e^{-h\nu_{kj}/(kT)}}{\langle \Delta t \rangle}(r - q) \frac{\partial G}{\partial q} + \sigma_{st}s(qs - r) \frac{\partial^2 G}{\partial r \partial s} + \sigma_{res}(r - qs) \frac{\partial^2 G}{\partial q \partial s}. \end{aligned} \quad (18.48)$$

Единственное уравнение (18.48) по содержащейся в нем информации полностью эквивалентно всей системе дифференциальных уравнений (18.46).

Введем теперь семиинвариантную производящую функцию

$$K(u, v, w, t) = \log G(e^u, e^v, e^w, t), \quad (18.49)$$

для которой из (18.48) следует уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial K}{\partial t} = & \frac{1}{\tau}(e^{v+w-u} - 1) \frac{\partial K}{\partial u} + \frac{1}{\langle \Delta t \rangle}(e^{v-u} - 1) \frac{\partial K}{\partial u} + \\ & + \frac{e^{-h\nu/(kT)}}{\langle \Delta t \rangle}(e^{u-v} - 1) \frac{\partial K}{\partial v} + \\ & + \sigma_{st}(e^{v+w-u} - 1) \left(\frac{\partial^2 K}{\partial u \partial w} + \frac{\partial K}{\partial u} \cdot \frac{\partial K}{\partial w} \right) + \\ & + \sigma_{res}(e^{u-v-w} - 1) \left(\frac{\partial^2 K}{\partial v \partial w} + \frac{\partial K}{\partial v} \cdot \frac{\partial K}{\partial w} \right). \end{aligned} \quad (18.50)$$

По определению

$$\begin{aligned} K(u, v, w, t) = & \\ = & uE\{x\} + vE\{y\} + wE\{n\} + \frac{u^2}{2}D^2\{x\} + \frac{v^2}{2}D^2\{y\} + \frac{w^2}{2}D^2\{n\} + \\ & + uv \operatorname{cov}\{x, y\} + uw \operatorname{cov}\{x, n\} + vw \operatorname{cov}\{y, n\} + \dots, \end{aligned} \quad (18.51)$$

где cov — ковариация двух случайных величин a и b , равная математическому ожиданию $E\{(a - E\{a\})(b - E\{b\})\}$. Подставляя (18.51) в (18.50) и приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях u , v и w , получаем

$$\begin{aligned}
\frac{dE\{x\}}{dt} &= -\left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\langle\Delta t\rangle}\right)E\{x\} + \frac{e^{-h\nu_{kj}/(kT)}}{\langle\Delta t\rangle}E\{y\} - \sigma_{\text{st}}(E\{x\}E\{n\} + \\
&\quad + \text{cov}\{x, n\}) + \sigma_{\text{res}}(E\{y\}E\{n\} + \text{cov}\{y, n\}), \\
\frac{dE\{y\}}{dt} &= \left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\langle\Delta t\rangle}\right)E\{x\} - \frac{e^{-h\nu_{kj}/(kT)}}{\langle\Delta t\rangle}E\{y\} + \sigma_{\text{st}}(E\{x\}E\{n\} + \\
&\quad + \text{cov}\{x, n\}) - \sigma_{\text{res}}(E\{y\}E\{n\} + \text{cov}\{y, n\}), \\
\frac{dE\{n\}}{dt} &= \frac{1}{\tau}E\{x\} + \sigma_{\text{st}}(E\{x\}E\{n\} + \text{cov}\{x, n\}) - \\
&\quad - \sigma_{\text{res}}(E\{y\}E\{n\} + \text{cov}\{y, n\}), \\
\frac{dD^2\{x\}}{dt} &= \dots, \\
\frac{dD^2\{y\}}{dt} &= \dots, \\
\frac{dD^2\{n\}}{dt} &= \dots, \\
\frac{dcov\{x, y\}}{dt} &= \dots, \\
&\dots\dots\dots
\end{aligned}
\tag{18.52}$$

Если скорость столкновительной реакции в термостате существенно превышает скорость всех излучательных процессов, то можно записать

$$\langle\Delta t\rangle \ll \tau, \quad \langle\Delta t\rangle \ll \sigma_{\text{st}}E\{n\}, \quad \langle\Delta t\rangle \ll \sigma_{\text{res}}E\{n\}.
\tag{18.53}$$

При условиях (18.53) стационарное решение первых двух уравнений цепочки (18.52) дает

$$E\{x\} = e^{-h\nu_{kj}/(kT)}E\{y\},
\tag{18.54}$$

т.е. математические ожидания $E\{x\}$ и $E\{y\}$ подчиняются максвелл-больцмановскому распределению (15.29). Подставляя (18.54) в третье уравнение цепочки (18.52), а также учитывая принцип детального равновесия

$$\sigma_{\text{st}} = \sigma_{\text{res}},
\tag{18.55}$$

получаем

$$\begin{aligned} \frac{dE\{n\}}{dt} = & \\ = \frac{1}{\tau} e^{-h\nu_{kj}/(kT)} E\{y\} + \sigma_{st} \left(e^{-h\nu_{kj}/(kT)} - 1 \right) E\{y\} E\{n\} + & \\ & + \sigma_{st} (\text{cov}\{x, n\} - \text{cov}\{y, n\}). \end{aligned} \quad (18.56)$$

Отсюда для стационарного случая имеем

$$E\{n\} = \frac{1/\tau}{\sigma_{st} (e^{h\nu_{kj}/(kT)} - 1)} + \frac{\text{cov}\{x, n\} - \text{cov}\{y, n\}}{E\{y\} (1 - e^{-h\nu_{kj}/(kT)})}. \quad (18.57)$$

Из (18.57) видно, что в пределе, когда частиц X^k и X^j очень много, так что выполняется неравенство

$$|\text{cov}\{x, n\} - \text{cov}\{y, n\}| \ll E\{y\}, \quad (18.58)$$

выражение (18.57) приобретает аналитическую форму функции распределения Планка (15.25). В этом пределе сравнение (18.57) с (15.25) дает в точности второе соотношение Эйнштейна (15.32), а первое соотношение Эйнштейна — это другая форма записи (18.55). Таким образом, переход к стохастическому описанию эйнштейновской кинетической схемы (18.26), (18.27) не приводит к необходимости ревизии или обобщения ни первого, ни второго соотношения Эйнштейна, ни максвелл-больцмановского распределения (18.54). Причина иных выводов в работах [305–307] кроется, по-видимому, в том, что построенное там *управляющее уравнение*

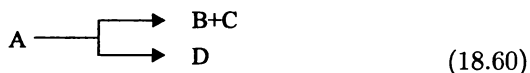
$$\begin{aligned} \frac{dP(n, t)}{dt} = & \\ = \frac{1}{\tau} P(n-1, t) - \frac{1}{\tau} P(n, t) + \sigma_{st}(n-1)P(n-1, t) - \sigma_{st}nP(n, t) + & \\ & + \sigma_{res}(n+1)P(n+1, t) - \sigma_{res}nP(n, t) \end{aligned} \quad (18.59)$$

является урезанным и некорректным вариантом полного управляющего уравнения (18.46). Естественно, что и выводы, полученные из уравнения (18.59), также оказываются некорректными.

18.4. Теория мономолекулярных реакций

На основе изложенного в предыдущих разделах этой главы может создаться впечатление, что аппарат теории случайных процессов становится необходимым лишь при рассмотрении химических реакций где-нибудь в условиях разреженного космоса либо в радиохимических задачах, где ультранизкие концентрации молекул регистрируют-таки по радиоактивному излучению составляющих их атомов. Но это не так — аппарат стохастических процессов широко используется в теории мономолекулярных газофазных реакций, протекающих в условиях, близких к равновесию [308–313], а также в теории жидкофазных реакций [291, 292, 314–316]. И уж совсем не обойтись без аппарата стохастических процессов при рассмотрении химических реакций в условиях, далеких от равновесия [317].

Основой всех современных теорий мономолекулярных реакций является теория Линдемана, согласно которой процесс термического мономолекулярного распада или изомеризации



включает в себя следующие три элементарные реакции: 1) активацию молекулы A (т. е. приобретение ею энергии, превышающей критическое значение E_0) в столкновении с любой другой молекулой M



где константа скорости k_1 полагается не зависящей от энергии; 2) дезактивацию молекул A^* в столкновениях



где константа скорости k_2 полагается не зависящей от энергии, причем считается, что молекула A^* дезактивируется при каждом столкновении; 3) истинно мономолекулярную диссоциацию (изомеризацию)



где константа скорости k_3 не зависит от энергии A^* .

Если составить для реакций (18.61)–(18.63) уравнения обычной формальной кинетики, а затем положить концентрацию $[A^*]$ стационарной, то для полной скорости процесса (18.60) получим уравнение [96, 318]

$$k_{\text{uni}} = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3 / k_2}{1 + k_3 / (k_2[M])} [A]. \quad (18.64)$$

Главное достоинство теории Линдемана в том, что формула (18.64) естественно объясняет протекание процесса (18.60) по закону 1-го порядка в области очень высоких значений $[M]$

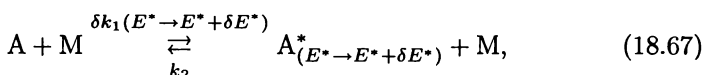
$$k_{\text{uni}} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] \quad (18.65)$$

и по закону 2-го порядка в области очень низких значений $[M]$

$$k_{\text{uni}} = k_1[M][A]. \quad (18.66)$$

Однако схема (18.61)–(18.63) не позволяет описать правильно ход зависимости скорости процесса v от $[M]$ во всем диапазоне изменения суммарной концентрации $[M]$ в тех случаях, в которых имелись экспериментальные данные.

Этого недостатка лишена теория Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса (теория РРКМ), в которой вместо схемы (18.61)–(18.63) принимается следующая схема элементарных реакций:



где A^* — активная молекула; A^+ — активированный комплекс; δk_1 — константа скорости активации в малый интервал энергии от E до $E + \delta E$ (E — полная энергия всех степеней свободы молекулы). С помощью уравнений обычной формальной кинетики из схем (18.67), (18.68) получаем следующую полную константу скорости первого порядка [96, 318, 319]:

$$k_{\text{uni}} = -\frac{1}{[A]} \cdot \frac{d[A]}{dt} = \int_{E^*=E_0}^{\infty} \frac{k_a(E^*) dk_1(E^* \rightarrow E^* + \delta E) / k_2}{1 + k_a(E^*) / (k_2[M])}, \quad (18.69)$$

где E_0 — критическая энергия мономолекулярной реакции в расчете на одну молекулу.

Выражение (18.69) уже вполне удовлетворительно описывает зависимость k_{uni} от $[M]$ для большинства исследованных термических мономолекулярных реакций (см. [96, гл. VII]). Однако при высоких температурах экспериментальные измерения дают заметное отклонение от предсказаний формулы (18.69) [320]. Причина заключается в том, что процесс последовательной (лестничной [321]) столкновительной активации молекулы A до достижения критической энергии E_0 можно описывать детерминистскими уравнениями формальной кинетики, только если достаточно малы дисперсии всех случайных величин — концентраций $[A_{(E^*)}^*]$. Когда же дисперсии велики (что становится заметным при высоких температурах), необходимо переходить к аппарату стохастических процессов. Например, в [313] в основу теоретического анализа положено управляющее уравнение (или уравнение Паули)

$$\frac{dN(E, t)}{dt} = \int_0^{\infty} P(E'|E)[M]ZN(E', t)dE' - Z[M]N(E, t) - k(E)N(E, t), \quad (18.70)$$

где $N(E, t) = g(E, t)N(t)$ — плотность частиц на уровне энергии E в момент времени t ; $P(E'|E)$ — вероятность перехода с уровня E на уровень E' ; Z — частота столкновений; $[M]$ — концентрация; $k(E)$ — удельная константа скорости на уровне энергии E ; $g(E, t)$ — реальная функция плотности заселенности уровня энергии E . Для правильного описания мономолекулярного термического распада молекул N_2O , NO_2 и SO_2 (в ударных волнах) в [313] было предложено следующее ядро интегродифференциального уравнения (18.70):

$$P(E'|E) = \tilde{P}(E'|E) + \delta(E' - E) \left(1 - \int_0^{\infty} \tilde{P}(E'|E)dE \right), \quad (18.71)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{P}(E'|E) = \\ = \frac{\rho(E')}{Q} \exp\left(-\frac{E'}{kT}\right) \cdot \frac{\rho(E') \exp\left(\frac{-E'}{kT}\right) \rho(E) \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)}{\{\rho(E') \exp\left(\frac{-E'}{kT}\right) + \rho(E) \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)\}^2}, \quad (18.72) \end{aligned}$$

$\rho(E)$ — плотность колебательных уровней; Q — статистическая сумма. Форма ядра определяет среднюю энергию $\langle \Delta E \rangle$, передаваемую

при столкновениях, по уравнению

$$\langle \Delta E \rangle = \int_0^{\infty} (E' - E) P(E'|E) dE'. \quad (18.73)$$

В [320] использовалось следующее управляющее уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{d[A(E, t)]}{dt} = & - \int_0^{\infty} Z(E)[M]P(E'|E)[A(E, t)]dE' + \\ & + \int_0^{\infty} Z(E')[M]P(E|E')[A(E', t)]dE' - k(E)[A(E, t)]. \end{aligned} \quad (18.74)$$

Если учесть, что $[A(E, t)]$ — это то же самое, что $N(E, t)$, и что

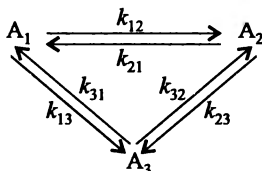
$$\int_0^{\infty} P(E'|E)dE' = 1, \quad (18.75)$$

то видно, что (18.74) и (18.70) идентичны. Различия в подходе независимых групп авторов кроются в выборе конкретного вида ядра $P(E'|E)$.

ХИМИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ

19.1. Формальная кинетика гомогенных колебательных реакций

Более 100 лет назад Р. Вигшайдер [322] проинтегрировал систему уравнений формальной кинетики для замкнутой трехступенчатой системы обратимых гомогенных химических реакций



В [322] была получена явная зависимость от времени t для концентраций всех трех компонентов:

$$[A_1] = [A_1]_0 - \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left\{ \frac{\lambda_2 \alpha}{\vartheta_1} (e^{-\vartheta_1 t} - 1) - \frac{\lambda_1 \beta}{\vartheta_2} (e^{-\vartheta_2 t} - 1) \right\},$$

$$[A_2] = [A_2]_0 + \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left\{ \frac{\alpha}{\vartheta_1} (e^{-\vartheta_1 t} - 1) - \frac{\beta}{\vartheta_2} (e^{-\vartheta_2 t} - 1) \right\},$$

$$[A_3] =$$

$$= [A_3]_0 + \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left\{ \frac{(\lambda_2 - 1)\alpha}{\vartheta_1} (e^{-\vartheta_1 t} - 1) - \frac{(\lambda_1 - 1)\beta}{\vartheta_2} (e^{-\vartheta_2 t} - 1) \right\}, \quad (19.2)$$

где $[A_i]_0$ — начальная концентрация i -го компонента при $t = 0$, а также использованы следующие обозначения:

$$\alpha = (k_{12} + k_{13})[A_1]_0 - k_{21}[A_2]_0 - k_{31}[A_3]_0 + \\ + \lambda_1((k_{21} + k_{23})[A_2]_0 - k_{12}[A_1]_0 - k_{32}[A_3]_0),$$

$$\beta = (k_{12} + k_{13})[A_1]_0 - k_{21}[A_2]_0 - k_{31}[A_3]_0 + \\ + \lambda_2((k_{21} + k_{23})[A_2]_0 - k_{12}[A_1]_0 - k_{32}[A_3]_0),$$

$$\lambda_1 = \frac{k_{21} - k_{31}}{S_2 - \vartheta_1}, \quad \lambda_2 = \frac{k_{21} - k_{31}}{S_2 - \vartheta_2},$$

$$S_1 = k_{12} + k_{13} + k_{31}, \quad S_2 = k_{21} + k_{23} + k_{32},$$

$$\vartheta_{1,2} = \frac{S_1 + S_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(S_1 - S_2)^2}{4} + (k_{12} - k_{32})(k_{21} - k_{31})}. \quad (19.3)$$

Уже в те годы было замечено [322, 323], что при определенных соотношениях между константами скорости k_{ij} формула (19.3) приводит к комплексным значениям $\vartheta_{1,2}$, в результате чего концентрации (19.2) приобретают характер затухающих синусоидальных колебаний.

Систему уравнений формальной кинетики для трехступенчатой схемы



впервые проинтегрировал А. Раковский [324] в 1906 г. и при начальном условии $[A_1]_0 = 100\%$ получил для молярных долей x_i веществ A_i явную зависимость от безразмерного времени $\vartheta \equiv k_{12}t$:

$$x_1 = C_1 e^{\alpha\vartheta} + C_2 e^{\beta\vartheta} + k/(K_1 K_2 E_2),$$

$$x_3 = C_3 e^{\alpha\vartheta} + C_4 e^{\beta\vartheta} + k/E_2, \quad (19.5)$$

где

$$C_1 = \frac{-1 - \beta - k/(\alpha K_1 K_2)}{\alpha - \beta}; \quad C_2 = \frac{1 + \alpha - k/(\beta K_1 K_2)}{\alpha - \beta};$$

$$C_3 = \frac{k/\alpha}{\alpha - \beta}; \quad C_4 = \frac{-k/\beta}{\alpha - \beta};$$

$$E_1 = 1 + k + \frac{1}{K_1} + \frac{k}{K_2}; \quad E_2 = k + \frac{k}{K_1 K_2} + \frac{k}{K_2} = \alpha\beta; \quad (19.6)$$

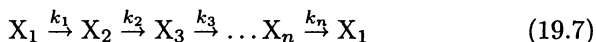
$$k = \frac{k_{23}}{k_{12}}; \quad K_1 = \frac{k_{12}}{k_{21}}; \quad K_2 = \frac{k_{23}}{k_{32}};$$

$$\alpha = \frac{-E_1 + \sqrt{E_1^2 - 4E_2}}{2}; \quad \beta = \frac{-E_1 - \sqrt{E_1^2 - 4E_2}}{2}.$$

Нетрудно видеть, что при определенных соотношениях между константами скорости k_{ij} формулы (19.6) дают комплексные значения α и β , в результате чего концентрации (19.5) приобретают вид затухающих синусоид.

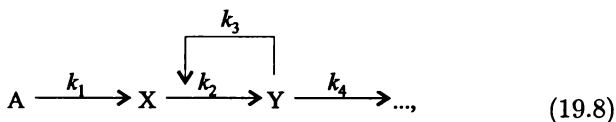
Работы [322–324] получили развитие в двух направлениях. Во-первых, широкий поиск затухающих концентрационных колебаний

предприняли А. Шкрабал [325, 326] и другие теоретики, результаты исследований которых представлены в обзоре [327]. Однако общим итогом этих исследований было то, что работы А. Шкрабала подверглись уничтожающей критике [328, 329] и все направление было признано «не имеющим особого практического значения» [327] в силу того, что эти формально-кинетические упражнения не имели отношения к реальным химическим процессам. К примеру, *кольцевая кинетическая схема*



приводит к дифференциальным уравнениям кинетики, решения которых при определенных соотношениях между константами скорости имеют вид затухающих гармонических колебаний. Но если превращения $X_i \rightarrow X_{i+1}$ протекают с выделением (поглощением) энергии, то вся схема (19.7) противоречит закону сохранения энергии. А если каждое превращение $X_i \rightarrow X_{i+1}$ происходит с сохранением энергии, то тогда нарушается принцип детального равновесия, и вся кольцевая схема (19.7) противоречит второму началу термодинамики.

Более яркие результаты были получены во втором направлении, развивавшемся от пионерских работ [322–324]. А именно, в 1910 г. А. Лотка [330] рассмотрел схему последовательных реакций



в которой вторая реакция $X \rightarrow Y$ является автокаталитической. Если обозначить через A, x, y концентрации компонентов А, X и Y соответственно, то для схемы (19.8) следует записать следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 A - k_2 xy, \quad \frac{dy}{dt} = k_3 xy - k_4 y. \quad (19.9)$$

А. Лотка рассматривал *открытую систему*, т. е. пренебрегал расходом X и не учитывал продукты превращения компонента Y.

Если ввести безразмерные величины

$$U = \frac{k_3}{k_4} x, \quad V = \frac{k_2 k_4}{k_1 k_3 A} y, \quad \tau = k_4 t, \quad \alpha = \frac{k_1 k_3 A}{k_4^2}, \quad (19.10)$$

то уравнения (19.9) упрощаются:

$$\frac{dU}{d\tau} = \alpha(1 - UV), \quad \frac{dV}{d\tau} = UV - V. \quad (19.11)$$

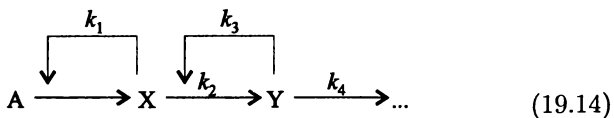
Вблизи положения равновесия ($U_0 = V_0 = 1$) соответствующая линейная система дифференциальных уравнений имеет характеристическое уравнение с корнями

$$\lambda_{1,2} = \frac{\alpha}{2} \pm \sqrt{\frac{\alpha^2}{4} - \alpha}. \quad (19.12)$$

Отсюда видно, что при $\alpha < 4$ концентрации U и V испытывают затухающие гармонические колебания около положения равновесия (U_0, V_0). При $\alpha \rightarrow 0$ затухание становится сколь угодно малым, а частота колебаний приближается к величине

$$\omega = \sqrt{k_1, k_3 A}. \quad (19.13)$$

Работы А. Лотки [330, 331] были развиты В. Вольтерра [332, 333], который рассмотрел кинетическую схему, содержащую две последовательные автокаталитические реакции



Для этой схемы вместо (19.9) получаем следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 Ax - k_2 xy, \quad \frac{dy}{dt} = k_3 xy - k_4 y. \quad (19.15)$$

Если ввести безразмерные величины

$$U = \frac{k_3}{k_4} x, \quad V = \frac{k_2}{k_1 A} y, \quad \tau = k_4 t, \quad \alpha = \frac{k_1 A}{k_4}, \quad (19.16)$$

то уравнения (19.15) можно переписать в более компактном виде:

$$\frac{dU}{d\tau} = \alpha(U - UV), \quad \frac{dV}{d\tau} = UV - V. \quad (19.17)$$

Система уравнений (19.17) сводится к одному дифференциальному уравнению

$$\frac{dU}{dV} = \alpha \frac{U(1-V)}{V(U-1)}, \quad (19.18)$$

которое интегрируется в конечном виде

$$UV^\alpha e^{-(U+\alpha V)} = \text{const.} \quad (19.19)$$

В. Вольтерра применил [332] кинетическую схему (19.14) для моделирования простейшей экологической системы жертва — хищник. В этой модели A — концентрация пищевых ресурсов (субстрата) для особей типа X (продуцентов), k_1 — константа скорости нарастания биомассы продуцентов, k_2 — константа скорости гибели особей X в результате «контактов» с особями хищника Y (консументов), k_3 — константа скорости нарастания биомассы консументов вследствие уменьшения биомассы продуцентов, k_4 — константа скорости естественной гибели особей Y . В таком случае все величины (19.16) являются неотрицательными, а тогда производные dU/dt и dV/dt никогда не обращаются в нуль одновременно [332]. Отсюда следует, что в кинетической схеме (19.14) устанавливаются *незатухающие* концентрационные колебания.

Работа В. Вольтерра [332] произвела большое впечатление на математиков и явилась толчком к развитию нового научного направления в теории дифференциальных уравнений. Стало ясно, что даже простейшие системы с *отрицательной обратной связью* обладают чрезвычайно сложным поведением, неожиданным и непредсказуемым с позиций повседневного опыта. Математические исследования систем с обратными связями способствовали возникновению *кибернетики* — науки об управлении и саморегуляции сложных динамических систем [334].

Однако на биологов изыскания В. Вольтерра произвели меньшее впечатление, поскольку кинетические уравнения (19.15) никогда не давали точного описания конкретных ситуаций (см. [333, с. 250]). А наиболее суровая часть биологов обвинила Вольтерра в лженаучном редуccionизме, т. е. в сведении сложных биологических явлений к упрощенным механическим схемам [335].

В итоге, к концу 50-х годов поиски колебательных гомогенных химических реакций в замкнутых системах приравнивались к попыткам опровергнуть второе начало термодинамики или, что еще

хуже, к попыткам «протащить» через химию «лженаучные» представления кибернетики о системах с обратными связями и т. п. Вот почему когда Б. П. Белоусов обнаружил в 1950 г. не на кончике пера, но в реальном эксперименте концентрационные колебания при гомогенном окислении лимонной кислоты водным броматом под катализирующим действием ионов церия, он девять лет не мог нигде опубликовать свои экспериментальные данные. Лишь в 1959 г. ему удалось напечатать краткий реферат [336] в ... издательстве Медгиз. Б. П. Белоусов был оскорблен таким отношением научного сообщества к экспериментальным фактам и принял решение прекратить публиковать свои работы.

Для прояснения методологии научного исследования необходимо отметить, что научное сообщество имело кое-какие основания для проявленного консерватизма. Дело в том, что в марксистской философии *критерием истины* является Его Величество Эксперимент, или, еще лучше, вся общественная практика [244, 337, 338]. При всей рациональности и незыблемости этого критерия он довольно «грубозернист» и не позволяет, к примеру, установить истинность или ложность утверждений экстрасенсов и магов об их способностях творить чудеса с помощью «биополя». Действительно, одним воскресным вечером 100 млн человек смотрят по телевизору в прямом и даже не в прямом эфире экстрасенса А. Чумака или психотерапевта А. Кашпировского, а в понедельник у двух-трех телезрителей оказывается излеченной их раковая опухоль (согласно диагнозу, установленному в поликлинике). Именно эти два-три телезрителя немедленно пишут благодарные письма своим спасителям, а последние искренне верят, что Его Величество Эксперимент подтверждает их чудесные экстрасенсорные способности. А если за несколько лет накопится сотня-другая таких писем, то это уже и Общественная Практика.

В середине XX века австро-английский философ К. Поппер создал более тонкую концепцию *критического рационализма* [339]. Согласно этой концепции, экспериментальный факт становится *фактом* только тогда, когда он объяснен в рамках существующей парадигмы науки. Так что, по К. Попперу, никакого «биополя» нет. Возвращаясь же к открытию Б. П. Белоусова, видим, что в его отвергнутой статье не был доведен до математической модели механизм всего процесса, приводящий к очень медленно затухающим концентрационным колебаниям. Выходит, хотя работы Карла Поппера

пера в нашей стране в 40–50-е годы не афишировали, но рецензенты журналов при оценке экспериментальных фактов интуитивно пользовались попперовским критерием истины. Правда, при таких строгих рецензентах не увидели бы света ни радиоактивность Беккереля, ни гелиевая сверхтекучесть Капицы, ни ВТСП Беднорца — Мюллера.

Переломный момент в исследованиях химических колебаний наступил в 1960 г. Работа Б. П. Белоусова [336] была оценена А. М. Жаботинским [340], который выявил целый класс однотипных гомогенных реакций, в которых четко (в течение нескольких десятков периодов) наблюдались концентрационные колебания. Поскольку Жаботинский с сотрудниками достаточно подробно исследовали и механизм обнаруженных колебательных реакций, то академические журналы не отвергали «с порога» его статьи. Было показано, что в гомогенных химических системах могут осуществляться практически все (!) колебательные режимы, наблюдающиеся в механических системах или электрических цепях [340]. Теперь любые колебательные реакции в растворах называют *реакциями Белоусова — Жаботинского*.

Работу Б. П. Белоусова заметили и теоретики. И. Пригожин и другие исследователи Брюссельской школы, поверив в экспериментальный факт концентрационных колебаний, взялись за анализ неравновесной термодинамики, которая якобы запрещала концентрационные колебания в замкнутых гомогенных химических системах. Да, подтвердилось, что в области небольших (линейных!) отклонений от положения равновесия никакие химические осцилляции в замкнутой системе невозможны. Но ситуация коренным образом меняется для состояний, далеких от равновесия (см. гл. 17): *нелинейная* неравновесная термодинамика допускает для изолированной системы не только концентрационные колебания, но даже явления самоорганизации [341–343].

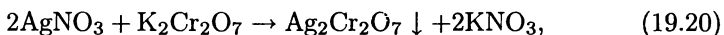
Наконец, сказала свое слово и общественная практика. Дело в том, что в конце 50-х годов наша страна первой на планете вступила в Космическую эру. Это — хорошо, но время от времени космические ракеты взрывались в первые же секунды после включения двигателей. Одной из причин таких взрывов оказался неожиданно наступающий неудержимо-колебательный режим горения компонентов топлива в камере сгорания. И тогда стало ясно, что работы Лотки — Вольтерра [330–333] и прочие формально-кинетические

«упражнения» [322–327] не только не бесполезны [327], но имеют сверхособое практическое значение, поскольку моделируют работу проточного химического реактора [344], коим и является камера сгорания реактивного двигателя.

19.2. Кольца Лизеганга

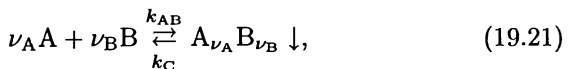
Долгий путь к признанию и пониманию пришлось проделать только исследователям химических реакций, периодичных во времени. Что же касается периодичности химических процессов в пространстве, то она в силу своей буквальной очевидности (рис. 26) была признана давно и сразу, хотя ее адекватное теоретическое понимание долго отсутствовало, а достигнуто было только после создания теории реакций, периодичных *во времени*.

В 1896 г. химик и фотограф Р. Лизеганг обнаружил, что кристалл нитрата серебра, помещенный на слой желатина, содержащий бихромат калия, по мере диффузии в желатиновый слой приводит к образованию осадка бихромата серебра



который почему-то выпадает не сплошным круговым слоем, а в виде концентрических колец [345]. Затем обнаружилось, что подобные концентрические структуры широко распространены в геологических породах [346, 347]. Сразу же после публикаций Р. Лизеганга началось широкое исследование пространственно-периодических химических реакций, и полная библиография этих работ по состоянию на 1967 г. представлена в [348].

Быстрое признание экспериментальных фактов, обнаруженных Р. Лизегангом, в значительной степени объясняется тем, что для них сразу было найдено правдоподобное теоретическое объяснение крупнейшим химиком того времени В. Оствальдом. В. Оствальд предположил [349], что периодическое осадкообразование будет происходить в любой реакции



если для выпадения осадка требуется заметное пересыщение раствора. Казалось очевидным, что первые порции выпавшего осадка

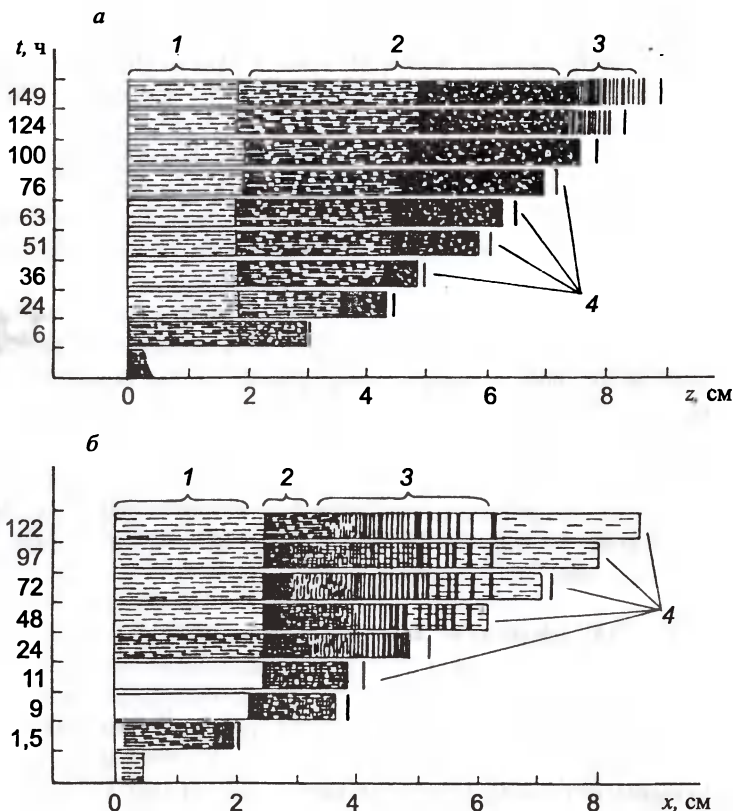


Рис. 26. Периодичное осадкообразование по Р. Лизегангу: *a* — 0,05%-ный раствор $K_2Cr_2O_7$ в 10%-ном водном желатине, помещенный в стеклянную трубку (внутр. диаметр $d = 5$ мм), ориентированную вертикально; z — глубина проникновения нитрата серебра, насыщенный раствор которого находится на отметке $z = 0$; *b* — 0,05%-ный раствор $K_2Cr_2O_7$ в 10%-ном водном желатине, помещенный в стеклянную трубку ($d = 5$ мм), ориентированную горизонтально; насыщенный раствор $AgNO_3$ находится на отметке $x = 0$.

1 — зона разрушения желатинового геля; 2 — зона сплошного выделения осадка $Ag_2Cr_2O_7$; 3 — зона структурирования осадка $Ag_2Cr_2O_7$; 4 — предвестник диффузии нитрата серебра.

приводят к лавинообразному освобождению раствора от молекул, в результате чего в некоторой зоне от выпавшего осадка предел насыщения не достигается.

Математически механизм В. Оствальда в одномерном случае сводится к решению системы дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\begin{aligned}\frac{\partial a(x, t)}{\partial t} &= D_A \frac{\partial^2 a(x, t)}{\partial x^2} - k_{AB} a^{\nu_A} b^{\nu_B} \Theta(K_{sp} - a^{\nu_A} b^{\nu_B}) + k_{CC}(x, t), \\ \frac{\partial b(x, t)}{\partial t} &= D_B \frac{\partial^2 b(x, t)}{\partial x^2} - k_{AB} a^{\nu_A} b^{\nu_B} \Theta(K_{sp} - a^{\nu_A} b^{\nu_B}) + k_{CC}(x, t),\end{aligned}\quad (19.22)$$

где a — концентрация [A]; b — концентрация [B]; c — концентрация $[A_{\nu_A} B_{\nu_B}]$; D_j — коэффициент диффузии компонента j ; Θ — функция Хевисайда (первообразная от δ -функции Дирака) и K_{sp} — величина критического пересыщения (произведение растворимости). Однако строго математического решения граничной задачи для уравнений (19.22) еще никто не получил. А качественное рассмотрение механизма В. Оствальда показывает, что осадок, скорее всего, выпадет в виде сплошной зоны, ширина которой будет монотонно увеличиваться. Эти трудности заставили Ф. М. Шемякина и П. Ф. Михалева [350] принять, что кольца Лизеганга — это визуальное проявление волн де Бройля, длина которых как раз равна 1–3 см для катионов серебра (Ag^+), движущихся в желатине со скоростью около 1 мм/ч. Однако эта идея не выдерживает никакой критики, поскольку 1 мм/ч — это скорость движения фронта диффундирующих катионов серебра, тогда как последние при комнатной температуре имеют, конечно, скорость 100–200 м/с. И почему-то в виде колец бихромат серебра выпадает только в желатине, а не в агар-агаре. Что же, агар-агар уничтожает волны де Бройля?

Впервые периодические решения для задачи (19.22) в частном случае $a(0, 0) \gg b(x, t)$ были получены лишь в 1956–1962 гг. Я. Б. Зельдовичем и др. [351, 352]. Однако эту попытку нельзя признать вполне удачной, поскольку периодичность была вложена в решения уравнения (19.22) через подходящие начальные условия задачи, которые были взяты уже периодическими, т. е. истинный результат работы [352] заключается в том, что *если* каким-то способом возникла пространственная структура осадка, то уравнения (19.22) ее не разрушат. Но не получено доказательства того, что уравнения (19.22) обязательно порождают пространственно-периодическую структуру.

Для еще более упрощенной задачи, когда $a(0, t) = a_0$, $b(x, t) = b_0$, периодическое решение удалось получить в [353] численными методами (рис. 27). Интересно, что картина осадкообразования, очень сходная с изображенной на рис. 27, получается [354] и в бо-

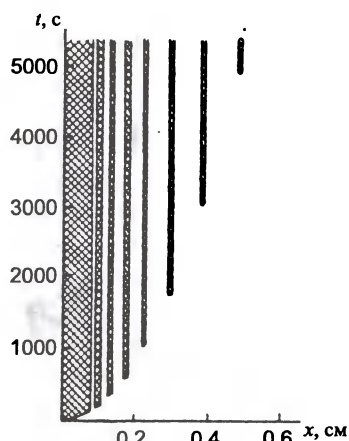


Рис. 27. Математическое моделирование осадкообразования по Лизегангу в системе $K_2Cr_2O_7$ (0,001 моль/л) + $AgNO_3$ (от 0,05 до 0,15 моль/л) [353].

В вычислениях принято произведение растворимости $PR_{Ag_2Cr_2O_7} = 2 \cdot 10^{-7}$ и коэффициенты диффузии $D(AgNO_3) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $D(K_2Cr_2O_7) = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

более точной по сравнению с (19.22) модели: в [354] учитывается, что компонент может находиться в двух формах — в форме С, способной либо диффундировать, либо выпадать в осадок (D), и в форме D, не способной диффундировать.

Однако картины типа приведенных рис. 27 описывают поведение реальных колец Лизеганга лишь в некоторых простых предельных ситуациях, например, при низких концентрациях реагирующих компонентов. На теоретическом рис. 27 зоны осадка образуются поочередно и затем не меняют своего положения. А на рис. 26, полученном в реальном эксперименте, первые 10 ч осадок образует сплошную зону, а в последующие часы эта сплошная зона распадается сразу на несколько десятков полос, которые продолжают двигаться. Так что вышеупомянутая форма D все-таки способна к диффузии вследствие обратимости и процесса осадкообразования, а также исходной реакции (19.20). На рис. 26 структурирование осадка $Ag_2Cr_2O_7$ в потоке диффундирующих катионов серебра аналогично структурированию жидкости с образованием конвективных ячеек, когда через жидкость идет тепловой поток (нестабильность Бенара [355, 356]). И при всем, несомненно, химическом механизме образования колец и полос Лизеганга эти структуры ведут себя как настоящие волны, способные к интерференции [350] и даже к образованию кумулятивных струй, когда две волны сходятся под небольшим углом. По-

видимому, это послужило причиной недавней попытки [357, 358] реанимировать идею Шемякина — Михалева о визуализации волн де Бройля. Более того, эта идея была подхвачена и европейскими теоретиками [359–361].

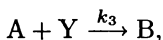
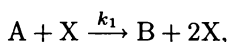
Но ситуация оказалась еще хуже. При попытке воспроизвести результат [354], но без упрощающих допущений Г. Вензл и Дж. Росс [362] вообще не достигли периодичности в пространстве. Это означает крах и работы [353]. Каким же образом авторам [353, 354] удалось получить пространственно-периодические решения? Оказывается, в исходных уравнениях типа (19.22) они отбросили производные по времени на основании медленности процесса диффузии. Однако такая математическая «процедура» превращает диффузионные уравнения параболического типа (которые не могут иметь периодичных решений) в уравнения гиперболического типа (т.е. в волновые уравнения с богатым набором волновых решений). Так что периодичная картина на рис. 27 (и на рис. 1 в статье [354]) получена, по выражению авторов [362], в результате «недопустимой аппроксимации». Кстати, на 50 лет раньше эту же недопустимую аппроксимацию использовали А. А. Витт и Ф. М. Шемякин [363]. Естественно, они получили осцилляционные решения. Однако Ф. М. Шемякин, несомненно, сам понял некорректность такой математической операции, коль скоро позже [350] стал интенсивно развивать модель периодического осадкообразования как визуализацию волн де Бройля.

Положительный аспект работ Г. Вензла и Дж. Росса [362] и их последователей [364–366] состоит в разработке *постнуклеационного механизма* периодического осадкообразования. Согласно последнему первоначально однородный золь со временем начинает структурироваться из-за растворения мелких частиц дисперсной фазы (обладающих повышенной поверхностной свободной энергией) и одновременного роста более крупных частиц. Численное моделирование этого процесса, действительно, дает пространственно-периодическую структуру. Но! Этот эффект относится к явлению старения коллоидов, а к механизму образования «колец Лизеганга» отношения не имеет.

19.3. Колебательное горение углеводородов: механизм Франк-Каменецкого (Вольтерра)

Из изложенного в разд. 19.2 видно, что даже спустя 100 лет после открытия колец Лизеганга теория периодичного в пространстве осадкообразования весьма далека от завершения. Но в 20–30-е годы этого никто не ощущал, и научное сообщество спокойно воспринимало сообщения о любых периодичностях (как в пространстве, так и во времени) в химических процессах, были бы только они связаны хоть с каким-нибудь гетерогенным эффектом. Например, еще в середине 30-х годов было обнаружено [317, 318], что при определенных условиях горение пропана происходит периодически во времени. Тогда уже были известны работы Н. Н. Семенова [319] о цепном механизме горения водорода или фосфора с *гетерогенной* гибелью активных радикалов на стенке реактора. К тому же разная критика [328, 329] гомогенной колебательной кинетики еще отсутствовала. Короче, идеи работы [367, 368] были сразу подхвачены и продолжены как в экспериментальном [370, 371], так и в теоретическом направлении [372, 373].

Д. А. Франк-Каменецкий [374, 375] при построении математической модели колебательного горения углеводородов абстрагировался от десятков химических реакций, в которых участвуют многочисленные промежуточные высокорреакционные молекулы и свободные радикалы. Действительно, высокорреакционные частицы (перекиси, перекисные радикалы, ...) находятся в квазистационарных концентрациях [376], и не они задают *общий характер* процесса горения. Последний определяется *макростадиями*, число и кинетика которых, в свою очередь, зависят от *квазистабильных продуктов* ([376, с. 458]), которыми в случае окисления углеводородов являются гидроперекиси и альдегиды. В таком приближении *модельная схема* окисления высших углеводородов может быть представлена всего тремя химическими реакциями [340, 372]:



где А — исходные вещества; В — конечные продукты реакции; X и Y — совокупность промежуточных компонентов; играющих одинаковую кинетическую роль (X — радикалы перекисного характера, Y — молекулы альдегидного характера [377]).

Кинетической схеме (19.23) соответствуют следующие дифференциальные уравнения:

$$\begin{aligned}\frac{d[X]}{dt} &= k_1[A][X] - k_2[X][Y], \\ \frac{d[Y]}{dt} &= k_2[X][Y] - k_3[A][Y],\end{aligned}\tag{19.24}$$

которые в точности (!) совпадают с уравнениями (19.15), полученными В. Вольтерра [332] на 10 лет раньше для моделирования экосистемы жертва — хищник. Поэтому, Д. А. Франк-Каменецкому оставалось только перенести на химическую почву богатые математические результаты, полученные ранее в работах [330–332]. И, конечно же, главный математический результат [330–332] означал, что процесс окисления углеводов при определенном значении концентрации [А] с неизбежностью приобретает колебательный характер. Согласно (19.13), в области небольших отклонений от квазистационарного режима (когда $[X]_{ст} = (k_3/k_2)[A]$, $[Y]_{ст} = (k_1/k_2)[A]$) частота вышеуказанных концентрационных колебаний равна

$$\omega = [A]\sqrt{k_1k_3}.\tag{19.25}$$

Но математические «упражнения» А. Лотки и В. Вольтерра [330–332] оказались полезными не только для фундаментальной химии, но и приобрели жгуче-прикладное значение с началом Космической эры. Дело в том, что если в уравнениях (19.24) положить концентрацию исходного реагента А постоянной ($[A] = [A]_0$), то эти уравнения будут моделировать функционирование *проточного реактора с полным перемешиванием*, а это есть камера сгорания реактивного двигателя. Анализ же уравнений (19.24) показывает [378], что возникновение неустойчивых колебаний с переходом к взрыву происходит как раз *вблизи максимальной производительности* реактора. Чтобы избежать возникновения вибрационного горения, следует снизить примерно до 50% коэффициент конверсии одного из компонентов топлива (либо окислителя, либо восстановителя). Но это означает, что сейчас все космические ракеты летают лишь в полсилы! Можно

ли придумать безопасный проточный реактор (т. е. камеру сгорания ракеты), рассчитанный на 100%-ную конверсию обоих компонентов топлива? Принципиальных запретов на это нет. А пока... Пока инженерам-проектировщикам хорошо известно печальное явление *помпажа* турбореактивных самолетных двигателей, возникающего как раз в форсированных режимах работы двигателя, когда нет избытка окислителя — атмосферного кислорода. (По заключению Госкомиссии в 1997 г. в Иркутске тяжело-груженный «Руслан» рухнул при взлете из-за помпажа двигателей.)

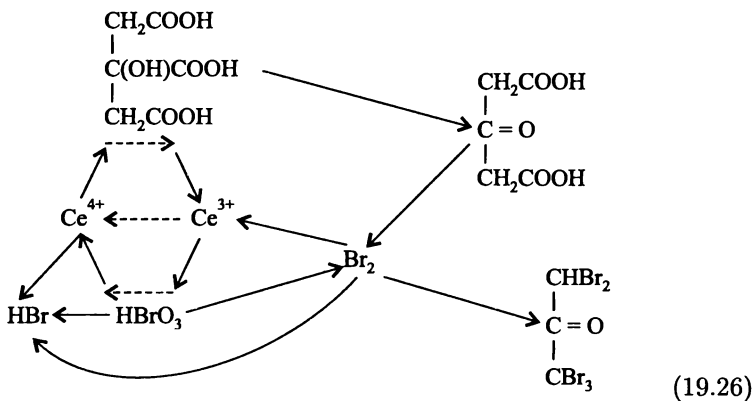
19.4. Реакции Белоусова—Жаботинского. Теорема Корзухина

Цитируем знаменитую статью Б. П. Белоусова [379], полностью опубликованную лишь в 1988 г.: «... периодическое изменение окраски можно наблюдать в 10 мл водного раствора следующего состава:

лимонной кислоты	2,00 г
сульфата церия	0,16 г
бромата калия	0,20 г
серная кислота (1:3)	2,0 мл
добавление воды до объема	10,0 мл.

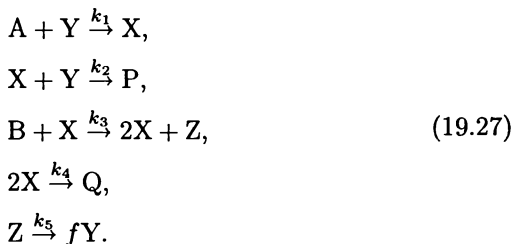
Если указанный раствор хорошо перемешан при комнатной температуре, то в растворе в первый момент наблюдается несколько быстрых смен окрасок из желтой в бесцветную, и наоборот, которые спустя 2–3 мин приобретают правильный ритм. Продолжительность одной смены окраски в среднем составляет примерно 80 с. Через 10–15 мин этот интервал имеет тенденцию увеличиваться... Повышение температуры реакционной смеси сильно ускоряет ритм импульсов. При охлаждении ритм реакции вновь замедляется...».

Б. П. Белоусов предложил и механизм обнаруженного пульсирующего процесса (правда, без создания количественной математической модели):



Почему же столь прозрачную работу не удалось опубликовать в течение девяти лет? Дело не только в кумовстве московских рецензентов, масштабы которого уступают лишь Лондону. Ведь Брей с соавторами [380–384] в течение десяти лет, с 1921 по 1931 г., без всяких трудностей публиковал статью за статьей о *гомогенной колебательной* реакции между перекисью водорода, иодом и иодат-ионом. А результат тот же — отсутствие отклика в научном сообществе и полное забвение. (А перед забвением была и суровая критика: в [385] был поставлен «гетерогенный» диагноз всем работам Брея, а в [386] не подтвердился даже и экспериментальный факт периодичности в скорости газовой выделения, если «правильно» выполнять эксперимент.) Теперь-то ученые понимают [387], что Б. П. Белоусов открыл путь новой *парадигме* в науке химии и, похоже, не только в химии. А почему это удалось только Белоусову — Жаботинскому — Пригожину, а не Лотке — Вольтерра — Брею? Ответ очевиден: научное сообщество созрело для восприятия новой парадигмы только к 1960 г. Кстати, и рецензенты не такие уж плохие люди: ведь в революционной статье Б. П. Белоусова нет ни одной (!) ссылки на предшественников. А это несправедливо по отношению к предшественникам, не позволяет рецензентам сориентироваться и оценить место новой работы в общем потоке информации и, как следствие, осложняет публикационную деятельность любого подобного автора, что и случилось с Б. П. Белоусовым.

Теперь о колебательной гомогенной реакции Белоусова—Жаботинского известно, кажется, все, опубликованы тысячи статей. Механизму (19.26) соответствует следующая минимальная кинетическая схема [388], которую называют *орегонатором* (по имени штата, где работали авторы [389] модели):



Здесь А и В — исходные реагенты; Р и Q — продукты; X, Y и Z — промежуточные соединения (HBrO₂, Br⁻ и Ce⁴⁺ соответственно). Для случая постоянной концентрации исходных реагентов кинетической схеме (19.27) соответствует следующая система дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_1AY - k_2XY + k_3BX - 2k_4X^2, \\ \frac{dY}{dt} &= -k_1AY - k_2XY + fk_5Z, \\ \frac{dZ}{dt} &= k_3BX - k_5Z. \end{aligned} \quad (19.28)$$

В безразмерной форме эти уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= s(y - xy + x - qx^2), \\ \frac{dy}{d\tau} &= \frac{1}{s}(-y - xy + fz), \\ \frac{dz}{d\tau} &= w(x - z), \end{aligned} \quad (19.29)$$

где $x \sim [\text{HBrO}_2]$; $y \sim [\text{Br}^-]$; $z \sim [\text{M}^{(n+1)+}]$ (M — любой металл, ион которого обладает каталитической активностью).

При любом $f > 0$ система уравнений (19.29) имеет единственное стационарное решение [389]:

$$\begin{aligned}
 x_0 &= \frac{1 - f - q + [(1 - f - q)^2 + 4q(f + 1)]^{1/2}}{2q}, \\
 y_0 &= \frac{fx_0}{1 + x_0}, \\
 z_0 &= x_0.
 \end{aligned}
 \tag{19.30}$$

Тогда в качестве линейного приближения к уравнениям (19.29) можно взять следующее:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s(1 - qx_0 - y_0) & s(1 - x_0) & 0 \\ -y_0/s & -(1 + x_0)/s & f/s \\ w & 0 & -w \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}.
 \tag{19.31}$$

Р. Филд и Р. Нойес [389] показали, что уже линейное уравнение (19.31) наряду с устойчивыми решениями имеет обширную область параметров s, q, f и w , где его решения неустойчивы. В этой неустойчивой области численными методами они получили периодические решения большой амплитуды. Естественно, еще более богатым и нетривиальным набором периодических решений обладает исходная нелинейная система уравнений (19.29) [388, 390].

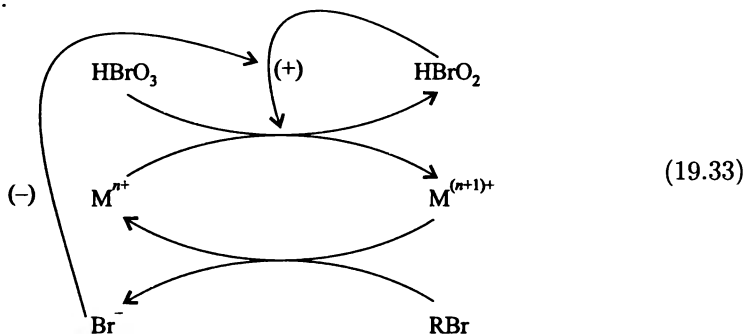
Орегонатор (19.28) является не единственной математической моделью реакции Белоусова. Так, М. Д. Корзухин и А. М. Жаботинский [391] построили математическую модель, удовлетворительно описывающую зависимость частоты и амплитуды колебаний от параметров системы. Их система дифференциальных уравнений имеет вид

$$\begin{aligned}
 \frac{dx}{dt} &= k_1xy - k_2xu + k_7x, \\
 \frac{dy}{dt} &= -k_3xy + k_4z, \\
 \frac{dz}{dt} &= k_3xy - k_4z, \\
 \frac{du}{dt} &= k_5z - k_6u,
 \end{aligned}
 \tag{19.32}$$

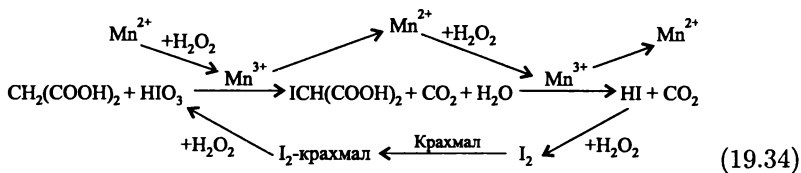
где x — концентрация активного промежуточного продукта первой стадии (в которой катализатор реагирует с исходным веществом и теряет свою активность), а y, z, u — концентрации ионов Ce^{3+} , Ce^{4+} и Br^- соответственно. Численное решение (на ЭВМ) системы уравнений (19.32) при соответствующих значениях констант скорости

позволило получить колебательные решения, согласующиеся с экспериментальными данными.

Теперь понятен общий принцип возникновения химических концентрационных колебаний. Во-первых, полная кинетическая схема процесса так или иначе должна быть *циклической*, причем число звеньев n должно быть $n \geq 3$ (см. [392]). Однако в линейной (мономолекулярной) циклической схеме (19.7) возможны только затухающие колебания [392]. Поэтому, во-вторых, для возникновения незатухающих колебаний кинетическая схема должна содержать положительные (+) и отрицательные (-) *обратные связи*. Этим двум критериям как раз и удовлетворяет реакция Белоусова — Жаботинского, как видно из ее мнемонической схемы:



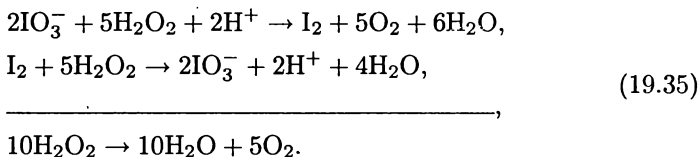
Указанным критериям удовлетворяет, к примеру, еще одна периодическая реакция — окисление малоновой кислоты перекисью водорода в присутствии катализирующих ионов иодата и марганца и индикатора — крахмала [393]:



В схеме (19.34) нетрудно усмотреть и цикл ($n=5$), и обратные связи.

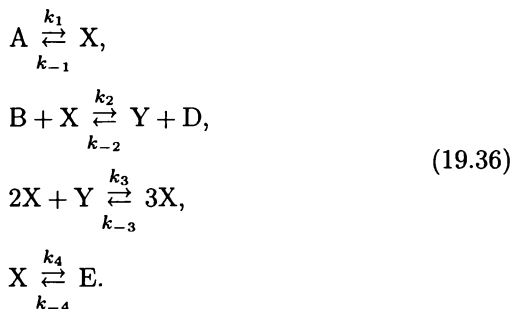
В настоящее время реабилитированы и работы Брея — Либавского [380–384]. В частности, оказалось, что диапазон концентраций реагентов, где реализуется колебательный режим в системе H_2O_2

+ $\text{IO}_3^- + \text{H}^+$, очень узок [394]. (Поэтому-то попытки воспроизвести колебания менее утонченными и тенденциозно настроенными экспериментаторами [385, 386] оказались безуспешными.) Наиболее существенными стадиями осциллятора Брея — Либавского являются следующие [380, 384]:



В схеме (19.35) вторая реакция является автокаталитической и протекает быстро в присутствии иодата и достаточно высокой концентрации протонов H^+ . Первая же реакция (19.35), напротив, протекает довольно медленно даже в оптимальных для нее условиях — при низких концентрациях H^+ . Таким образом, и осциллятор Брея — Либавского удовлетворяет двум вышеуказанным критериям — образует циклическую схему и содержит (+)(-) обратные связи.

Для моделирования широкого класса гомогенных колебательных реакций И. Пригожин и другие исследователи брюссельской школы разработали математическую модель под названием *брюсселятор* [395]:



Для постоянных концентраций компонентов А и В (т. е. для открытой системы), нулевых констант скорости обратных реакций и равенства $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 1$ кинетической схеме (19.36) соответствует система дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= A + X^2Y - (B + 1)X, \\ \frac{dY}{dt} &= BX - X^2Y.\end{aligned}\tag{19.37}$$

Применение *теории устойчивости по Ляпунову* [396] показывает, что при условии $B > A^2 + 1$ стационарное состояние системы уравнений (19.37) неустойчиво и неизбежно приводит к незатухающим колебаниям вокруг стационарных величин [397]. Фазовые траектории брюсселятора однозначно определяются концентрациями A и B и константами скорости всех элементарных стадий в схеме (19.36).

Брюсселятор (19.36) подвергался критике из-за неправдоподобной тримолекулярной реакции k_3 . Однако позднее было обнаружено [398], что тот же суммарный эффект дают две последовательные бимолекулярные реакции с высокореакционноспособным третьим интермедиатом. Но введение третьего интермедиата Z катастрофически усложнило бы математическую схему (19.37). Так что брюсселятор остается наипростейшей математической моделью с предельным циклом всего при двух интермедиатах (X и Y), правда, и с одной тримолекулярной стадией [395].

Реакция окисления броммалоновой кислоты броматом, катализируемая ионами церия [399, 400], является примером гомогенного колебательного процесса, отличного от реакции Белоусова [379]. Интересная модификация этого процесса получается при введении в реакционный объем хлорида [401]. Для моделирования получающейся при этом химической системы авторы [401] разработали кинетическую схему — *радикаллятор*. Новую математическую модель для классической реакции Белоусова — Жаботинского разработали исследователи Университета Лидса (Великобритания) [402]. В работе [403] обнаружен новый тип гомогенной колебательной системы — колебания хемилюминесценции в системе $S + Cr_2O_7^{2-} + UO_2^{2+}$ в концентрированной серной кислоте. Колебательная реакция в системе хлорит — иодид исследовалась в [404, 405]. Новый химический осциллятор обнаружен в системе сульфидный ион + персульфатный ион + Ag^+ в водной среде [406]. Обнаружены химические колебания в безгалогенной системе $O_2 +$ циклогексанон + уксусная кислота [407] и в системе перекись водорода + хромат [408]. Очень интересную и даже экзотическую колебательную систему представляет собой реакция хлорита с тио-

сульфатом [409]. Возмущения, вносимые катионом Ag^+ в классическую систему Белоусова — Жаботинского (19.26), исследовались в [400], а влияние примесей железа и даже микропримесей органических веществ в малоновой кислоте на характер колебаний реакции Белоусова — Жаботинского — в [411, 412]. Влияние атмосферного кислорода на ту же реакцию исследовано в [413], ферроина — в [414].

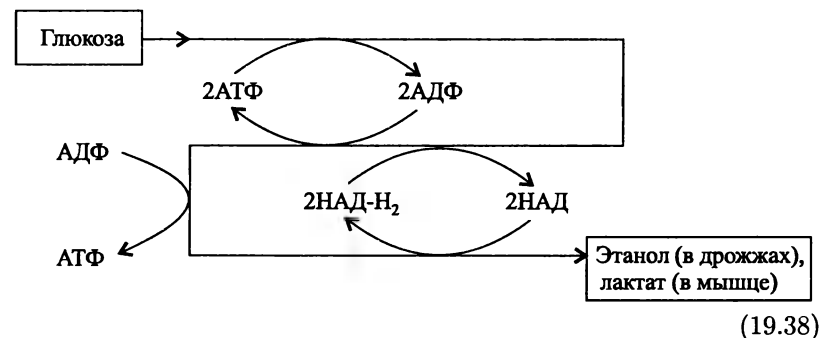
Еще Д. А. Франк-Каменецкий [344] заметил, что роль одного из звеньев в кольцевой схеме (19.7) может играть теплота, выделяющаяся в одной из элементарных стадий. А поскольку повышение температуры приводит к резкому ускорению многих элементарных реакций, то эта теплота легко обеспечивает положительную обратную связь. Указанные факторы лежат в основе так называемых *термокинетических колебаний* газофазных реакций [375, 415, 416].

В роли промежуточного компонента или исходного реагента могут выступать и фотоны. Формальная кинетика различных фотохимических схем с выходом на осцилляционный режим исследовалась в [417]. Появление осцилляционных режимов при фотолизе газообразных иодидов CF_3I , $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ мы наблюдали экспериментально в [418], а кинетическая модель, обеспечивающая появление *концентрационных колебаний при фотолизе* гомогенных газофазных систем, рассмотрена нами в [419].

Наконец, обширнейший класс колебательных гомогенных систем представляют собой биохимические реакции. В значительной степени именно интерес биохимиков к концентрационным колебаниям в начале 60-х годов помог прижиться «колебательной парадигме» Б. П. Белоусова.

В 1957 г. [420] были зарегистрированы затухающие колебания концентрации восстановленной формы никотинамидадениндинуклеотида (НАД-Н_2) в суспензии дрожжевых клеток при переходе от аэробных к анаэробным условиям. (Биохимики имеют дело с НАД-Н_2 , поскольку из-за его интенсивной флуоресценции с помощью стандартного микрофлуориметра удастся регистрировать колебания концентрации НАД-Н_2 даже в одиночной дрожжевой клетке.) Экспериментальные факты из [420] были вскоре подтверждены, причем оказалось, что колебания концентрации НАД-Н_2 происходят как в суспензии дрожжевых клеток [421], так и в гомогенном экстракте из этих клеток, не содержащем никаких субклеточных структур [422]. Стало ясно, что механизм обнаруженных

колебаний связан с *гомогенной системой гликолиза*. Затем обнаружилось [423], что колебания возникают и в гомогенном экстракте из клеток сердечной мышцы. Вся кинетическая схема гликолиза включает в себя почти полсотни реакций, поэтому экспериментаторы направили свои усилия на выявление ключевых стадий. Так, прямые измерения показывали, что концентрации фруктозо-6-фосфата (Ф-6-Ф) и фруктозо-1,6-дифосфата (ФДФ) колеблются практически в противофазе. Ключевым ферментом гликолитической цепи является фосфофруктокиназа (ФФК), активность которой угнетается аденозинтрифосфатом (АТФ) и активируется аденозиндифосфатом (АДФ) либо аденозинмонофосфатом (АМФ). Когда в результате интенсивного окислительного фосфорилирования отношение $\text{АТФ}/(\text{АДФ} + \text{АМФ})$ увеличивается, гликолиз замедляется (эффект Пастера). Если же расход АТФ велик, гликолиз ускоряется. Таким образом, кинетическая схема гликолиза включает в себя и циклы с числом звеньев $n \geq 3$, и (\pm) -обратные связи:



Все условия для реализации колебательного механизма выполнены. В первых колебательных моделях гликолиза использовалась [424] схема А. Лотки. Но затем были разработаны гораздо более адекватные модели ([340, гл. 5]).

Есть и другие примеры математического моделирования колебательных биохимических систем [425–427]. Особо отметим результат, полученный М. Д. Корзухиным [340, 391].

Основная теорема колебательных реакций (теорема Корзухина) гласит: «В гомогенной химической замкнутой системе, в которой выполняются все законы сохранения, закон действующих масс и имеется положение термодинамического равно-

весия, удовлетворяющее принципу детального баланса, можно осуществить *произвольное заранее заданное поведение концентраций части соединений* (в частности, стабильные автоколебания) в течение конечного отрезка времени *любой наперед заданной длительности*. Общность теоремы М. Д. Корзухина в реальной системе ограничивается только конечной плотностью вещества. Но и возможности механики или электроники ограничиваются конечной механической или электрической прочностью материалов.

Итак, колебательные реакции в замкнутых (и тем более в открытых) гомогенных химических системах широко распространены, а теорема Корзухина позволяет *направленно создавать* химические осцилляторы из неколебательных реакций. Из теоремы Корзухина следует, что в химических системах возможны *все мыслимые типы сложного динамического поведения*, происходящие в механических системах или электрических цепях. А это означает, что возможна замена (там, где это целесообразно) электронной техники на химически осцилляторную. Более того, элементы будущей химически осцилляторной техники, в принципе, уже изобретены [428]. Такая *хемотроника* в отличие от современной электроники не выходит из строя от воздействия мощных электромагнитных импульсов, полей и наводок, что существенно, к примеру, для военной техники.

Для создания элементов хемотроники особенно перспективны периодические реакции, чувствительные к световому излучению, например, классическая система Белоусова—Жаботинского, но с заменой катализатора ферроина на светочувствительный рутениевый комплекс $\text{Ru}(\text{dmby})_3^{2+}$ [429, 430]. Светочувствительна также колебательная система 1,4-дициклогександион + бромат + ферроин [431]. С позиций хемотроники важна и реакция, сопровождающаяся периодическим свечением [432].

19.5. Пространственно неоднородные периодические реакции

В разд. 19.1, 19.3 и 19.4 мы рассматривали *сосредоточенные химические системы*, т. е. системы, в которых усреднение переменных по геометрическому пространству происходит за время, пренебрежимо малое по сравнению с характерным временем системы. Раскрытие механизмов колебательных реакций в сосредоточенных (гомогенных) системах дает новый импульс к исследованию пространственно-периодических процессов в *распределенных*

системах. Дело в том, что любая осциллирующая химическая реакция может дать *пространственную периодическую структуру*, если создать соответствующие начальные и граничные условия.

К примеру, вернемся к началу разд. 19.4, где воспроизведен рекомендованный Б. П. Белоусовым состав химической смеси, приводящий к химическим осцилляциям с периодом $\Delta t (T_L = 293 \text{ К}) = 80 \text{ с}$. Б. П. Белоусов указывал, что с повышением температуры раствора ритм импульсов ускоряется. Повторим эксперимент Белоусова в следующей постановке: готовый раствор, в котором уже начались осцилляции, быстро зальем в горизонтально расположенную тонкую стеклянную трубку длиной $L = 20 \text{ см}$, а затем нагреем левый ее конец ($x = 0$) до температуры T_0 , при которой $\Delta t(T_0) = 40 \text{ с}$. За такое время ни диффузия, ни конвекция не успеют сказаться на характере осцилляций, и мы *чисто кинематически* получим следующую картину: от левого конца трубки ($x = 0$), где $\Delta t = 40 \text{ с}$, к правому концу (где $\Delta t = 80 \text{ с}$, $x = 20 \text{ см}$) побегут волны (полосы) желтой окраски со скоростью $v = 20 \text{ см}/40 \text{ с} = 0,5 \text{ см/с}$.

Все осцилляционные математические модели, рассмотренные в предыдущих разделах, можно расширить так, чтобы они давали бегущие пространственные волны. Например, пусть экосистема продуцент — консумент расположена в полупространстве ($r \geq 0$), а константы скорости в кинетической схеме (19.8) зависят от пространственной координаты r :

$$k_1 = k_{10}e^{-ar}, \quad k_3 = k_{30}e^{-br}. \quad (19.39)$$

Тогда при условии $k_4^2 \gg k_1 k_3 A$ в пространственной точке $r = 0$ концентрационные осцилляции будут происходить с частотой (19.13), т. е.

$$\omega(r = 0) = \sqrt{k_{10} k_{30} A}. \quad (19.40)$$

В глубине же полупространства ($r > 0$) осцилляции будут происходить с более низкой частотой

$$\omega(r > 0) = e^{-(a+b)r/2} \sqrt{k_{10} k_{30} A}. \quad (19.41)$$

В результате чисто кинематически в глубь полупространства побегут концентрационные волны. Эти волны будут преодолевать путь r за время

$$2\pi[e^{(a+b)r/2} - 1]/\sqrt{k_{10}k_{30}A},$$

так что средняя скорость волны на участке $[0, r)$ будет равна

$$\langle v \rangle = \frac{r\sqrt{k_{10}k_{30}A}}{2\pi[e^{(a+b)r/2} - 1]}. \quad (19.42)$$

Для точки r , не сильно удаленной от начала координат, выражение (19.42) можно упростить:

$$\langle v \rangle = \frac{\sqrt{k_{10}k_{30}A}}{\pi(a+b)}. \quad (19.43)$$

Из формул (19.42), (19.43) видно, что сначала (при $r \sim 0$) между волнами равные расстояния, а по мере продвижения их в глубь полупространства они «сгущаются».

Вышеупомянутая пространственная модель Лотки приводит к чисто кинематическим волнам в силу того, что мы полагали запас субстрата A для продуцентов неисчерпаемым и одинаковым во всем полупространстве ($r \geq 0$). Если же в какой-то колебательной реакции один из реагентов поступает в глубь реакционной среды через границу, то необходимо учитывать конечную скорость диффузионного распространения этого реагента. Например, если компонент x (HBrO_2) в схеме орегонатора поступает в реакционный объем из пространственной точки $r = 0$, то уравнения (19.29) должны быть исправлены следующим образом [388]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x(r, t)}{\partial t} &= s(y - xy + x - qx^2) + D \frac{\partial^2 x}{\partial r^2}, \\ \frac{\partial y(r, t)}{\partial t} &= \frac{1}{s}(-y - xy + fz), \\ \frac{\partial z(r, t)}{\partial t} &= w(x - z), \end{aligned} \quad (19.44)$$

где D — коэффициент диффузии компонента x . Если искать решение системы уравнений в частных производных (19.44) в виде уже установившейся бегущей волны, то все функции $x(r, t)$, $y(r, t)$ и

$z(r, t)$ следует считать зависящими от одной переменной $\tau = t + r/\alpha$. Подстановка этой переменной в (19.44) дает систему обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= v, & \frac{dv}{d\tau} &= \vartheta[v - s(y - xy + x - qx^2)], \\ \frac{dy}{d\tau} &= \frac{1}{s}(-y - xy + fz), & \frac{dz}{d\tau} &= w(x - z), \end{aligned} \quad (19.45)$$

где $\vartheta = \alpha^2/D$. Система уравнений (19.45) имеет единственное физически осмысленное постоянное решение $(x_0, 0, y_0, z_0)$. А решение уравнений (19.45) в виде одиночной бегущей волны — это отличное от константы ограниченное решение, удовлетворяющее условию

$$\lim_{\tau \rightarrow \pm\infty} \begin{vmatrix} x(\tau) \\ v(\tau) \\ y(\tau) \\ z(\tau) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x_0 \\ 0 \\ y_0 \\ z_0 \end{vmatrix}. \quad (19.46)$$

Доказано [388], что существуют область значений констант скорости и класс начальных условий, которые эволюционируют в одиночные бегущие волны. Доказана и устойчивость образующихся одиночных волн.

Итак, из любой сосредоточенной осциллирующей химической реакции путем подбора подходящих начальных и граничных условий можно организовать пространственные периодические структуры. Можно высказать гипотезу, что и, наоборот, пространственные периодические структуры образованы соответствующими гомогенно-осциллирующими процессами. В таком случае для понимания механизма образования колец Лизеганга следует попытаться найти осцилляции в гомогенной системе желатин + AgNO_3 + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Однако указанная гипотеза пока в общем случае не доказана.

В разд. 19.4 мы отмечали, что в гомогенных химических системах возможны *все мыслимые типы* сложного динамического поведения, что означает их безграничность и неисчерпаемость. Можно себе только представить, насколько еще более неисчерпаемыми являются пространственно-периодические химические структуры, коль скоро для каждого гомогенного химического осциллятора возможны тысячи различных комбинаций начальных и граничных условий. В настоящее время реализованы следующие типы

пространственно-периодических структур в распределенных химических системах: *одиночные бегущие волны* [388, 433, 434], *периодические бегущие волны* [340], *ведущий центр* [340, 435], *ревербератор* [340], *автоволны* [436, 437], *суперспиральные структуры* [438–440], стационарные периодические структуры *Тьюринга* [340], трехмерные периодические структуры [340]. Теоретические модели образования пространственно-периодических структур в распределенных системах представлены в работах [340, 388, 395, 441–444]. В [441], например, периодические пространственно-временные решения были получены из орегонатора, модифицированного следующим образом:

$$\begin{aligned}\frac{\partial x(r, \tau)}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + x(1-x) - y(x-L), \\ \frac{1}{b} \cdot \frac{\partial y(r, \tau)}{\partial \tau} &= \frac{D_y}{bD_x} \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial r^2} + \varphi + \frac{2hmz}{p} - y(x-L), \\ \frac{\partial z(r, \tau)}{\partial \tau} &= \frac{D_z}{D_x} \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial r^2} + x - \frac{mz}{p},\end{aligned}\quad (19.47)$$

где $z = (k_1/k_3)[Z]$; параметр $h > 0$; D_j — коэффициент диффузии компонента j ; $b = k_2/(2k_4)$; $m = bL$; $L = 2k_1k_4/(k_2k_3)$; $p = k_1/k_{\text{ред}}$, $\tau = Ak_3t$; $r = \rho/(D_x/(k_3A))^{1/2}$, где ρ — пространственная координата.

19.6. Стохастическая колебательная кинетика: бифуркации, катастрофы, химический хаос

В предыдущих разделах отмечалось, что уже в сосредоточенных химических системах возможны все мыслимые типы сложного динамического поведения. Все эти мыслимые типы поведения могут быть в тысячи раз преумножены в распределенных системах благодаря неограниченному числу комбинаций начальных и граничных условий. Но все, что мы рассматривали в предыдущих разделах, было проявлением свойств лишь *детерминистских решений* соответствующих кинетических уравнений. На самом же деле поведение химических систем еще в тысячу раз богаче (в состояниях, весьма удаленных от термодинамического равновесия) благодаря тому, что обычные детерминистские кинетические уравнения приводят к неоднозначным и даже стохастическим решениям.

В механике под *бифуркацией* [445] понимают любую качественную или топологическую перестройку системы, происходящую при переходе параметра системы γ через критическое (бифуркационное) значение γ_1 . Например, в гидродинамике при скорости потока жидкости ниже критического значения v_1 решения гидродинамических уравнений устойчивы, флуктуации быстро гасятся и *ламинарный поток* ведет себя в соответствии с однозначным решением уравнений гидродинамики. При скорости же потока выше v_1 решения уравнений неустойчивы, флуктуации быстро достигают значений, сравнимых с характеристиками всего потока, и уже *турбулентный поток* ведет себя неоднозначно в соответствии со стохастическими решениями гидродинамических уравнений.

Теоретическое исследование бифуркаций проводят в расширенном пространстве, представляющем собой прямое произведение фазового пространства системы на пространство параметров. Движение системы происходит в некоторой области G такого пространства. Пусть на систему не действуют никакие случайные силы, а все параметры системы γ также являются неслучайными. Тем не менее в некоторой области фазового пространства и значений параметров G_s динамика системы стохастическая. Более того, показано [445], что почти все нелинейные динамические системы имеют область динамической стохастичности (*хаоса*). Системы же, имеющие только регулярную динамику, представляют собой редкое исключение. Правда, следует заметить, что область возникновения хаоса G_s может быть очень малой.

В силу полного подобия химических колебаний колебаниям механическим и электрическим, все вышесказанное о механических бифуркациях и хаосе может быть перенесено в химию.

Рассмотрим химическую реакцию



Ее скорость равна

$$v = \frac{d\zeta}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i}{\nu_i} \right), \quad (19.49)$$

где dn_i — изменение числа молей i -го компонента и ν_i — соответствующий стехиометрический коэффициент. Из формул, приведен-

ных в табл. 9 и 10 вытекает соотношение

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{Ad\zeta}{T}, \quad (19.50)$$

где A — *сродство* химической реакции [446]

$$A = - \sum \nu_i \mu_i. \quad (19.51)$$

В формуле (19.50) первое слагаемое соответствует потоку энтропии, а второе — производству энтропии:

$$d_i S = A \frac{d\zeta}{T} \geq 0. \quad (19.52)$$

С помощью определения (19.49) скорость производства энтропии можно записать в виде билинейной формы от скорости необратимого процесса (здесь — химической реакции) и соответствующей силы (здесь — A/T):

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A}{T} v \geq 0. \quad (19.53)$$

Это частный случай формулы (17.28).

Применение теории устойчивости Ляпунова к (19.53) показывает, что *условием устойчивости* химического процесса является неравенство

$$\sum_{\rho} \delta v_{\rho} \delta A_{\rho} \geq 0, \quad (19.54)$$

где δv_{ρ} — возмущения скоростей химических реакций и δA_{ρ} — возмущения значений химического сродства (19.51).

Для реакции (19.48) имеем

$$v = X_1 X_2, \quad A = \log \frac{X_1 X_2}{X_3 X_4}, \quad (19.55)$$

так что

$$\delta v \delta A = (X_2 \delta X_1) \left(\frac{\delta X_1}{X_1} \right) = \frac{X_2}{X_1} (\delta X_1)^2 > 0, \quad (19.56)$$

т. е. течение процесса (19.48) термодинамически устойчиво.

Совсем иная ситуация реализуется в автокаталитической реакции



для которой

$$v = XY, \quad A = \log \frac{XY}{X^2} = \log \frac{Y}{X}. \quad (19.58)$$

Из (19.58) получаем

$$\delta v \delta A = (Y \delta X) \left(-\frac{\delta X}{X} \right) = -\frac{Y}{X} (\delta X)^2 < 0, \quad (19.59)$$

т. е. течение процесса (19.57) может оказаться *термодинамически неустойчивым* со всеми вытекающими отсюда детерминистски непредсказуемыми последствиями. Справедлив обратный вывод [447]: для термодинамической неустойчивости процесса он обязательно должен включать в себя автокаталитические стадии.

Вернемся к уравнениям (19.15) кинетической схемы Лотки — Вольтерра. Эти уравнения имеют единственное ненулевое стационарное решение

$$x_0 = \frac{k_3}{k_2}, \quad y_0 = \frac{k_1}{k_2} A. \quad (19.60)$$

Для исследования устойчивости этого стационарного решения выполним *анализ нормальных мод*. Для этого запишем приближенное представление решения вблизи состояния (19.60)

$$x(t) = x_0 + x_1 e^{\omega t}, \quad y(t) = y_0 + y_1 e^{\omega t}, \quad (19.61)$$

где $|x_1/x_0| \ll 1$, $|y_1/y_0| \ll 1$, после чего подставим его в уравнения (19.15), пренебрегая членами более высокого порядка по x_1 и y_1 . Приравнявая к нулю детерминант соответствующей однородной системы, получаем для ω уравнение дисперсии

$$\omega^2 + k_1 k_3 A = 0. \quad (19.62)$$

Отсюда следует, что

$$\operatorname{Re} \omega_n = 0, \quad \operatorname{Im} \omega_n = \pm \sqrt{k_1 k_3 A}. \quad (19.63)$$

Между тем *условием стабильности* начального состояния является неравенство

$$\operatorname{Re} \omega < 0. \quad (19.64)$$

Отсюда ясно, что колебания концентраций в модели Лотки — Вольтерра как раз лежат на границе стабильности: осцилляции вокруг

стационарного состояния (19.60) имеют неограниченное число периодов, а частоты осцилляций зависят от амплитуды.

Совсем иначе ведет себя брасселятор. Стационарным состоянием для уравнений (19.37) является следующее:

$$X_0 = A, \quad Y_0 = B/A. \quad (19.65)$$

В рамках анализа нормальных мод вместо (19.62) получаем следующее уравнение дисперсии:

$$\omega^2 + (A^2 - B + 1)\omega + A^2 = 0. \quad (19.66)$$

Из последнего видно, что действительная часть одного из корней оказывается положительной, если

$$B > 1 + A^2. \quad (19.67)$$

Это означает, что если параметр B брасселятора превышает критическое значение $1 + A^2$, стационарное состояние (19.65) оказывается неустойчивым и с неизбежностью раскачивается до незатухающих осцилляций. При этом любое начальное состояние на плоскости XU в конце концов достигает одной и той же периодичной во времени траектории (*предельный цикл*). Этим брасселятор существенно отличается от модели Лотки — Вольтерра, где частоты незатухающих колебаний произвольны, хотя и зависят от начальных амплитуд. Химические осцилляции такого типа называют *суперкритическими явлениями*.

Пусть вещество имеет возможность перераспределяться между двумя ящиками (№ 1 и № 2). Тогда для брасселятора вместо уравнений (19.37) надлежит записать следующие:

$$\begin{aligned} \frac{dX_1}{dt} &= A + X_1^2 Y_1 - B X_1 - X_1 + D_x (X_2 - X_1), \\ \frac{dY_1}{dt} &= B X_1 - X_1^2 Y_1 + D_y (Y_2 - Y_1), \\ \frac{dX_2}{dt} &= A + X_2^2 Y_2 - B X_2 - X_2 + D_x (X_1 - X_2), \\ \frac{dY_2}{dt} &= B X_2 - X_2^2 Y_2 + D_y (Y_1 - Y_2), \end{aligned} \quad (19.68)$$

где, как и в (19.37), все константы скорости считаются равными единице, D_x и D_y — коэффициенты диффузии компонентов X и Y .

Математический анализ этих уравнений показывает следующее. При значениях параметра B выше критического термодинамическое состояние, соответствующее равным концентрациям компонентов в обоих ящиках

$$X_1 = X_2 = A, \quad Y_1 = Y_2 = B/A, \quad (19.69)$$

оказывается нестабильным. Причем в макроскопических уравнениях (19.68) нет ничего, что бы указывало на то, какое состояние получится после распада исходного неустойчивого состояния (19.69). Здесь вступают в действие стохастические законы: при математическом моделировании процесса конечное состояние зависит от метода решения дифференциальных уравнений (19.68), а в реальном химическом процессе исход зависит от непредсказуемых флуктуаций концентраций в исходном состоянии.

Система уравнений (19.68) — это простейший способ учета пространственной неоднородности химического процесса. Корректнее всего было бы ввести в кинетические уравнения диффузионный член, как это сделано для орегонатора в уравнении (19.44) или (19.47). Исправленные таким способом кинетические уравнения в общем виде имеют следующий вид:

$$\frac{\partial [X_i]}{\partial t} = v_i([X_1], [X_2], \dots) + D_i \frac{\partial^2 [X_i]}{\partial r^2} \quad (i = 1, 2, \dots). \quad (19.70)$$

Здесь v_i — некоторый полином от концентраций, описывающий вклад от химических реакций. А второе слагаемое — диффузионный вклад по пространственной координате r . Естественно, уравнения (19.70) должны быть пополнены граничными и начальными условиями.

Теперь становится понятно, что в химии одним из существенных параметров системы является ее геометрический размер. Если объем V системы так мал, что диффузионное перемешивание компонентов происходит очень быстро по сравнению с характерным временем, то топологические свойства системы определяются уравнениями (19.70) без диффузионного члена. Однако при превышении системой первого критического размера V_1 , когда в уравнениях (19.70) еще можно обойтись без диффузионного члена

$$\frac{\partial [X_i]}{\partial t} = v_i([X_1], [X_2], \dots) \quad (i = 1, 2, \dots), \quad (19.71)$$

все-таки следует удвоить число уравнений по аналогии с (19.68):

$$\begin{aligned}\frac{\partial[X_i^a]}{\partial t} &= v_i([X_1^a], [X_2^a], \dots) + D_i([X_i^b] - [X_i^a]), \\ \frac{\partial[X_i^b]}{\partial t} &= v_i([X_1^b], [X_2^b], \dots) + D_i([X_i^a] - [X_i^b]),\end{aligned}\quad (19.72)$$

чтобы минимальными средствами отразить намечающуюся пространственную неоднородность. Но в тот же самый момент решения полученных уравнений приобретают новое свойство, к примеру, нарушение симметрии. Произошла *бифуркация*: при $V < V_1$ химический процесс описывается детерминистским способом уравнениями (19.71), а, начиная с критической точки $V \geq V_1$, химический процесс следует описывать уравнениями (19.72), порождающими стохастическое поведение системы. Нет никакой гарантии, что при дальнейшем увеличении объема химический процесс не испытает новых бифуркаций в новых критических точках V_2, V_3, \dots [448, 449].

Математическая теория бифуркаций очень сложна. Однако в некоторых простейших случаях бифуркацию удастся описать аналитически, как это удалось сделать Р. Тому [450] в теории катастроф. *Теория катастроф* — это теория бифуркаций для уравнений (19.70) в тех случаях, когда там диффузионными членами можно пренебречь, а слагаемые v_i можно вывести из единого потенциала U :

$$\frac{dX_i}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial X_i} \quad (i = 1, 2, \dots). \quad (19.73)$$

Экспериментальные исследования бифуркаций и хаоса в реакциях Белоусова—Жаботинского проводились в работах [451–456], а математическое моделирование — в [457–465]. Хорошие критические обзоры работ по проблеме возникновения хаоса в детерминированных системах приведены в [253, 254, 466, 467].

В качестве иллюстрации бифуркационного изменения качественной картины в ходе броматного окисления малоновой кислоты приведем (с любезного разрешения профессора Дж. Поймена) рисунок из его работы [456]. Из рис. 28 видно, что бромидконтролируемые осцилляции в системе Белоусова—Жаботинского возникают только при концентрации малоновой кислоты $[MK]_0$ более 0,05 моль/л (первая бифуркационная точка). При $[MK]_0 \geq$

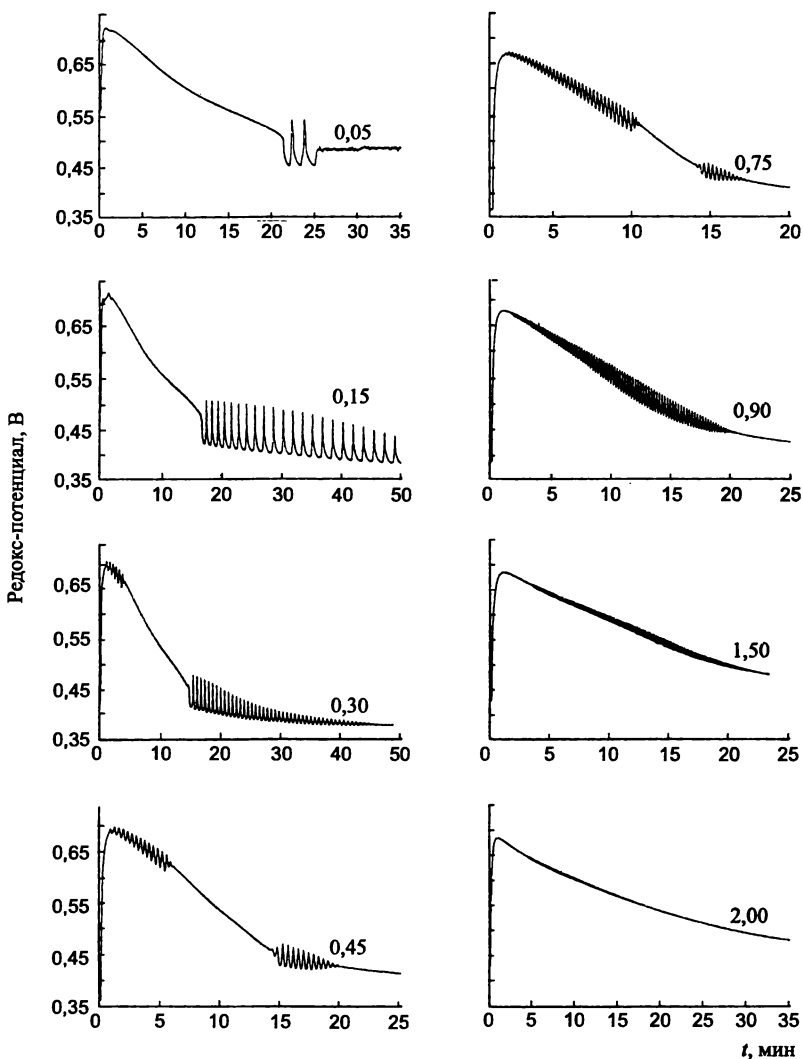


Рис. 28. Зависимость характера химических процессов в системе $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,015$, $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 0,001$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,0$ моль/л [456] от концентрации малоновой кислоты $[\text{MK}]_0$.

Над кривыми приведены значения $[\text{MK}]_0$ в моль/л.

0,3 моль/л к бромидконтролируемым добавляются радикалконтролируемые осцилляции. При $[MK]_0 \geq 0,9$ моль/л бромидконтролируемые осцилляции исчезают, а остаются только радикалконтролируемые. Наконец, при $[MK]_0 \geq 2$ моль/л не возникает никаких осцилляций (последняя бифуркационная точка).

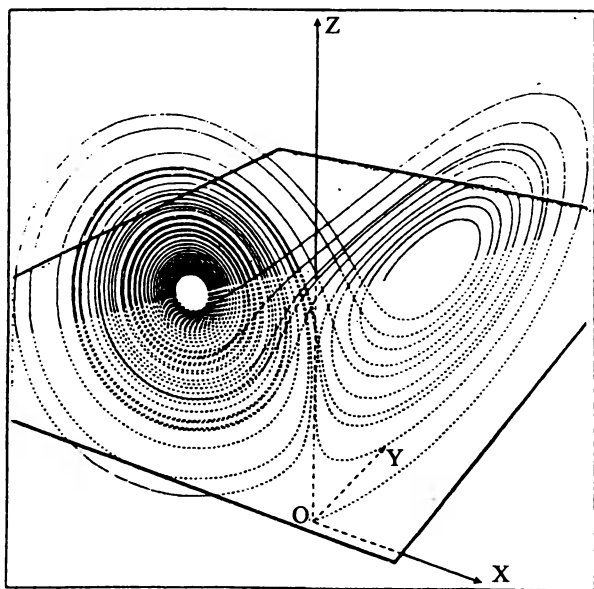


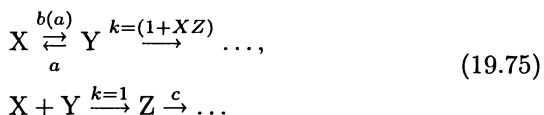
Рис. 29. Траектория (X, Y, Z) , полученная численным решением системы уравнений (19.74) для случая $a = 10, b = 28, c = 8/3$.

На рисунке приведено около 50 траекторий, которые хаотически перескакивают из полупространства $X > 0$ в полупространство $X < 0$.

На рис. 29 приведен пример возникновения хаоса в результате решения довольно простой системы обыкновенных дифференциальных уравнений (*модель Лоренца*):

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= aY - aX, \\ \frac{dY}{dt} &= -Y - XZ + bX, \\ \frac{dZ}{dt} &= XY - cZ. \end{aligned} \quad (19.74)$$

Э. Лоренц [468] предложил систему уравнений (19.74) для моделирования атмосферных явлений. Однако с позиции химии, уравнения (19.74) описывают следующие автокаталитические реакции:



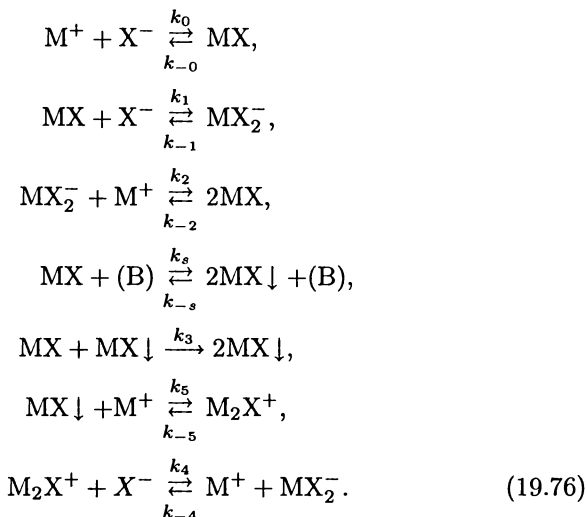
И вот эта простейшая система с положительной обратной связью проявляет сложнейшее бифуркационное и стохастическое поведение (подобные системы называют *странными аттракторами*). При значениях параметра $b < 1$ решения уравнений (19.74) стремятся к точке $(0,0,0)$, что соответствует устойчивости решения задачи Бенара — Рэлея о конвекции газа (жидкости) между двумя горизонтальными плоскостями, подогреваемыми снизу [253]. При $b > 1$ нулевое решение становится неустойчивым, и появляются два новых устойчивых решения (первая бифуркация). При дальнейшем возрастании параметра b (когда $b > 25$) наступает вторая бифуркация, и указанные два решения теряют устойчивость, а траектории (X, Y, Z) совершенно хаотически перескакивают из полупространства $X > 0$ в полупространство $X < 0$ (см. рис. 29).

В модифицированном орегонаторе (19.47) бифуркационным параметром является $h > 0$.

19.7. Стимулированное осаждение: механизм образования пространственно-периодических структур

В разд. 19.2 было показано, что за 100 лет исследования колец Лизеганга адекватная количественная модель их образования так и не была создана. Главная причина этого в том, что авторы всех работ [348–354, 363–368] пытались получить пространственно-периодические структуры из процессов, не периодичных во времени. В разд. 19.5 мы продемонстрировали *прямую теорему*: из любой сосредоточенной осциллирующей химической реакции можно организовать пространственные периодические структуры. Там же была высказана гипотеза об *обратной теореме*: все наблюдавшиеся пространственно-периодические структуры образованы соответствующими гомогенно-осциллирующими процессами. Руководствуясь обратной теоремой и результатами [392], для реакции осаждения $M^+ + X^- \rightarrow MX \downarrow$ мы нашли [469] следующую нелинейную

кольцевую кинетическую схему, обеспечивающую установление режима периодического во времени осадкообразования:



Будем считать, что катион M^+ является внутренним реагентом, т. е. его начальная концентрация $[M^+]_0$ не равна нулю, и он только расходуется, а анион X^- является внешним реагентом, т. е. его концентрация возрастает от нуля до предельной величины $[A^-]_\infty$ со скоростью ввода λ . Тогда схеме реакций (19.76) соответствуют кинетические уравнения

$$\begin{aligned}
 \frac{d[X^-]}{dt} &= [X^-]_\infty \lambda e^{-\lambda t} - k_0[M^+][X^-] + k_{-0}[MX] - \\
 &- k_1[MX][X^-] - k_{-1}[MX_2^-] - k_4[M_2X^+][X^-] + k_{-4}[M^+][MX_2^-], \\
 \frac{d[MX]}{dt} &= k_0[M^+][X^-] - k_{-0}[MX] - k_1[MX][X^-] + k_{-1}[MX_2^-] + \\
 &+ 2k_2[MX_2^-][M^+] - 2k_{-2}[MX]^2 - k_s[MX] + k_{-s}[MX] - \\
 &- k_3[MX][MX\downarrow] + k_6[M_2X^+] - k_{-6}[M^+][MX], \\
 \frac{d[MX\downarrow]}{dt} &= k_s[MX] - k_{-s}[MX\downarrow] + k_3[MX][MX\downarrow] - \\
 &- k_5[M^+][MX\downarrow] + k_{-5}[M_2X^+], \\
 \frac{d[M_2X^+]}{dt} &= k_5[M^+][MX\downarrow] - k_{-5}[M_2X^+] - k_4[X^-][M_2X^+] +
 \end{aligned}$$

$$+ k_{-4}[M^+][MX_2^-] - k_6[M_2X^+] + k_{-6}[M^+][MX],$$

$$\frac{d[MX_2^-]}{dt} = k_1[X^-][MX] - k_{-1}[MX_2^-] - k_2[M^+][MX_2^-] + k_{-2}[MX]^2 +$$

$$+ k_4[X^-][M_2X^+] - k_{-4}[M^+][MX_2^-],$$

$$\frac{d[M^+]}{dt} = -k_0[M^+][X^-] + k_{-0}[MX] - k_2[MX_2^-][M^+] + k_{-2}[MX]^2 -$$

$$- k_5[MX\downarrow][M^+] + k_{-5}[M_2X^+] + k_4[X^-][M_2X^+] -$$

$$- k_{-4}[M^+][MX_2^-] + k_6[M_2X^+] - k_{-6}[M^+][MX] \quad (19.77)$$

с начальными условиями

$$[X^-]_0 = 0, [MX]_0 = 0, [MX\downarrow]_0 = 0,$$

$$[M_2X^+]_0 = 0, [MX_2^-]_0 = 0, [M^+]_0 > 0. \quad (19.78)$$

При написании уравнений (19.77) мы полагали, что компонент MX в твердой фазе, т. е. $MX\downarrow$, не испытывает заметной седиментации, что справедливо при проведении реакций (19.76) в условиях невесомости либо в очень вязкой среде. Если ввести безразмерные время, концентрации и константы скорости

$$\tau = \lambda t, \quad n = \frac{[X^-]_\infty}{[M^+]_0}, \quad A = \frac{[X^-]}{[M^+]_0}, \quad X = \frac{[MX]}{[M^+]_0}, \quad Y = \frac{[MX\downarrow]}{[M^+]_0},$$

$$Z = \frac{[M_2X^+]}{[M^+]_0}, \quad U = \frac{[MX_2^-]}{[M^+]_0}, \quad M = \frac{[M^+]}{[M^+]_0}, \quad K_0 = \frac{k_0}{\lambda} [M^+]_0,$$

$$K_{-0} = \frac{k_{-0}}{\lambda}, \quad K_1 = \frac{k_1}{\lambda} [M^+]_0, \quad K_{-1} = \frac{k_{-1}}{\lambda}, \quad K_2 = \frac{k_2}{\lambda} [M^+]_0,$$

$$K_{-2} = \frac{k_{-2}}{\lambda} [M^+]_0, \quad K_s = \frac{k_s}{\lambda}, \quad K_{-s} = \frac{k_{-s}}{\lambda_0}, \quad K_3 = \frac{k_3}{\lambda} [M^+]_0,$$

$$K_4 = \frac{k_4}{\lambda} [M^+]_0, \quad K_{-4} = \frac{k_{-4}}{\lambda} [M^+]_0, \quad K_5 = \frac{k_5}{\lambda} [M^+]_0, \quad K_{-5} = \frac{k_{-5}}{\lambda}.$$

то уравнения (19.77) с начальными условиями (19.78) записываем более компактно:

$$\frac{dA}{d\tau} = ne^{-\tau} - K_0MA + K_{-0}X - K_1AX - K_{-1}U - K_4AZ + K_{-4}MU,$$

$$\frac{dX}{d\tau} = K_0MA - K_{-0}X - K_1AX + K_{-1}U + 2K_2UM - 2K_{-2}X^2 -$$

$$- K_sX + K_{-s}Y - K_3XY + K_6Z - K_{-6}XM,$$

$$\begin{aligned}
\frac{dY}{d\tau} &= K_3X - K_{-3}Y + K_3XY - K_5MY + K_{-5}Z, \\
\frac{dZ}{d\tau} &= K_5MY - K_{-5}Z - K_4AZ + K_{-4}MU - K_6Z + K_{-6}XM, \\
\frac{dU}{d\tau} &= K_1AX - K_{-1}U - K_2MU + K_{-2}X^2 + K_4AZ - K_{-4}MU, \\
\frac{dM}{d\tau} &= -K_0AM + K_{-0}X - k_2MU + k_{-2}X^2 - k_5MY + k_{-5}Z + \\
&+ K_4AZ - K_{-4}MU + K_6Z - K_{-6}XM, \tag{19.79}
\end{aligned}$$

где

$$A = X = Y = Z = U = 0, \quad M = 1 \quad \text{при } \tau = 0. \tag{19.80}$$

Нетрудно убедиться, что система уравнений (19.79) имеет два интеграла

$$\begin{aligned}
A + X + Y + Z + 2U &= n(1 - e^{-\tau}), \\
X + Y + 2Z + U + M &= 1, \tag{19.81}
\end{aligned}$$

которые отражают закон сохранения аниона и катиона соответственно. Соотношения полезны для проверки правильности решения задачи Коши (19.79), (19.80).

Численным интегрированием уравнений (19.79) была найдена [469] область значений констант скорости, в которой появляются ярко выраженные колебания всех концентраций во времени (рис. 30). Коль скоро для сосредоточенной кинетической схемы (19.76) удалось найти колебательные во времени режимы изменения концентраций, то в силу *прямой теоремы* (см. разд. 19.5) эта же схема обеспечит появление пространственно-периодической картины концентраций в рассредоточенном случае. Так что гипотеза об *обратной теореме* пока подтверждается.

По аналогии с орегонатором (уравнения (19.27)) и брюсселятором (уравнения (19.36)) кинетическую схему (19.76) будем называть *большим петергофатором*. Если константа скорости K_2 очень велика, то концентрацией $[MX_2^-]$ можно пренебречь, и две последовательные бимолекулярные реакции сливаются в одну кажущуюся тримолекулярную реакцию. При этом число уравнений в системе (19.79) уменьшается на одно. Такой случай будем называть *малым Z-петергофатором*. Напротив, если очень велика константа

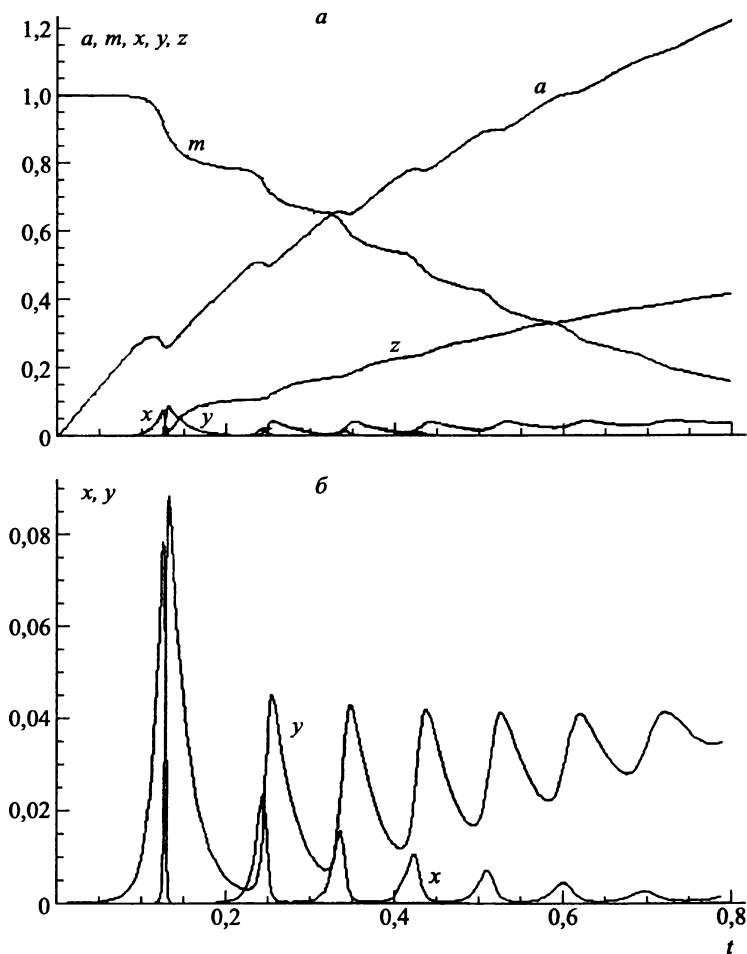


Рис. 30. Временная зависимость безразмерных концентраций в кинетической схеме (19.76) при $n = 3$, $K_0 = 0,01$, $K_{-0} = 0$, $K_1 = 300$, $K_{-1} = 0$, $K_2 = 100000$, $K_{-2} = 0$, $K_3 = 100000$, $K_4 = 0,01$, $K_{-4} = 0$, $K_5 = 50$, $K_{-5} = 0$, $K_s = 0,01$, $K_{-s} = 0$.

Рис. б представляет собой нижнюю часть рис. а, увеличенную по оси ординат в 15 раз. Амплитуда колебаний концентраций компонентов MX и $MX\downarrow$ достигает двух порядков.

скорости K_4 , то из системы (19.79) исчезает уравнение для величины Z . Такой случай будем называть *малым U-петергофатором*. Если очень велики одновременно обе константы скорости K_2 и K_4 , то

в системе (19.79) остаются только уравнения для функций A , X , Y , M . Такой *вырожденный петергофатор* эквивалентен расширенной схеме Лотки—Вольтерра для системы субстрат (A) + продуценты (X) + консументы (Y) + трупы консументов (Z), в которой учтена регенерация субстрата и утилизация трупов консументов.

С химической точки зрения кинетическая схема (19.76) замечательна своей четвертой реакцией. Эта реакция (*стимулированное осаждение* с константой скорости K_4) аналогична эйнштейновскому стимулированному излучению (15.27) по необратимости и автокаталитическому характеру. Здесь имеется глубокое сходство с процессом формирования теплового излучения, в котором планковский спектр излучения черного тела удается получить [188], если только наряду с обратимым процессом (15.26) *спонтанного излучения—поглощения* фотонов атомами допустить существование необратимого процесса (15.27) *стимулированного излучения*. Так, и в схеме (19.76) исключение четвертой реакции лишает уравнения (19.77) положительной обратной связи, что приводит к исчезновению колебательных во времени решений. Соответственно исчезают и периодические в пространстве решения. Интересно, что к необходимости учета автокаталитического характера процесса осаждения при поиске периодических в пространстве решений пришли и авторы работ [470, 471].

19.8. Стимулированное осаждение: обобщение понятия произведения растворимости

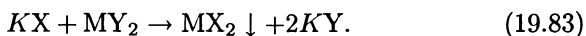
В водной среде степень осаждения (либо растворимость) некоторой соли M_nX_m по достижении равновесия количественно характеризуют произведением растворимости [472]

$$[M^{m+}]^n [X^{n-}]^m = \text{ПР}(M_nX_m), \quad (19.82)$$

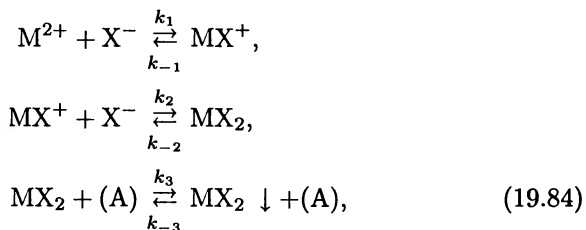
но это понятие внутренне противоречиво. Например, откуда «знают» ионы M^{m+} и X^{n-} в растворе, что где-то на дне сосуда имеется осадок M_nX_m , обеспечивающий насыщенность раствора? Или еще: сколько соли M_nX_m должно находиться на дне сосуда, чтобы обеспечить условие насыщенности водного раствора, при котором и определена величина ПР? Например, достаточно ли одной молекулы M_nX_m на дне сосуда, чтобы в объеме обеспечить соблюдение соотношения (19.82)?

Представление о процессе стимулированного осаждения (четвертая реакция в схеме (19.76)) оказалось ключевым для построения математической модели осадкообразования, периодического во времени и, следовательно, в пространстве. Если это — объективная реальность, а не формальная конструкция, полезная только для получения колебательных решений дифференциальных уравнений (19.77), то она должна помочь решать и другие проблемы, никак не связанные с динамическими явлениями периодического осадкообразования.

Проиллюстрируем это на примере статической задачи описания растворимости труднорастворимых солей. Рассмотрим выпадение в осадок соли $\text{MX}_2 \downarrow$ по схеме



По ныне принятым представлениям (см., например, [472] или [473]) осаждению соли $\text{MX}_2 \downarrow$ предшествуют три реакции:



которые описываются дифференциальными уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{M}^{2+}]}{dt} &= k_{-1}[\text{MX}^+] - k_1[\text{X}^-][\text{M}^{2+}], \\ \frac{d[\text{MX}^+]}{dt} &= k_1[\text{X}^-][\text{M}^{2+}] - k_{-1}[\text{MX}^+] + k_{-2}[\text{MX}_2] - k_2[\text{X}^-][\text{MX}^+], \\ \frac{d[\text{MX}_2]}{dt} &= k_2[\text{X}^-][\text{MX}^+] - k_{-2}[\text{MX}_2] + k_{-3}[\text{A}]_0[\text{MX}_2 \downarrow] - \\ &\quad - k_3[\text{A}]_0[\text{MX}_2] - k_4[\text{MX}_2 \downarrow][\text{MX}_2], \\ \frac{d[\text{MX}_2 \downarrow]}{dt} &= k_3[\text{A}]_0[\text{MX}_2] - k_3[\text{A}]_0[\text{MX}_2] + k_4[\text{MX}_2 \downarrow][\text{MX}_2], \\ \frac{d[\text{X}^-]}{dt} &= k_{-1}[\text{MX}^+] - k_1[\text{X}^-][\text{M}^{2+}] + k_{-2}[\text{MX}_2] - k_2[\text{X}^-][\text{MX}^+]. \end{aligned} \quad (19.85)$$

Уравнения (19.85) записаны в пренебрежении процессами седиментации и, кроме того, принято

$$k_4 = 0, [M^{2+}]_0 = m, [X^-]_0 = x. \quad (19.86)$$

По достижении равновесия в уравнениях (19.85) все производные следует считать равными нулю, что дает для равновесных концентраций соотношения

$$k_{-1}\langle MX^+ \rangle = k_1\langle X^- \rangle\langle M^{2+} \rangle, \quad (19.87)$$

$$k_{-2}\langle MX_2 \rangle = k_2\langle X^- \rangle\langle MX^+ \rangle, \quad (19.88)$$

$$k_{-3}[A]_0\langle MX_2 \downarrow \rangle = k_3[A]_0\langle MX_2 \rangle, \quad (19.89)$$

$$\langle M^{2+} \rangle + \langle MX^+ \rangle + \langle MX_2 \rangle + \langle MX_2 \downarrow \rangle = m, \quad (19.90)$$

$$\langle MX^+ \rangle + 2\langle MX_2 \rangle + 2\langle MX_2 \downarrow \rangle + \langle X^- \rangle = x, \quad (19.91)$$

где через $\langle N \rangle$ обозначена равновесная концентрация $[N]_{\text{eq}}$ компонента N.

Из (19.88) и (19.89) после удаления концентрации $\langle MX_2 \rangle$ вытекает соотношение

$$\frac{\langle MX_2 \downarrow \rangle}{\langle X^- \rangle\langle MX^+ \rangle} = \frac{k_2 k_3}{k_{-2} k_{-3}} = K_{c,2} K_{c,3}, \quad (19.92)$$

где $K_{c,2} = k_2/k_{-2}$, $K_{c,3} = k_3/k_{-3}$ — константы равновесия. А если из (19.87) и (19.92) удалить концентрацию $\langle MX^+ \rangle$ и ввести константу равновесия $K_{c,1} = k_1/k_{-1}$, то получим

$$\frac{\langle MX_2 \downarrow \rangle}{\langle X^- \rangle^2\langle M^{2+} \rangle} = K_{c,1} K_{c,2} K_{c,3}. \quad (19.93)$$

В ныне принятой трактовке (см. [472, 473]) концентрацию твердой фазы $\langle MX_2 \downarrow \rangle$ идентифицируют с четко не определенной активностью a_{MX_2} , которую затем полагают равной... единице. В таком случае из (19.93) вытекает хорошо известное, но некорректное выражение

$$\langle M^{2+} \rangle\langle X^- \rangle^2 = (K_{c,1} K_{c,2} K_{c,3})^{-1} a_{MX_2} \equiv \text{ПР}_{MX_2}, \quad (19.94)$$

где постоянную (при заданной температуре) величину ПР_{MX_2} называют *произведением растворимости*.

Если использовать обозначение (19.94), то из (19.93) вытекает странное соотношение

$$\langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle = K_{c,1} K_{c,2} K_{c,3} \text{ПР}_{\text{MX}_2}. \quad (19.95)$$

Соотношение (19.95) означает, что количество компонента MX_2 в твердой фазе не зависит от того, сколько исходных реагентов было взято в реакции (19.83). Ошибка проистекает из того, что экстенсивной величине a_{MX_2} незаконно приписано фиксированное значение, равное единице. Вместе с тем прямолинейное использование формулы (19.93) приводит к соотношению

$$\langle \text{M}^{2+} \rangle \langle \text{X}^- \rangle^2 = (K_{c,1} K_{c,2} K_{c,3})^{-1} \langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle, \quad (19.96)$$

не совместимому с экспериментальными фактами.

Для ликвидации этих противоречий сделаем единственное уточнение к механизму осаждения компонента MX_2 в процессе (19.83). А именно, помимо трех реакций в схеме (19.84) будем учитывать еще и процесс стимулированного осаждения с константой скорости $k_4 > 0$ (см. пятую реакцию в схеме (19.76)). Тогда по достижении равновесия из уравнений (19.85) вытекают соотношения (19.87), (19.88), (19.90), (19.91), а вместо (19.89) находим более общую формулу

$$k_{-3}[\text{A}]_0 \langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle = k_3[\text{A}]_0 \langle \text{MX}_2 \rangle + k_4 \langle \text{MX}_2 \rangle \langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle. \quad (19.89')$$

После удаления величины $\langle \text{MX}^+ \rangle$ из (19.87) и (19.88) имеем

$$\frac{\langle \text{MX}_2 \rangle}{\langle \text{M}^{2+} \rangle \langle \text{X}^- \rangle^2} = K_{c,1} K_{c,2}, \quad (19.97)$$

а после удаления $\langle \text{MX}_2 \rangle$ из формул (19.89') и (19.97) вместо (19.96) получаем более общую зависимость

$$\langle \text{M}^{2+} \rangle \langle \text{X}^- \rangle^2 = k_{-3} \langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle / (K_{c,1} K_{c,2} (k_3 + k_4 \langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle)). \quad (19.98)$$

Последняя уже не приводит к каким-либо парадоксам и противоречиям. Твердая фаза $\text{MX}_2 \downarrow$ не должна быть состарившейся и не должна лежать на дне сосуда. Тогда если концентрация взвеси $\langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle$ в том объеме, где протекает процесс (19.83), настолько велика, что

$$k_4 \langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle \gg k_3, \quad (19.99)$$

то из (19.98) имеем

$$\langle M^{2+} \rangle \langle X^- \rangle^2 = \frac{k_{-3}}{K_{c,1} K_{c,2} k_4} \equiv \text{ПР}_{\text{MX}_2}. \quad (19.100)$$

Если же в поле тяготения седиментация вызывает выпадение твердой фазы $\text{MX}_2 \downarrow$ и ее удаление из сферы реакций (19.83), то оказывается

$$k_3 \gg k_4 \langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle, \quad (19.101)$$

так что (19.98) дает зависимость (19.96), но которая теперь уже не противоречит фактам, ибо концентрация $\langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle$ столь мала, что произведение концентраций $\langle M^{2+} \rangle \langle X^- \rangle^2$ и не должно достигать значения (19.100).

Теперь ясно, что растворимость труднорастворимой соли MX_2 подчиняется ныне принятому закону (19.100) не только при условии насыщения [472, 473] раствора солью MX_2 , но и при двух дополнительных условиях.

Во-первых, компонент $\text{MX}_2 \downarrow$ должен быть диспергирован во всей толще раствора, чтобы участвовать в кинетической схеме (19.84), ибо седиментированный осадок $\text{MX}_2 \downarrow$ выбывает из схемы (19.84), и ионы X^- , M^{2+} «не знают» о его присутствии. Во-вторых, даже при наличии частичной седиментации количество компонента $\text{MX}_2 \downarrow$ в толще раствора должно быть достаточно большим, чтобы выполнялось неравенство (19.99). При выполнении этих трех условий формула (19.98) превращается в (19.100) без всяких спекуляций относительно активности твердой фазы $\text{MX}_2 \downarrow$, равной единице. Если же седиментация привела к такому обеднению толщи раствора компонентом $\text{MX}_2 \downarrow$, что устанавливается неравенство (19.101), то формула (19.98) превращается в формулу (19.96), которая в условиях (19.101) уже не является ошибочной.

Если в растворе MX_2 отсутствуют посторонние электролиты с общими ионами, в (19.86) имеем $x = 2m$ и $\langle X^- \rangle \approx 2 \langle M^{2+} \rangle$, в результате чего формула (19.98) приобретает более простой вид:

$$\langle M^{2+} \rangle^3 = \frac{k_{-3} \langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle}{4K_{c,1} K_{c,2} (k_3 + k_4 \langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle)}. \quad (19.102)$$

Если же $x \neq 2m$, то (19.98) следует уточнить исходя из соотношений (19.90), (19.91). А именно, вычитая удвоенное равенство

(19.90) из (19.91), получаем

$$\langle MX^+ \rangle = \langle X^- \rangle - x + 2m - 2\langle M^{2+} \rangle. \quad (19.103)$$

Если же левую и правую части (19.103) разделить соответственно на левую и правую части (19.87), получим соотношение, не содержащее концентрации $\langle MX^+ \rangle$, из которого следует

$$\langle X^- \rangle = \frac{2\langle M^{2+} \rangle + x - 2m}{1 - K_{c,1}\langle M^{2+} \rangle}. \quad (19.104)$$

Подстановка (19.104) в левую часть (19.98) и дает искомое обобщение формулы (19.98):

$$\frac{\langle M^{2+} \rangle (\langle M^{2+} \rangle + \frac{1}{2}x - m)}{(1 - K_{c,1}\langle M^{2+} \rangle)^2} = \frac{k_{-3}\langle MX_2 \downarrow \rangle}{4K_{c,1}K_{c,2}(k_3 + k_4\langle MX_2 \downarrow \rangle)}. \quad (19.105)$$

Если $x = 2m$, то (19.105) упрощается:

$$\frac{\langle M^{2+} \rangle^3}{(1 - K_{c,1}\langle M^{2+} \rangle)^2} = \frac{k_{-3}\langle MX_2 \downarrow \rangle}{4K_{c,1}K_{c,2}(k_3 + k_4\langle MX_2 \downarrow \rangle)}. \quad (19.105')$$

Формула (19.105') является точной, а формула (19.102) — приближенной. Если выполняется неравенство (19.99), то (19.105') еще больше упрощается и дает формулу, уточняющую (19.100):

$$\frac{\langle M^{2+} \rangle^3}{(1 - K_{c,1}\langle M^{2+} \rangle)^2} = \frac{k_{-3}}{4k_4K_{c,1}K_{c,2}} \equiv \frac{1}{4} \text{ПР}_{MX_2}. \quad (19.105'')$$

Соотношения (19.100) и (19.105'') в отличие от того, что известно в современной физической химии [472–475], дают выражение ПР_{MX_2} через константы скорости элементарных реакций схемы (19.83). Из аналогии между стимулированным излучением и стимулированным осаждением (газовыделением) следует искать в фазовых переходах процессы, аналогичные лазерному эффекту [476]. Возможно, в случае осаждения таким процессом является рост монокристалла из пересыщенного раствора либо колебательный режим кристаллизации [477]. В случае газовыделения — это вскипание перегретых жидкостей.

ОСНОВНОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ. ИНДУКТИВНЫЙ МЕТОД ЛЕОНТОВИЧА

В гл. 16 мы видели, что кинетические уравнения типа уравнений Больцмана являются балансовыми уравнениями и представляют собой запись одним интегродифференциальным выражением очень большой системы уравнений (16.10), составленной по правилам обычной (детерминистской) формальной кинетики для набора реакций (16.7), (16.8). В гл. 18 было показано, каким образом детерминистская формальная кинетика обобщается аппаратом стохастических процессов. Это дает нам возможность найти стохастическое обобщение кинетических уравнений типа уравнений Больцмана в тех случаях, когда число частиц так мало (либо точность требуемого теоретического описания так высока), что необходим учет флуктуаций, корреляций и т. п.

20.1. Управляющее уравнение Колмогорова — Феллера для однокомпонентного пространственно однородного газа

Процесс бимолекулярного обмена кинетической энергией в однокомпонентном пространственно однородном газе можно представить кинетической схемой (16.8), где A_i — молекула газа A с запасом кинетической энергии, равным i . Хотя кинетическая энергия молекул газа изменяется непрерывно, мы разбиваем область всех возможных значений кинетической энергии одной молекулы на M ячеек, так что индексы i, j, l и m пробегает значения $1, 2, \dots, M$. На константы скорости «реакций» (16.8) пока не накладываем никаких ограничений кроме принципа детального равновесия (16.12).

Состояние системы полностью описывается вероятностью

$$P(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_l, \dots, n_m, \dots, n_j, \dots, n_M; t) = P(\mathbf{n}, t) \quad (20.1)$$

в момент времени t иметь n_1 молекул A_1 , n_2 молекул A_2 , n_i молекул A_i , ... Через \mathbf{n} мы обозначили M -мерный случайный вектор с множеством натуральных чисел в качестве области значений его составляющих (чисел заполнения). Далее в соответствии с алгоритмом, изложенным в гл. 18, принимаем следующие предположения.

1. Вероятность того, что в интервале $(t, t + \Delta t)$ пара частиц A_i, A_j превратится в пару частиц A_ℓ, A_m при условии, что в момент времени t присутствовало n_p частиц A_p ($p = 1, 2, \dots, M$), равна

$$k(i, j; \ell, m)n_i n_j \Delta t + 0(\Delta t) \quad (i = 1, 2, \dots, M; j = i + 1, \dots, M; \\ \ell = 1, 2, \dots, M; m = \ell + 1, \dots, M), \quad (20.2)$$

где величина $0(\Delta t)$ такова, что $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{0(\Delta t)}{\Delta t} = 0$. Для $i = j$ эта вероятность равна

$$\frac{1}{2}k(i, i; \ell, m)n_i(n_i - 1)\Delta t + 0(\Delta t). \quad (20.3)$$

2. Вероятность того, что за время Δt совершатся превращения более чем с одной парой частиц, равна $0(\Delta t)$.

3. Процессы (16.8) характеризуются однородностью во времени и тем, что будущие изменения не зависят от прошлых.

Исходя из предположений 1–3 можно вывести систему дифференциальных уравнений для всех функций $P(N, 0, 0, \dots, 0; t)$, $P(N-1, 1, 0, \dots, 0; t)$, \dots , $P(0, 0, \dots, 0, N; t)$. Действительно, возможны следующие пути образования состояния \mathbf{n} в момент времени $t + \Delta t$.

1. Пара частиц A_i, A_j превращается в пару частиц A_ℓ, A_m при условии, что в момент времени t было $n_i + 1 + \delta_{ij}$ частиц A_i , $n_j + 1 + \delta_{ij}$ частиц A_j , $n_\ell - 1 - \delta_{\ell m}$ частиц A_ℓ , $n_m - 1 - \delta_{\ell m}$ частиц A_m и n_p остальных частиц A_p ($p \neq i, j, \ell, m$); δ_{ij} — символ Кронекера.

2. В момент времени t имелось n_p частиц A_p ($p = 1, 2, \dots, M$), и в интервале $(t, t + \Delta t)$ не совершилось ни одного превращения (16.8). Учитывая перечисленные возможности образования состояния \mathbf{n} , по теореме сложения вероятностей из (20.2), (20.3) получим

$$P(n_1, \dots, n_M; t + \Delta t) = \\ = \sum_{i=1}^M \sum_{\substack{j=i+1 \\ i \neq \ell, m}}^M \sum_{\substack{\ell=1 \\ j \neq \ell, m}}^M \sum_{m=\ell+1}^M k(i, j; \ell, m)(n_i + 1)(n_j + 1) \times$$

$$\times \Delta t P(n_1, \dots, n_i + 1, \dots, n_\ell - 1, \dots, n_m - 1, \dots, n_j + 1, \dots, n_M; t) +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{\substack{m=\ell+1 \\ i \neq \ell, m}}^M \sum_{\ell=1}^M k(i, i; \ell, m)(n_i + 2)(n_i + 1) \times$$

$$\times \Delta t P(n_1, \dots, n_\ell - 1, \dots, n_i + 2, \dots, n_m - 1, \dots, n_M; t) +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i=1}^M \sum_{\substack{j=i+1 \\ \ell \neq i, j}}^M \sum_{\ell=1}^M k(i, j; \ell, \ell) (n_i + 1)(n_j + 1) \times \\
& \times \Delta t P(n_1, \dots, n_i + 1, \dots, n_\ell - 2, \dots, n_j + 1, \dots, n_M; t) + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq \ell}}^M \sum_{\ell=1}^M k(i, i; \ell, \ell) (n_i + 2)(n_i + 1) \times \\
& \times \Delta t P(n_1, \dots, n_i + 2, \dots, n_\ell - 2, \dots, n_M; t) + \\
& + \left[1 - \Delta t \sum_{i=1}^M \sum_{\substack{j=i+1 \\ i \neq \ell, m}}^M \sum_{\substack{\ell=1 \\ j \neq \ell, m}}^M \sum_{m=\ell+1}^M k(i, j; \ell, m) n_i n_j - \right. \\
& - \frac{1}{2} \Delta t \sum_{i=1}^M \sum_{\substack{\ell=1 \\ i \neq \ell, m}}^M \sum_{m=\ell+1}^M k(i, i; \ell, m) n_i (n_i - 1) - \\
& - \Delta t \sum_{i=1}^M \sum_{\substack{j=i+1 \\ \ell \neq i, j}}^M \sum_{\ell=1}^M k(i, j; \ell, \ell) n_i n_j - \\
& \left. - \frac{1}{2} \Delta t \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq \ell}}^M \sum_{\ell=1}^M k(i, i; \ell, \ell) n_i (n_i - 1) \right] P(n_1, \dots, n_M; t) + o(\Delta t). \quad (20.4)
\end{aligned}$$

В отличие от настоящего дифференциального исчисления здесь нельзя брать Δt сколь угодно малым, ибо тогда нарушится предположение 3. Но для промежутков времени, значительно превосходящих Δt («грубозернистость» времени), разностное уравнение (20.4) можно с достаточной точностью заменить дифференциальным уравнением Колмогорова — Феллера [478–482]

$$\begin{aligned}
& \frac{dP(n_1, n_2, \dots, n_M; t)}{dt} = \\
& = \sum_{i=1}^M \sum_{\substack{j=i+1 \\ i \neq \ell, m}}^M \sum_{\substack{\ell=1 \\ j \neq \ell, m}}^M \sum_{m=\ell+1}^M k(i, j; \ell, m) [(n_i + 1)(n_j + 1) \times \\
& \times P(n_1, \dots, n_i + 1, \dots, n_\ell - 1, \dots, n_m - 1, \dots, n_j + 1, \dots, n_M; t) -
\end{aligned}$$

Решение системы дифференциальных уравнений (20.5) в общем виде представляет собой чрезвычайно сложную задачу. Но из (20.5) с помощью семиинвариантной производящей функции можно получить гораздо более простые уравнения для моментов всех порядков. Итак, введем производящую функцию

$$G(\mathbf{s}, t) \equiv G(s_1, s_2, \dots, s_M; t) = \sum_{n_1=0}^N \sum_{n_2=0}^N \dots \sum_{n_M=0}^N P(\mathbf{n}, t) \prod_{p=1}^M s_p^{n_p}, \quad \sum_{i=1}^M n_i = N. \quad (20.9)$$

Домножим обе части (20.5) на $\prod_{p=1}^M s_p^{n_p}$ и просуммируем по всем n_p . Тогда, учитывая обозначение (20.9), получаем уравнение

$$\frac{\partial G(\mathbf{s}, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq \ell, m}}^M \sum_{\substack{\ell=1 \\ j \neq \ell, m}}^M \sum_{m=1}^M \kappa(i, j; \ell, m) (s_\ell s_m - s_i s_j) \frac{\partial^2 G(\mathbf{s}, t)}{\partial s_i \partial s_j}, \quad (20.10)$$

где для симметризации суммирования использованы свойство (16.12) и обозначение (20.11):

$$\kappa(i, j; \ell, m) = \begin{cases} \frac{1}{2} k(i, j; \ell, m), & \text{если } \ell \neq m, \\ k(i, j; \ell, \ell), & \text{если } \ell = m. \end{cases} \quad (20.11)$$

Проблема будет полностью решена, если выполнить задачу Коши для дифференциального уравнения в частных производных (20.10) с начальным условием

$$G(s_1, s_2, \dots, s_M; 0) = \prod_{p=1}^M s_p^{n_p^0}, \quad \sum_{p=1}^M n_p^0 = N, \quad (20.12)$$

соответствующим начальным условиям (20.7).

Для того чтобы получить уравнения для моментов, введем семиинвариантную производящую функцию

$$K(\mathbf{u}, t) \equiv K(u_1, u_2, \dots, u_M; t) = \ln G(e^{u_1}, e^{u_2}, \dots, e^{u_M}; t). \quad (20.13)$$

Так как

$$\frac{\partial K(u_1, \dots, u_M; t)}{\partial t} = \frac{1}{G(e^{u_1}, e^{u_2}, \dots, e^{u_M}; t)} \cdot \frac{\partial G(e^{u_1}, e^{u_2}, \dots, e^{u_M}; t)}{\partial t}, \quad (20.14)$$

в силу уравнения (20.10) имеем следующее дифференциальное уравнение для $K(\mathbf{u}, t)$:

$$\frac{\partial K(\mathbf{u}, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, j, \ell, m=1 \\ i \neq \ell, m; j \neq \ell, m}}^M \chi(i, j; \ell, m) (e^{u_\ell + u_m - u_i - u_j} - 1) \times \\ \times \left[\frac{\partial^2 K(\mathbf{u}, t)}{\partial u_i \partial u_j} + \frac{\partial K(\mathbf{u}, t)}{\partial u_i} \left(\frac{\partial K(\mathbf{u}, t)}{\partial u_j} - \delta_{ij} \right) \right]. \quad (20.15)$$

Теперь из (20.15) можно получить дифференциальные уравнения для математических ожиданий, дисперсий и ковариаций различных порядков. Действительно, исходя из (20.9) и (20.13) можно показать, что $K(\mathbf{u}, t)$ разлагается в ряд Тейлора

$$K(\mathbf{u}, t) = \sum_{p=1}^M u_p \langle n_p \rangle + \frac{1}{2} \sum_{p=1}^M \sum_{q=1}^M u_p u_q \langle n_p, n_q \rangle + \\ + \frac{1}{6} \sum_{p=1}^M \sum_{q=1}^M \sum_{r=1}^M u_p u_q u_r \langle n_p, n_q, n_r \rangle + \dots, \quad (20.16)$$

где $\langle n_p \rangle \equiv \bar{n}_p$;

$$\langle n_p, n_q \rangle \equiv \bar{n}_p \bar{n}_q - \bar{n}_p \bar{n}_q; \quad (20.17)$$

$$\langle n_p, n_q, n_r \rangle = \bar{n}_p \bar{n}_q \bar{n}_r - \bar{n}_p \bar{n}_q \bar{n}_r - (\bar{n}_p \bar{n}_q - \bar{n}_p \bar{n}_q) \bar{n}_r - \\ - (\bar{n}_q \bar{n}_r - \bar{n}_q \bar{n}_r) \bar{n}_p - (\bar{n}_r \bar{n}_p - \bar{n}_r \bar{n}_p) \bar{n}_q, \dots \quad (20.18)$$

Подставляя (20.16) в обе части уравнения (20.15) и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях u_p , получаем следующую бесконечную систему дифференциальных уравнений [478–480]:

$$\frac{d\langle n_s \rangle}{dt} = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq \ell, s}}^M \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq \ell, s}}^M \sum_{\ell=1}^M \chi(i, j; \ell, s) [\langle n_i \rangle \langle n_j \rangle - \delta_{ij}] - \\ - \sum_{\substack{i=1 \\ \ell \neq i, s}}^M \sum_{\substack{\ell=1 \\ m \neq i, s}}^M \sum_{m=1}^M \chi(i, s; \ell, m) [\langle n_s \rangle \langle n_i \rangle - \delta_{is}] \quad (20.19)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle n_p, n_q \rangle}{dt} = & 2 \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq \ell, p}}^M \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq \ell, p}}^M \sum_{\ell=1}^M \kappa(i, j; \ell, p) \left[\langle n_i, n_j, n_q \rangle + \right. \\
& + \langle n_i \rangle \langle n_j, n_q \rangle + \langle n_i, n_q \rangle (\langle n_j \rangle - \delta_{ij}) + \\
& \left. + \frac{\delta_{pq}}{2} (\langle n_i \rangle (\langle n_j \rangle - \delta_{ij}) + \langle n_i, n_j \rangle) \right] - \\
-2 \sum_{\substack{i=1 \\ \ell \neq i, p}}^M \sum_{\substack{\ell=1 \\ m \neq i, p}}^M \sum_{m=1}^M \kappa(i, p; \ell, m) & \left[\langle n_i, n_p, n_q \rangle + \langle n_p \rangle \langle n_i, n_q \rangle + \right. \\
+ \langle n_p, n_q \rangle (\langle n_i \rangle - \delta_{ip}) - \frac{\delta_{pq}}{2} & (\langle n_p \rangle (\langle n_i \rangle - \delta_{ip}) + \langle n_i, n_p \rangle) \left. \right] + \\
+ \sum_{\substack{\ell=1 \\ p \neq \ell, m}}^M \sum_{\substack{m=1 \\ q \neq \ell, m}}^M \kappa(p, q; \ell, m) & [\langle n_p \rangle (\langle n_q \rangle - \delta_{pq}) + \langle n_p, n_q \rangle] + \\
+ \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq p, q}}^M \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq p, q}}^M \kappa(i, j; p, q) & [\langle n_i \rangle (\langle n_j \rangle - \delta_{ij}) + \langle n_i, n_j \rangle] - \\
-4 \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq \ell, q}}^M \sum_{\substack{\ell=1 \\ p \neq \ell, q}}^M \kappa(i, p; \ell, q) & [\langle n_p \rangle (\langle n_i \rangle - \delta_{ip}) + \langle n_i, n_p \rangle], \quad (20.20)
\end{aligned}$$

$$(p = 1, 2, \dots, M; \quad q = 1, 2, \dots, M), \dots$$

Начальными условиями задачи Коши для системы уравнений (20.19), (20.20) и т. д., соответствующими начальным условиям (20.7), являются

$$\begin{aligned}
\langle n_p \rangle_{t=0} &= n_p^0 \quad (p = 1, 2, \dots, M), \\
\langle n_p, n_q \rangle_{t=0} &= \langle n_p, n_q, n_r \rangle_{t=0} = \dots = 0 \quad (p, q, r = 1, 2, \dots, M). \quad (20.21)
\end{aligned}$$

Далее мы предпримем менее обоснованные шаги. Набор функций $\langle n_p \rangle$ ($p = 1, 2, \dots, M$) можно записать в виде вполне упорядоченного множества и сопоставить последнему некоторую ступенчатую функцию распределения $f^*(x, t)$, заданную на множестве действительных чисел. Точно так же наборам функций $\langle n_p, n_q \rangle$, $\langle n_p, n_q, n_r \rangle$, ... можно сопоставить ступенчатые функции $C_2^*(x, y, t)$, $C_3^*(x, y, z, t)$, ... Далее ступенчатые функции

$f^*(x, t), C_2^*(x, y, t), C_3^*(x, y, z, t)$ можно с некоторой ошибкой заменить гладкими функциями $f(x, t), C_2(x, y, t), C_3(x, y, z, t), \dots$, а набор констант скоростей $\kappa(i, j; \ell, m)$ с некоторой ошибкой заменить интегрируемой функцией $k(x, y; z, w)$. Если величина ошибок удовлетворяет нас, то бесконечную систему дифференциальных уравнений (20.19), (20.20), и т. д. можно заменить бесконечной цепочкой зацепляющихся интегродифференциальных уравнений для $f(x, t), C_2(x, y, t), \dots$ [478]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(v, t)}{\partial t} = & \\ = & \iiint k(x, y; z, v)[f(x, t)(f(y, t) - \delta(x - y)) + C_2(x, y, t)]dx dy dz - \\ & - \iiint k(z, v; x, y)[f(v, t)(f(z, t) - \delta(z - v)) + C_2(z, v, t)]dx dy dz, \end{aligned} \quad (20.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_2(v, w, t)}{\partial t} = & 2 \iiint k(x, y; z, v) \left\{ C_3(x, y, w, t) + \right. \\ & + f(x, t)C_2(y, w, t) + C_2(x, w, t)(f(y, t) - \delta(x - y)) + \\ & \left. + \frac{\partial(v - w)}{2} [f(x, t)(f(y, t) - \delta(x - y)) + C_2(x, y, t)] \right\} dx dy dz - \\ & - 2 \iiint k(z, v; x, y) \left\{ C_3(z, v, w, t) + f(v, t)C_2(z, w, t) + \right. \\ & \left. + C_2(v, w, t)(f(z, t) - \delta(z - v)) - \right. \\ & \left. - \frac{\delta(v - w)}{2} [f(v, t)(f(z, t) - \delta(z - v)) + C_2(z, v, t)] \right\} dx dy dz + \\ & + \iint k(v, w; x, y)[f(v, t)(f(w, t) - \delta(v - w)) + C_2(v, w, t)]dx dy + \\ & + \iint k(x, y; v, w)[f(x, t)(f(y, t) - \delta(x - y)) + C_2(x, y, t)]dx dy - \\ & - 4 \iint k(x, v; z, w)[f(v, t)(f(x, t) - \delta(x - v)) + C_2(x, v, t)]dx dz, \dots, \end{aligned} \quad (20.23)$$

где $\delta(x - y)$ — дельта-функция Дирака.

Начальными условиями Коши для уравнений (20.22), (20.23), \dots , соответствующими детерминированным начальным условиям

(20.21), являются

$$f(x, 0) = \varphi(x), \quad C_2(x, y, 0) = C_3(x, y, z, 0) = \dots = 0, \quad (20.24)$$

и имеет место нормировочное соотношение

$$\int f(x, t) dx = N = \text{const.} \quad (20.25)$$

Если же начальные условия носят вероятностный характер, то $C_2(x, y, 0) \neq 0$, $C_3(x, y, z, 0) \neq 0, \dots$

Если N достаточно велико, так что

$$f(x, t) \gg 1 \quad (\forall x, t), \quad (20.26)$$

то с достаточной точностью (и эта точность будет повышаться с увеличением N) (20.22), (20.23), ... можно заменить следующими уравнениями [478]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(v, t)}{\partial t} = & \iiint k(x, y; z, v) [f(x, t)f(y, t) - f(v, t)f(z, t) + \\ & + C_2(x, y, t) - C_2(z, v, t)] dx dy dz, \quad (20.27) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_2(v, w, t)}{\partial t} = & 2 \iiint k(x, y; z, v) \left\{ C_3(x, y, w, t) - \right. \\ & - C_3(z, v, w, t) + f(x, t)C_2(y, w, t) - f(v, t)C_2(z, w, t) + \\ & + f(y, t)C_2(x, w, t) - f(z, t)C_2(v, w, t) + \frac{\partial(v-w)}{2} [f(x, t)f(y, t) + \\ & \left. + f(v, t)f(z, t) + C_2(x, y, t) + C_2(z, v, t) \right\} dx dy dz, \dots, \quad (20.28) \end{aligned}$$

а начальные условия (20.24) сохраняются.

Если вычислить функцию $k(x, y; z, w)$ для молекул в виде абсолютно твердых шаров, то цепочка уравнений (20.27), (20.28), ... будет описывать больцмановский газ. Уравнение же Больцмана получаем из системы (20.27), (20.28), ..., если только

$$C_m(x_1, x_2, \dots, x_m; t) = 0 \quad (m = 2, 3, \dots). \quad (20.29)$$

Таким образом, если исходить из тех же физических посылок, из которых исходил Л. Больцман, то газ с бимолекулярными столкновениями следует описывать, строго говоря, не уравнениями Больцмана, а всей бесконечной цепочкой уравнений (20.27), (20.28), ... Если же пространственная область, в которой допустимо пространственно однородное приближение, не так велика, чтобы выполнялось соотношение (20.26), то вместо цепочки (20.27), (20.28), ... для описания все того же больцмановского газа следует использовать (20.22), (20.23), ... или даже перейти к функциям $\langle n_p \rangle$, $\langle n_p, n_q \rangle$, $\langle n_p, n_q, n_r \rangle$, ... и уравнениям (20.19), (20.20), ...

Еще в 1935 г. М. А. Леонтович [483] рассматривал стохастическое обобщение теории Больцмана. Но основное уравнение (23) в [483] дано для переходных вероятностей $P(\mathbf{n}, t)$ обнаружить систему в том или ином состоянии \mathbf{n} , так что изложенная здесь теория относится к теории Леонтовича примерно так же, как квантовая механика Шредингера к квантовой механике Гейзенберга. В §2 той же работы Леонтовича дано полное решение стохастической формально-кинетической задачи для любого набора мономолекулярных реакций. Однако вероятность (20.1) в пространстве «чисел заполнения» может быть получена путем интегрирования (суммирования) переходных вероятностей по всем начальным индексам. Так что фактически основное кинетическое уравнение, т. е. управляющее уравнение для уравнения Больцмана впервые было получено М. А. Леонтовичем в 1935 г. В той же работе [483] была выведена и бесконечная цепочка зацепляющихся уравнений (20.19), (20.20), ..., так что бесконечные цепочки Н. Н. Боголюбова (см. (14.33) или (14.35), (14.36)) были получены М. А. Леонтовичем на 11 (!) лет раньше *методом индукции*. *Дедуктивный же подход* Н. Н. Боголюбова [167] позволил получить четкий алгоритм для вычисления всех феноменологических коэффициентов основного кинетического уравнения из потенциала взаимодействия сталкивающихся частиц. Это — характерный пример взаимного дополнения и обогащения метода индукции и метода дедукции. Еще Ф. Бэкон подчеркивал, что «подлинно новое знание дает только индукция» [484]. Но только дедукция позволяет свести полученные новые знания к строгой математизированной системе, после чего открываются перспективы для нового индуктивного витка познания. И так — без предела.

20.2. Управляющее уравнение Колмогорова — Феллера для полидисперсной системы

В гл. 16 было показано, что достаточно большую полидисперсную систему можно описывать грубозернистой функцией распределения $f(t, \mathbf{x})$, эволюция во времени которой подчиняется больцмановскому кинетическому уравнению (16.33), или (16.35), или (16.36) и т. д. Если же полидисперсная система не очень велика либо если от теоретического описания требуется учет флуктуаций и корреляций, то от больцмановского кинетического уравнения по уже известному алгоритму следует перейти к аппарату стохастических процессов. Это означает, что следует отказаться от функции распределения и перейти к более детальному описанию через вероятность $P(N_1, N_2, \dots, N_i, \dots)$ иметь то или иное состояние в пространстве чисел заполнения N_1, N_2, \dots, N_i , где N_1 — число дисперсных частиц размера $1, \dots$; N_i — число дисперсных частиц размера i, \dots . Тогда вместо одного интегродифференциального уравнения (16.33) (или (16.35), (16.36)) получим матричное *управляющее уравнение*, т. е. систему дифференциальных уравнений Колмогорова — Феллера для всех возможных вариантов набора чисел заполнения $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$ [485]:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P(N_1, \dots, N_i, \dots; t) = & \sum_i K_i^{(f)} [(N_{i+1} + 1)P(N_1 - 1, \dots \\ & \dots, N_i - 1, N_{i+1} + 1, \dots; t) - N_{i+1}P] + \\ & + \sum_l K_l^{(\alpha)} [(N_1 + 1)(N_i + 1)P(N_1 + 1, \dots \\ & \dots, N_i + 1, N_{i+1} - 1, \dots; t) - N_1 N_i P], \end{aligned} \quad (20.30)$$

где учтен только механизм испарения (с константой скорости $K_i^{(f)}$) и конденсационного роста (с константой скорости $K_i^{(\alpha)}$) дисперсных частиц, причем считается, что N_1 — число частиц мономера, из которого образованы более тяжелые дисперсные частицы числом N_i ($i > 1$).

С помощью производящей и семиинвариантной производящей функций из (20.30) получаем систему дифференциальных уравнений для математических ожиданий

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle N_i \rangle &= \sum_{\{N_i\}} N_i \frac{d}{dt} P(N_1, \dots, N_i, \dots; t) = \\ &= K_i^{(f)} \langle N_{i+1} \rangle - K_{i-1}^{(f)} \langle N_i \rangle - K_i^{(\alpha)} \langle N_1 \rangle \langle N_i \rangle + K_{i-1}^{(\alpha)} \langle N_1 \rangle \langle N_{i-1} \rangle, \end{aligned} \quad (20.31)$$

где $i = 1, 2, \dots, i, \dots, i_{\max}$. При больших значениях i_{\max} к (20.31) может быть применено диффузионное приближение, которое приводит к известному уравнению Беккера — Деринга [486, 487]

$$\frac{\partial N(i, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial i} \left[D(i) \langle N^p(i) \rangle \frac{\partial}{\partial i} \left(\frac{\langle N(i, t) \rangle}{\langle N^p(i) \rangle} \right) \right], \quad (20.32)$$

$D(i)$ — кинетический коэффициент, а верхний индекс означает, что числа $\langle N_i \rangle$ имеют равновесные значения.

До сих пор мы ограничивались конденсационным механизмом роста дисперсных частиц. Изменение же спектра дисперсных частиц за счет механизма коагуляции-диспергирования впервые рассмотрел М. Смолуховский. Для плотности распределения f частиц дисперсной фазы по массам μ и пространственным координатам (x, y, z) уравнение Смолуховского имеет вид [488, 489]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f(\mu, x, t) + v(\mu) \frac{\partial}{\partial x} f(\mu, x, t) &= \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\mu \Phi(\mu - \mu_1, \mu_1) f(\mu - \mu_1, x, t) f(\mu_1, x, t) d\mu_1 - \\ &\quad - f(\mu, x, t) \int_0^\infty \Phi(\mu, \mu_1) f(\mu_1, x, t) d\mu_1, \end{aligned} \quad (20.33)$$

где $v(\mu)$ — установившаяся скорость движения дисперсных частиц вдоль оси x под действием внешней силы; $\Phi(\mu, \mu_1)$ — симметричная неотрицательная функция, определяющая интенсивность слияния частиц массой μ и μ_1 . Это уравнение совпадает с (16.36) и является ресурсодинамическим уравнением больцмановского типа. Следовательно, по стандартному алгоритму (см. разд. 20.1) для (20.33) можно записать управляющее уравнение для вероятностей $P(N_1, \dots, N_i, \dots)$ иметь

то или иное число частиц в пространстве чисел заполнения.

И в случае теории полидисперсных систем проявилось характерное взаимодействие индуктивного и дедуктивного методов познания законов природы. Все вышеперечисленные уравнения были получены к 1945 г. методом индукции [490], т. е. вид уравнений и закономерностей был установлен, но феноменологические коэффициенты следовало брать из эмпирических экспериментальных данных. Затем, в 50-е и 60-е годы, дедуктивным методом все кинетические и управляющие уравнения были выведены «из первых принципов», т. е. из уравнений динамики для соответствующей системы частиц. Так, в работах А. И. Русанова и Ф. М. Куни [491–493] кинетическое и управляющее уравнения для случая конденсационного роста дисперсных частиц выведены непосредственно из законов классической динамики для записанного в явном виде потенциала взаимодействия дисперсных частиц:

$$U = \sum_{i=1}^n U_i + \sum_{i=1}^n \frac{p_{ci}^2}{2m_i} + \sum_{i < k=1}^n U_{ik}, \quad (20.34)$$

где U_i и m_i — внутренняя энергия и масса i -й частицы; U_{ik} — потенциальная энергия взаимодействия i -й и k -й частиц; p_{ci} — импульс центра массы i -й частицы.

Уравнения (20.30)–(20.32) в [485, 487] выведены полностью дедуктивно из гамильтониана для системы N бесспиновых частиц

$$H = \sum_{1 \leq i \leq N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} U(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j), \quad (20.35)$$

где p_i — импульс i -й частицы; \mathbf{x}_i — ее координата; U — межчастичный потенциал. Например, в [485] для констант скорости $k_i^{(f)}$ и $K_i^{(\alpha)}$ управляющего уравнения (20.30) получены явные выражения с помощью значения межчастичного потенциала U :

$$K_i^{(f)} = \sum_{\alpha_1, \alpha_i, \alpha_{i+1}} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \alpha_{i+1} | U(i+1, 1) | \alpha_i \alpha_1 \rangle|^2 \times \\ \times \delta(E_{\alpha_{i+1}} - E_{\alpha_i} - E_{\alpha_1}) \frac{\exp[-\beta E_{\alpha_{i+1}}]}{Z_{i+1}}, \quad (20.36)$$

$$K_i^{(\alpha)} = \sum_{\alpha_1, \alpha_i, \alpha_{i+1}} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \alpha_{i+1} | U(i+1, 1) | \alpha_i \alpha_1 \rangle|^2 \times \\ \times \delta(E_{\alpha_{i+1}} - E_{\alpha_i} - E_{\alpha_1}) \frac{\exp[-\beta(E_{\alpha_i} + E_{\alpha_1})]}{Z_i Z_1}. \quad (20.37)$$

Здесь Z_i — статистическая сумма группы размера i ; E_{α_i} — энергия группы, состоящей из i частиц в состоянии $|\alpha_i\rangle$; $\beta = (kT)^{-1}$; \hbar — постоянная Планка; δ — дельта-функция Дирака.

ЧАСТЬ III

АНСАМБЛИ ЧАСТИЦ И КООПЕРАТИВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Чем выше истина, тем с большей высоты мы должны взирать, чтобы постичь ее.

Антуан де Сент-Экзюпери

Любой физико-химический процесс рано или поздно завершается, и соответствующая материальная система приходит в равновесие. Казалось бы, в равновесном состоянии нет ничего, что не содержалось бы в кинетических уравнениях: достаточно в последних положить равными нулю производные по времени, и получатся уравнения, описывающие поведение равновесного состояния. Однако это не так. В системе, достигшей равновесия, появляются новые симметрии, что математически выражается в появлении дополнительных групповых свойств в кинетических уравнениях при процедуре замены временных производных на нули. Новые же групповые свойства, новые симметрии, — это новые закономерности (поэтому, к примеру, теория алгебраических уравнений является самостоятельной древнейшей областью математики, развивающейся более 2000 лет практически независимо от теории дифференциальных уравнений, родившейся всего 300 лет назад).

ГАЗОВАЯ ФАЗА

21.1. Статистическая термодинамика идеального газа

В конце XIX века частотная теория вероятностей была единственно признанной теорией вероятностей, в которой постулировалось, что любое вероятностное распределение, в принципе, должно быть эмпирически измеримо частотами исходов испытаний. По этой причине Дж. Гиббс ввел понятие ансамбля тождественных газовых систем, чтобы получать частоты исходов испытаний и распределения в частотном виде.

Рассмотрим равновесную систему, состоящую из N одинаковых частиц с массой m , заключенных в объеме V , между которыми имеет место парное взаимодействие, описываемое потенциалом $U(|\mathbf{x}|) = U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$, где \mathbf{r}_i — декартовы координаты i -й частицы. При этом гамильтонова функция для внешней энергии равна

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(\mathbf{q}), \quad (21.1)$$

где p_x, p_y, p_z — компоненты импульса i -й частицы и

$$U(\mathbf{q}) = \sum_{i < j} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (21.2)$$

— потенциальная энергия системы N молекул. В соответствии с частотной концепцией для суммы по состояниям, обусловленной $3N$ внешними степенями свободы, в классической статистической механике принимается величина [173, 301, 494]

$$\mathcal{Q}_e = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) / (kT)} dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}, \quad (21.3)$$

где обозначение $dq_1 \dots dq_{3N}$ эквивалентно $dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots dx_N dy_N dz_N$; h — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Множитель h^{3N} в знаменателе (21.3) появился из-за соотношения неопределенностей Гейзенберга, согласно которому частицу принципиально нельзя локализовать в

фазовом объеме $\Delta q \Delta p$ меньше h^3 . А множитель $N!$ появился вследствие того, что N классических неразличимых частиц могут быть размещены $N!$ способами по «ячейкам» $\Delta q \Delta p$ фазового объема. В руководствах [495, 496] вместо обозначения \mathbf{Q} используют \mathbf{Z} .

Внимательный читатель может заметить здесь какое-то противоречие: хотя рассматриваемые частицы массой m и одинаковы, но в классической механике они вполне различимы. Так оно и есть — в классической статистике одинаковые частицы всегда рассматриваются как различимые, но только не при подсчете числа состояний. Теперь это называют «правильным больцмановским подсчетом», ибо в противном случае возникает парадокс Гиббса [173]. «Правильный больцмановский подсчет» в классической статистике возникает из-за того, что атомы и молекулы являются все-таки квантовомеханическими объектами. А в квантовой механике N -частичная волновая функция, описывающая N однотипных частиц, либо симметрична, либо антисимметрична относительно перестановки любых из этих N частиц [179]. Перестановка же двух указанных частиц может «в худшем случае» изменить знак полной волновой функции, но не дает нового состояния системы. Поэтому классическую вероятность в формуле (21.3) необходимо разделить на $N!$ В наше время необходимость такой операции выявляется в результате высокотемпературного предельного перехода от квантовой статистики к классической, но в конце XIX века Дж. Гиббс был вынужден попросту постулировать целесообразность деления на $N!$

В интеграле (21.3) можно произвести интегрирование по импульсам. Действительно, согласно (13.17), (13.18),

$$\int e^{-\frac{1}{2mkT} \sum_{i=1}^N (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_1 \dots dp_{3N} = (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}N}. \quad (21.4)$$

Подставляя (21.4) в (21.3), получаем

$$\mathbf{Q}_e = \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right)^N \frac{1}{N!} \int_V \dots \int_V e^{-\frac{u(q)}{kT}} dq_1 \dots dq_{3N}, \quad (21.5)$$

где оставшийся интеграл вместе с факториалом называют *конфигурационным интегралом* \mathbf{Q}_u . Следовательно, (21.5) можно кратко записать следующим образом:

$$\mathbf{Q}_e = \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right)^N \mathbf{Q}_u. \quad (21.6)$$

Для идеального газа, т. е. для газа без межмолекулярных взаимодействий ($U(q) \equiv 0$), конфигурационный интеграл вычисляется элементарно:

$$Q_u = \frac{1}{N!} V^N, \quad (21.7)$$

что после подстановки в (21.6) дает

$$Q_e = \left(\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right)^N \frac{1}{N!}. \quad (21.8)$$

С точностью до аддитивного члена порядка $\ln N$ энтропию S определяют как [173]

$$S = k \ln Q_e. \quad (21.9)$$

Подставляя (21.8) в (21.9) и используя формулу Стирлинга [497] $\ln N! \cong N \ln N - \frac{3}{2}N$, для энтропии идеального газа получаем

$$S = kN \ln \left(\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} \right) + \frac{3}{2}kN. \quad (21.10)$$

Если вместо kT использовать среднюю энергию молекулы (13.20)

$$\langle u \rangle = \frac{3}{2}kT, \quad (21.11)$$

то (21.10) можно переписать следующим образом:

$$S = kN \ln \left(\frac{V}{N} \langle u \rangle^{3/2} \right) + \frac{3}{2}kN \left(1 + \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) \right). \quad (21.12)$$

Полученная теоретически формула (21.12) полностью совпадает с уравнением Сакура—Тетроде [173, 494], которое описывает экспериментально измеренную энтропию идеального газа при достаточно высоких температурах. Таким образом, подтверждение в эксперименте справедливости формулы (21.12) задним числом оправдывает правильность выбора функции (21.3) в качестве суммы состояний классического газа. В частности, постулат Дж. Гиббса о необходимости включения $N!$ в знаменатель правой части (21.8) теперь следует рассматривать не как постулат, а как корректировку теории в соответствии с данными эксперимента.

Коль скоро мы получили из (21.3) правильное выражение (21.10) для энтропии идеального газа, то можно найти и другие термодинамические функции [495]:

$$F = -NkT \ln \left(\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} \right), \quad (21.13)$$

$$U = \frac{3}{2}NkT, \quad (21.14)$$

т. е.

$$F = U - TS$$

в полном соответствии с диаграммой (17.14). А остальные термодинамические функции вычисляются из (21.10), (21.13) и (21.14) с помощью термодинамических соотношений Максвелла:

$$\begin{aligned} P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \\ S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \\ G &= F + PV, \\ U &= F + TS. \end{aligned} \quad (21.15)$$

Например, если подставить (21.13) в первую формулу (21.15), то получим давление

$$P = RT \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} \right) \right) = \frac{RT}{V}, \quad (21.16)$$

как это и должно быть для 1 моля идеального газа. Здесь $R = kN$ — газовая постоянная.

Для учета вклада в сумму состояний внутренних степеней свободы следует сумму по состояниям (21.5) домножить на сумму состояний Q_i , определяемую внутренними степенями свободы N молекул:

$$Q_i = Q_i^N, \quad (21.17)$$

где Q_i — внутренняя сумма состояний отдельной молекулы. В результате полная сумма состояний системы, состоящей из N одинаковых молекул, оказывается равной

$$Q = Q_e Q_i = \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right)^N Q_u Q_i^N. \quad (21.18)$$

В силу соотношений (21.7) и (21.8) для идеального газа из (21.18) следует [496]

$$Q = \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right)^N \frac{V^N}{N!} Q_i^N = \frac{1}{N!} Q^N, \quad (2.19)$$

где $Q = Q_t Q_i$ — сумма состояний для отдельной молекулы; Q_t — трансляционная сумма состояний единичной молекулы идеального газа [454]

$$Q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{RT}{P}. \quad (21.20)$$

Если идеальный газ состоит из многоатомных молекул, а структура последних полностью известна, то по хорошо разработанным алгоритмам [494, 496] можно вычислить составляющую Q_i в полной статистической сумме (21.17).

Во многих наиболее важных случаях вращательная и колебательная энергии молекулы не зависят друг от друга. Тогда энергия ε_i внутренних степеней свободы оказывается равной сумме вращательной ε_r и колебательной ε_v энергий. При этом, к примеру, для двухатомной молекулы внутренняя сумма состояний распадается на два сомножителя, один из которых (Q_{rot}) учитывает только вращательные, а второй (Q_{vibr}) — только колебательные степени свободы:

$$Q_i = Q_{\text{vibr}} Q_{\text{rot}}, \quad (21.21)$$

где

$$Q_{\text{vibr}} = \sum_v g_v e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}}; \quad (21.22)$$

$$Q_{\text{rot}} = \sum_r g_r e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}}. \quad (21.23)$$

Здесь g — статистический вес данного уровня энергии.

Вращательные уровни энергии двухатомной молекулы имеют следующие значения [498]:

$$\varepsilon_r = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J} = l(l+1)Bhc, \quad (21.24)$$

где l — вращательное квантовое число; J — момент инерции двухатомной молекулы; c — скорость света; $B = \hbar/(4\pi Jc)$. Каждому собственному значению l соответствует $2l+1$ собственных состояний, т. е. $g_l = 2l + 1$. В результате из (21.23) и (21.24) вытекает

$$Q_{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1) \frac{Bhc}{kT}} = 2e^{\frac{x}{4}} \sum_{l=0}^{\infty} \left(l + \frac{1}{2}\right) e^{-(l+\frac{1}{2})^2 x}, \quad (21.25)$$

где влияние ядерного спина не учитывается и введено обозначение $x = Bhc/(kT)$. Обычно вращательные уровни (исключая самые легкие молекулы H_2 или D_2) расположены достаточно плотно, а потому при $x < 1$ сумму в правой части (21.25) можно хорошо аппроксимировать интегралом

$$Q_{\text{rot}} = 2e^{\frac{x}{4}} \int_0^{\infty} \left(l + \frac{1}{2}\right) e^{-x(l+\frac{1}{2})^2} dl = \frac{1}{x} e^{\frac{x}{4}}. \quad (21.26)$$

Отсюда для всех температур, кроме самых низких, с достаточной точностью получаем

$$Q_{\text{rot}} \cong \frac{1}{x} = \frac{kT}{Bhc} = \frac{2JkT}{\hbar^2}. \quad (21.27)$$

Атомное ядро, характеризующееся спиновым квантовым числом s , может обладать $2s + 1$ ориентациями, почти не различающимися по энергии. Поэтому поправка на статистический вес (вырождение), обусловленная указанными ориентациями ядер в двухатомной молекуле, приводит к появлению множителя [496] $\alpha_1 \alpha_2 = (2s_1 + 1)(2s_2 + 1)$ в правой части (21.27):

$$Q_{\text{rot}} = \frac{2JkT}{\hbar^2} (2s_1 + 1)(2s_2 + 1), \quad (21.28)$$

где s_n — спин n -го ядра. В случае гомоядерной двухатомной молекулы $s_1 = s_2 = s$, но в формуле (21.28) в знаменателе появится дополнительный множитель $\sigma = 2$ [497]:

$$Q_{\text{rot}} = \frac{2JkT}{\hbar^2 \sigma} (2s + 1)^2 = \frac{JkT}{\hbar^2} (2s + 1)^2, \quad (21.29)$$

где σ — число симметрии молекулы.

Если двухатомную молекулу моделировать как систему жесткий ротатор-гармонический осциллятор, то колебательную сумму состояний Q_{vibr} можно вычислить независимо от других степеней свободы. Колебательная энергия линейного гармонического осциллятора равна [498]

$$\varepsilon_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) = hc\nu \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (21.30)$$

где ω — круговая частота колебаний; ν — частота колебаний в см^{-1} , v — квантовое число, принимающее значения $0, 1, 2, \dots$

Наименьшее значение энергии (21.30) равно $\varepsilon_0 = (1/2)\hbar\omega$, а при вычислении суммы состояний энергию отсчитывают от низшего уровня, принимаемого за нуль. Поэтому в правую часть формулы (21.22) следует подставить $\varepsilon_v = v\hbar\omega = vhc\nu$.

В результате имеем

$$Q_{\text{vibr}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-vhc\nu/(kT)} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-vx}, \quad (21.31)$$

где $x = hc\nu/(kT)$. Последняя сумма в (21.31) является убывающей геометрической прогрессией, которая элементарно суммируется:

$$Q_{\text{vibr}} = (1 - e^{-x})^{-1} = \left(1 - e^{-\frac{hc\nu}{kT}} \right)^{-1}. \quad (21.32)$$

Пусть возбужденные электронные уровни молекулы лежат достаточно высоко. Тогда электронная статистическая сумма $Q_{\text{el}} = \rho_0$, где ρ_0 — вес основного электронного уровня. К примеру, $\rho_0 = 1$ для молекул в основном состоянии $^1\Sigma$.

Таким образом, для полной статистической суммы двухатомной молекулы из (21.20), (21.28), (21.29), (21.32) находим

$$Q = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{RT}{P} \left(\frac{2JkT}{\sigma\hbar^2} \right) \alpha_1 \alpha_2 \rho_0 \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\nu}{kT}}}. \quad (21.33)$$

Отсюда по формулам (21.9), (21.15), (21.18) можно получить все термодинамические функции газа, состоящего из двухатомных молекул. Так,

$$\begin{aligned}
S &= R \left[\ln Q + T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \right] = \\
&= \frac{7}{2}R + R \ln \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2} \cdot 2JkT}{h^3 N_0 \sigma \hbar^2} \alpha_1 \alpha_2 \rho_0 \right) + \\
&+ \frac{R\hbar\omega/(kT)}{\exp(\hbar\omega/(kT)) - 1} - R \ln(1 - \exp(\hbar\omega/(kT))), \quad (21.34)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F &= -RT \ln Q = U_0 - RT - RT \ln \left(\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N_0} \right) - \\
&- RT \ln \left(\rho_0 \alpha_1 \alpha_2 \frac{2JkT}{\sigma \hbar^2} \right) + RT \ln(1 - e^{-\hbar\omega/(kT)}), \quad (21.35)
\end{aligned}$$

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}R + C_{\text{rot}} + C_{\text{vibr}} + C_{\text{el}}, \quad (21.36)$$

где вращательная C_{rot} , колебательная C_{vibr} и электронная C_{el} составляющие теплоемкости равны:

$$C_{\text{rot}} = R,$$

$$C_{\text{vibr}} = R \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{\hbar\omega/(kT)} \left(e^{\hbar\omega/(kT)} - 1 \right)^{-2},$$

$$C_{\text{el}} = 0.$$

Для не очень жестких молекул и не очень низких температур, когда $\hbar\omega < kT$, формулы (21.34) — (21.36) упрощаются:

$$S \cong \frac{9}{2}R + R \ln \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2} \cdot 2J(kT)^2}{N_0 \sigma h^3 \hbar^3 \omega} \alpha_1 \alpha_2 \rho_0 \right), \quad (21.37)$$

$$F \cong U_0 - RT - RT \ln \left(\frac{V(2\pi mkT)^{3/2} \cdot 2J(kT)^2}{N_0 \sigma h \hbar^3 \omega} \alpha_1 \alpha_2 \rho_0 \right), \quad (21.38)$$

$$C_V \cong \frac{3}{2}R + R \left(2 + \frac{\hbar\omega}{kT} \right). \quad (21.39)$$

В связи с последним результатом интересно отметить, что еще в 1738 г. Даниил Бернулли издал книгу «Гидродинамика», которую он начал писать в Петербургской Академии науке в 1728 г. [499] и в которой предложил в качестве модели атомов бильярдные шары, а теплоту считал результатом хаотического движения таких атомов. Так что если не принимать во внимание древних греков, У. Гильберта (1590 г.), Р. Бойля (1660 г.) и Р. Гука (1665 г.), Д. Бернулли был первым, кто предложил механическую теорию теплоты. Но эта механическая теория объясняет лишь слагаемое $(3/2)R$ в формуле (21.39), т. е. меньше половины всей правой части (21.39). О природе же оставшегося слагаемого $R(2 + \hbar\omega/(kT))$ фактически впервые стал говорить М. Ломоносов в книге «Размышления о причине теплоты и холода», опубликованной в 1748 г. той же Петербургской Академией наук. Действительно, Михайло Ломоносов считал теплоту следствием «коловращательных» движений молекул, т. е. следствием возбуждения их внутренних степеней свободы.

Вычисления статистических сумм и термодинамических функций для многоатомных молекул несколько усложняются, но не превышают разумного уровня сложности, если представить себе модель квазитвердой молекулы, которая позволяет разделить вращательные, колебательные и электронные степени свободы. Кроме того, при рассмотрении колебательной статистической суммы ограничимся моделью гармонических колебаний.

В общем случае молекулы типа асимметричного волчка для уровней энергии последнего получено выражение

$$\varepsilon_\tau = \frac{1}{2}\hbar^2 \left[l(l+1) \frac{b+c}{2} + \left(a - \frac{b+c}{2} \right) w_\tau \right], \quad (21.40)$$

где l — вращательное квантовое число;

$$a = \frac{1}{J_A}; \quad b = \frac{1}{J_B} l \quad c = \frac{1}{J_C}, \quad (21.41)$$

J_A, J_B, J_C — главные центральные моменты инерции молекулы, расположенные в порядке возрастания; w_τ — некоторая функция от J_A, J_B, J_C и l , причем каждому значению l соответствуют $2l+1$ значений w_τ , отмеченных квантовым числом τ . Значения w_τ отыскиваются в результате решения соответствующего векового уравнения [496].

Если молекула более симметрична и имеет всего два различающихся момента инерции ($J_A = J_z$, и $J_B = J_y = J_x$), то уровни энергии удастся выразить в явном виде:

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2}\hbar^2 \left[\frac{l(l+1)}{J_B} + K^2 \left(\frac{1}{J_A} - \frac{1}{J_B} \right) \right], \quad (21.42)$$

где квантовое число K принимает целые значения между $+l$ и $-l$.

Вращательную статистическую сумму следует вычислять по формуле (21.23), где $g_r = 2l + 1$ — статистический вес l -го уровня. Но для не очень низких температур последовательность корней w_r можно аппроксимировать величиной τ^2 , где τ пробегает целые значения от $-l$ до $+l$. Кроме того, в (21.40) заменим полусумму $\frac{1}{2}(b+c)$ близким к нему значением \sqrt{bc} . Тогда формула (21.23) приобретет следующий вид:

$$Q_{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\tau=-l}^{+l} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2kT} [l(l+1)\sqrt{bc} + (a-\sqrt{bc})\tau^2]}. \quad (21.43)$$

Суммирование в правой части можно с хорошей точностью аппроксимировать интегрированием:

$$Q_{\text{rot}} = 2 \int_0^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2kT} l(l+1)\sqrt{bc}} dl \int_0^l e^{-\frac{\hbar^2}{2kT} (a-\sqrt{bc})\tau^2} d\tau. \quad (21.44)$$

После выполнения интегрирования имеем

$$Q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_A \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_B \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_C \right)^{1/2}, \quad (21.45)$$

где σ — число симметрии молекулы.

Если температура газа не очень высокая, то становятся заметными отклонения от формулы (21.45). Уточнение последней по методу Касселя приводит к более точному результату [496]:

$$Q_{\text{rot}} = e^{\frac{\alpha_0 \sqrt{bc}}{4}} \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_A \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_B \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_C \right)^{1/2}, \quad (21.46)$$

где $\alpha_0 = \frac{\hbar^2}{2kT}$. При высоких температурах множитель $\exp\left(\frac{1}{4}\alpha_0\sqrt{bc}\right)$ стремится к единице, и формула (21.46) переходит в формулу

(21.45). Вообще этот множитель аналогичен множителю $\exp(x/4)$ из правой части (21.26).

Колебательная энергия молекулы в гармоническом приближении равна

$$\varepsilon_v = \sum_i h\nu_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right). \quad (21.47)$$

Но если отсчитывать энергию от низшего колебательного состояния $v_1 = 0, v_2 = 0, v_3 = 0, \dots$, то вместо (21.47) следует принять:

$$\varepsilon_v = \sum_i h\nu_i v_i. \quad (21.48)$$

Подставляя (21.48) в (21.22) и производя суммирование сначала по квантовому числу v_1 , затем по v_2 и т. д., приходим к выражению

$$Q_{\text{vibr}} = \sum_{v_1, v_2, \dots, v_n} \exp \left(-\frac{h\nu_1 v_1 + h\nu_2 v_2 + \dots + h\nu_n v_n}{kT} \right) = \prod_{i=1}^n Q_j, \quad (21.49)$$

где

$$Q_j = \sum_{v_j} e^{-\frac{h\nu_j v_j}{kT}} = \left(1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}} \right)^{-1}. \quad (21.50)$$

Если некоторые из нормальных частот оказываются одинаковыми, то из (21.49), (21.50) получаем

$$Q_{\text{vibr}} = \prod_{j=1}^m \left(1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}} \right)^{-d_j}, \quad (21.51)$$

d_j — степень вырождения частоты ν_j .

Окончательно в модели жесткой молекулы из (21.20), (21.45) и (21.51) вытекает следующая полная статистическая сумма:

$$Q = Q_n Q_{\text{el}} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_A \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_B \right)^{1/2} \times \\ \times \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_C \right)^{1/2} \prod_{j=1}^n \left(1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}} \right)^{-1}, \quad (21.52)$$

где Q_n — ядерная статистическая сумма и Q_{el} — электронная статистическая сумма, равная весу ρ_0 основного электронного уровня, если возбужденными уровнями можно пренебречь.

Из полной статистической суммы (21.52) по известным формулам [500] можно вычислить все термодинамические функции одного моля N_0 идеального газа:

$$\begin{aligned}
 F &= U_0 - RT - RT \ln \frac{Q}{N_0}, \\
 G &= U_0 - RT \ln \frac{Q}{N_0}, \\
 U &= U_0 + RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V, \\
 H &= H_0 + RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P, \\
 S &= R \ln \frac{Q}{N_0} + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P, \\
 C_V &= RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V + 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V, \\
 C_P &= RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_P + 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P, \quad (21.53)
 \end{aligned}$$

где N_0 — число Авогадро. В реальных расчетах формула (21.52) часто оказывается недостаточной — иногда из-за ангармоничности колебаний, иногда из-за превращения некоторых колебаний в свободные вращения фрагментов молекулы. Но все эти отклонения можно корректно учесть [494, 496, 500].

21.2. Пример численного расчета термодинамических функций

В качестве объектов возьмем молекулы, актуальные с методической, теоретической и практической точек зрения. А именно — рассмотрим хлорметаны, (хлор)метильные радикалы и этильный радикал. С методической точки зрения эти молекулы достаточно сложны, чтобы на них можно было апробировать последние достижения вычислительной квантовой химии, но и не настолько сложны, чтобы стал невозможным расчет *ab initio*. С теоретической точки зрения термохимия этильного и метильного радикалов в последнее десятилетие приобрела первостепенное значение, поскольку эн-

тальпии образования $\Delta_f H_{298}^0$ (CH_3) и $\Delta_f H_{298}^0$ (C_2H_5) являются реперными точками для всей термохимической сети свободных радикалов [501, 502]. Между тем вся прежняя сеть рухнула недавно из-за ревизии данных для $\Delta_f H_{298}^0$ (C_2H_5). Наконец, с практических позиций, термодинамические и кинетические параметры хлорметанов и хлорметильных радикалов необходимы для построения математических моделей смогообразования, исчерпания озонового слоя Земли, образования сверхтоксичных диоксинов при сжигании мусора, т. е. процессов, существенно важных для самой жизни человечества.

Всякое теоретическое рассмотрение начинается с получения необходимой информации об изучаемых молекулах, а именно, об их полной электронной энергии, межатомных равновесных расстояниях, валентных углах и колебательных частотах. Вычисления *ab initio* волновых функций хлорметанов $\text{CH}_{4-x}\text{Cl}_x$ и хлорметильных радикалов $\text{CH}_{3-x}\text{Cl}_x^\bullet$ ($x = 1, 2, 3$) с учетом электронных корреляций были выполнены [503] по программе GAUSSIAN-94 [504] сначала в базе QCISD(T)/6-311+G** [505], а затем в базе V3LYP/6-311+G** [506]. Обычный хартри-фоковский подход (HF/3-21G, HF/6-31G(d) и т. п.) приводит к систематическому завышению вычисляемых частот нормальных колебаний на 10–15% [507] вследствие полного пренебрежения электронными корреляциями. Поэтому в [503] был использован метод QCISD/6-31G(d) [508], в котором систематическое завышение нормальных частот не превышает 3–4%, а затем метод V3LYP/6-31G(d), где такое завышение не больше 0,5% [509].

Имеется еще одна причина отхода от простого хартри-фоковского метода. Разработка теории GAUSSIAN-2 (G2) [510] впервые позволила чисто теоретически вычислять энтальпию образования ($\Delta_f H$) многоатомной молекулы с точностью (± 10 кДж/моль), не уступающей точности современных экспериментальных измерений. Но успехи теории G2 оказались гораздо скромнее при рассмотрении свободных радикалов и вообще систем с незамкнутыми электронными оболочками. При этом трудности G2-теории возрастают при переходе от спин-ограниченных волновых функций (определяемых как собственные функции оператора квадрата спина S^2) к спин-неограниченным, содержащим примесь состояний более высокой мультиплетности. Проявлением такой примеси является то, что среднее значение $\langle S^2 \rangle$ более не является средним для чистого спи-

нового состояния, т. е. превышает 0,75 для дублетов, 2,0 — для триплетов и т. д. В работе [511] было показано, что к наиболее надежным термохимическим данным для свободных радикалов приводит оптимизация геометрии в базисе QCISD/6-31G(d) либо V3LYP. При этом особенно хорошие термохимические значения получают методом V3LYP/6-31G(d), если $\langle S^2 \rangle$ не превышает единицы, т. е. для радикалов с небольшой примесью спина высокой мультиплетности.

Вычисленные в [513] полные энергии для основного синглетного состояния молекул $\text{CH}_{4-x}\text{Cl}_x$ и основного дублетного состояния радикалов $\text{CH}_{3-x}\text{Cl}_x^\bullet$ представлены в табл. 11. Там же для сравнения приведены значения полной энергии, вычисленные ранее другими авторами [512–514]. Из данных табл. 11 следует, что учет электронных корреляций методом V3LYP позволяет заметно увеличить точность вычисления полной энергии рассматриваемых многоатомных молекул и радикалов. По этой причине и другие молекулярные параметры (межъядерные расстояния, валентные углы, главные моменты инерции, частоты нормальных колебаний) указанных хлорпроизводных были вычислены по волновым функциям, найденным

Таблица 11. Полная электронная энергия (E_e , Хартри), энергия нулевых колебаний (ZPE) и математическое ожидание квадрата спина ($\langle S^2 \rangle$), вычисленные для основных состояний ряда 1-углеродных молекул

Молекула, радикал	MP4SDTQ/6-31++G**	QCISD(T)/6-311+G**		V3LYP/6-311+G**	
	E_e , [472]	E_e	$\langle S^2 \rangle$	E_e	ZPE, кДж/моль ^a
CH ₄	-40,181 ^b	-40,39103		-40,53393	117,02
CH ₃ Cl		-499,41789		-500,15173	98,93
CH ₂ Cl ₂		-958,44494		-959,76812	77,00
CHCl ₃		-1417,46932		-1419,37967	52,00
CCl ₄		-1876,48780		-1878,98310	24,33
CH ₃ [•]	-39,547 ^b	-39,71995	0,75	-39,85517	77,87
CH ₂ Cl [•]	-498,7525	-498,75450	0,75	-499,48178	59,45
CHCl ₂ [•]	-957,3581	-957,78753	0,75	-959,10461	41,03
CCl ₃ [•]	-1416,2482	-1416,81698	0,75	-1418,72171	18,51

^a Экспериментальное значение ZPE = 116,0 кДж/моль для CH₄ и ZPE = 77,04 кДж/моль для CH₃.

^b В базисе 13STO, по данным [513].

^c Спин-ограниченное приближение LCAO-SCF для незамкнутых оболочек, по данным [514].

методом UB3LYP. Существенно, что полученные таким образом частоты нормальных колебаний [515, 516] не требуют домножения на подгоночный множитель (scaled factor), как это делалось в работах [512–514], в которых внутримолекулярные электронные корреляции не учитывались.

Из табл. 11 следует, что за 30 лет квантово-химически рассчитанную полную энергию метана и метильного радикала удалось понизить почти на 1% (т.е. на 8–9 эВ или 800–900 кДж/моль). Это — существенный сдвиг, причем наиболее значимым оказался учет электронных корреляций в рамках метода B3LYP. Интересно, чего удастся достигнуть в следующие 30 лет? Например, окажется ли продуктивным учет релятивистских эффектов? Ведь электронные корреляции заметно сказываются на свойствах неспаренного электрона свободных радикалов, а релятивистские эффекты существенны только для электронов внутренних оболочек.

В табл. 12 приведены результаты квантово-химического вычисления молекулярных параметров свободного этильного радикала. Следует заметить, что наиболее низкие частоты (2-й столбец табл. 12) не поддаются экспериментальному наблюдению. Поэтому теоретический расчет — единственный источник информации об этих частотах. Сравнение данных для ν_{15} в 3-м, 4-м и 5-м столбцах показывает, что пренебрежение электронными корреляциями более чем в полтора раза завышает частоту ν_{15} . Между тем эта частота дает наибольший вклад в колебательную статистическую сумму (21.51). Поэтому при вычислении термодинамических функций этильного радикала мы использовали молекулярные параметры C_2H_5 из последнего столбца табл. 12. При этом самая низкая частота ν_{15} настолько мала, что уже при комнатной температуре должна рассматриваться как заторможенное вращение, а при $T \geq 700$ К — как свободное вращение метильной группы CH_3 относительно фрагмента CH_2 . Это означает, что соответствующая экспонента в (21.49) должна быть изъята и заменена на статистическую сумму внутримолекулярного вращения [494]

$$Q_{\text{rot}} = \frac{(8\pi^3 I_{\text{rot}} kT)^{1/2}}{\sigma_i h} = \frac{2,795}{\sigma_i} \left(10^{38} \frac{I_{\text{rot}}}{\text{г} \cdot \text{см}^2} \cdot \frac{T}{\text{К}} \right)^{1/2}, \quad (21.54)$$

где I_{rot} — момент инерции внутреннего вращения.

Для того чтобы приступить к вычислению термодинамических функций рассматриваемых молекул и радикалов, осталось найти

Таблица 12. Равновесные молекулярные параметры радикала Et*

Молекулярный параметр ^а	[517] ^б и [518] ^в	[519] ^г	[520] ^д	[521] ^е
$r(\text{C}-\text{C}^\bullet)$	1,487	1,498	1,499	1,4881
$r(\text{H}-\text{C}^\bullet)$	1,077 (2)	1,075 (2)	1,086 (2)	1,0831 (2)
$r(\text{H}-\text{C})$	1,094	1,091	1,103	1,1023
$r(\text{H}-\text{C})$	1,088 (2)	1,086 (2)	1,096 (2)	1,0942 (2)
$\angle(\text{H}-\text{C}^\bullet-\text{C})$	120,5 (2)	120,4	120,5 (2)	120,965 (2)
$\angle(\text{C}^\bullet-\text{C}-\text{H})$	111,8	111,7	111,6	111,760
$\angle(\text{C}^\bullet-\text{C}-\text{H})$	111,4 (2)	111,3 (2)	111,3 (2)	111,830 (2)
$\angle(\text{H}-\text{C}^\bullet-\text{H})$	117,3 (2)	117,3	117,6 (2)	119,221
$\angle(\text{HC}^\bullet-\text{CH})$	—	$\pm 81,9$	—	$\pm 93,90$
$\angle(\text{HC}^\bullet-\text{CH})$	—	$\pm 37,9$	—	± 89
$\nu_1(A'')$	3112	3071	3272,1	3239,0
$\nu_2(A')$	3033	2983	3168,9	3138,6
$\nu_3(A'')$	2987	2937	3119,6	3078,9
$\nu_4(A')$	2920	2906	3075,5	3035,5
$\nu_5(A')$	2842	2845	2996,5	2946,9
$\nu_6(A'')$	1440	1471	1507,6	1480,2
$\nu_7(A')$	1440	1467	1505,2	1481,2
$\nu_8(A')$	—	1448	1491,6	1463,6
$\nu_9(A')$	1366	1397	1421,9	1398,2
$\nu_{10}(A'')$	1175	1178	1207,8	1190,0
$\nu_{11}(A')$	1138	1002	1076,0	1060,5
$\nu_{12}(A')$	—	975	995,2	978,1
$\nu_{13}(A'')$	—	784	815,7	812,1
$\nu_{14}(A')$	540	413	473,0	489,5
$\nu_{15}(A'')$	—	149	121,7	95,9
I_a	—	0,8005	0,817	0,8091
I_b	—	3,7134	3,736	3,6935
I_c	—	3,9931	4,019	3,9852
I_{rot}	0,186	0,1846	0,186	0,185

^а Межатомные расстояния (r , Å), углы (град.), нормальные частоты (ν , см^{-1}), моменты инерции (I , $10^{-39}\text{г} \cdot \text{см}^2$).

^б Геометрия оптимизирована в базисе MP2/6-31G(d, p) [507].

^в Измеренные частоты.

^г Рассчитано в базисе UHF/3-31G*.

^д Геометрия оптимизирована в базисе QCISD/6-311G**, а частоты получены из частот QCISD/6-311G** + [MP2/6-311+G(2df, p) - MP2/6-311G **].

^е Рассчитано в базисе UB3LYP/6-311 ++G**.

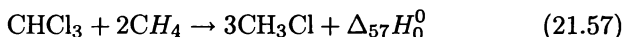
их энтальпии образования $\Delta_f H_0^0$. Исходными величинами для этого служат экспериментальные данные об энтальпиях образования $\Delta_f H_0^0$ молекулы CH_4 ($-66,8 \pm 0,2$ кДж/моль [500, 522]) и радикалов CH_3^\bullet ($+149,5 \pm 0,3$ кДж/моль [500, 522]), CCl_3^\bullet ($+71,2 \pm 2,0$ кДж/моль [523]). Затем расчетом ab initio отыскивают изменение энтальпии $\Delta_r H_0^0$ в соответствующей изодесмической реакции, например,



Согласно расчету [503], $\Delta_{55} H_0^0 = 43,67$ кДж/моль, откуда

$$\begin{aligned} \Delta_f H_0^0(\text{CHCl}_3) &= \Delta_{55} H_0^0 - \Delta_f H_0^0(\text{CH}_3) + \Delta_f H_0^0(\text{CH}_4) + \\ &+ \Delta_f H_0^0(\text{CCl}_3) = -(101,4 \pm 2,5) \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (21.56)$$

Далее, для изодесмической реакции

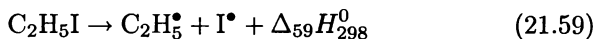


расчет ab initio [503] дал значение $\Delta_{57} H_0^0 = 4,5$ кДж/моль. С помощью полученного значения (21.56) получаем

$$\begin{aligned} \Delta_f H_0^0(\text{CH}_3\text{Cl}) &= \frac{1}{3} [\Delta_{57} H_0^0 + \Delta_f H_0^0(\text{CHCl}_3) + 2\Delta_f H_0^0(\text{CH}_4)] = \\ &= -(76,8 \pm 0,9) \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (21.58)$$

Подобным образом были найдены [503] энтальпии $\Delta_f H_0^0$ для всех остальных хлорметанов и их радикалов.

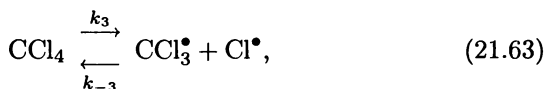
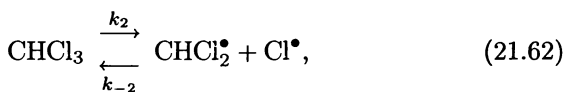
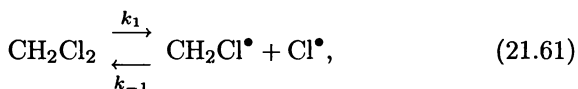
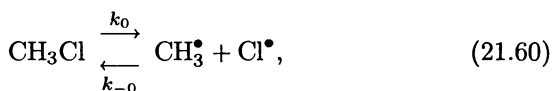
Что же касается энтальпии образования этильного радикала $\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_5) = 124 \pm 3$ кДж/моль, то она была найдена по экспериментально измеренному в работе [521] изменению энтальпии в реакции



и литературным данным для $\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})$ [524, 525] и $\Delta_f H_{298}^0(\text{I})$ [500]. Полученное значение хорошо согласуется с результатом $\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_5) = 121 \pm 2$ кДж/моль, вытекающим из экспериментов по разрыву связи $\text{C}_2\text{H}_5\text{—H}$ [526] и еще лучше — с результатом ab initio расчета [527], приведшего к значению $\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_5) = 125,2$ кДж/моль.

Теперь все необходимые молекулярные параметры и термодинамические данные для рассматриваемых молекул известны, и можно переходить к вычислению термодинамических функций. Расчеты проводились по формулам (21.52)–(21.54) в диапазоне температур от 0 до 1500 К. Результаты для тетрахлорида углерода и этильного радикала представлены в табл. 13 и 14. Для тетрахлорида углерода они хорошо согласуются с данными из [528]; что же касается этильного радикала (табл. 14), то для него только наши термодинамические функции и можно использовать, поскольку все прежние таблицы основываются или на катастрофически устаревшем значении $\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_5) = 107 \pm 6$ кДж/моль [500], либо на существенно устаревшем значении $\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_5) = 118,7$ кДж/моль [519].

Осталось проиллюстрировать применение термодинамических функций для химических расчетов. К примеру, рассмотрим термические газофазные реакции



(напомним, что согласно [94] «термическими» называются реакции, все реагирующие компоненты которых имеют максвелл-больцмановское распределение по энергии (13.22)).

Константы скорости k_i и константы равновесия $K_{c,i}$ реакций (21.60)–(21.63) связаны соотношениями

$$k_i = k_{-i} K_{c,i}, \quad (21.64)$$

$$K_{c,i} = \frac{[\text{R}_i^\bullet][\text{Cl}^\bullet]}{[\text{R}_i\text{Cl}]} = e^{\Delta\Phi_{c,i}(T)/R} e^{-\Delta_i H_0^0/(RT)} = A_i(T) e^{-\Delta_i E_0^0/(RT)}. \quad (21.65)$$

Таблица 13. Термодинамические функции идеального газа CCl_4

T, K	C_P^0	S^0	$(H_0^0 - G^0)/T$	$H^0 - H_0^0$	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	$-\lg K_f$
	Дж/(К·моль)			кДж/моль			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	-98,18	-98,18	$-\infty$
100	47,19	238,82	201,89	3,68	-100,36	-86,37	-45,08
200	70,55	279,34	230,99	9,67	-100,82	-72,05	-18,81
298,15	84,24	310,28	252,17	17,33	-100,276	-58,07	-10,16
300	84,41	310,83	252,55	17,50	-100,274	-57,78	-10,06
400	92,49	336,33	270,38	26,38	-99,35	-43,75	-5,712
500	97,26	357,51	285,75	35,88	-98,35	-29,98	-3,130
600	100,19	375,51	299,27	45,76	-97,30	-16,41	-1,428
700	102,12	391,13	311,29	55,89	-96,34	-3,01	-0,2214
800	103,46	404,86	322,13	66,15	-95,38	10,26	0,6691
900	104,38	417,09	332,01	76,53	-94,50	23,40	1,357
1000	105,09	428,10	341,10	87,04	-93,62	36,47	1,903
1100	105,59	438,15	349,47	97,55	-92,78	49,40	2,345
1200	105,97	447,36	357,26	108,15	-91,98	62,30	2,710
1300	106,30	455,86	364,50	118,78	-91,19	75,11	3,017
1400	106,55	463,73	371,33	129,41	-90,48	87,92	3,277
1500	106,76	471,10	377,73	140,05	-89,77	100,61	3,501

Таблица 14. Термодинамические функции идеального газа Et^*

T, K	C_P^0	S^0	$(G^0 - H_0^0)/T$	$H^0 - H_0^0$	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	$\lg K_f$
	Дж/(К·моль)			кДж/моль			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	133,0	133,0	0,00
100	42,75	205,15	166,59	3,85	128,8	134,0	69,91
200	53,76	235,28	192,16	8,62	126,6	140,5	36,65
298,15	68,45	257,01	207,98	14,61	124,30	148,6	25,99
300	68,75	257,38	208,27	14,74	124,26	148,7	25,86
400	82,35	276,62	220,81	22,32	122,5	158,1	20,62
500	93,66	293,73	231,47	31,15	121,3	168,4	17,57
600	103,16	309,21	240,88	40,99	120,7	179,3	15,59
700	111,16	323,26	249,37	51,71	120,5	190,9	14,22
800	117,90	338,54	259,58	63,18	120,7	200,9	13,10
900	123,47	352,74	269,13	75,24	121,3	210,8	12,22
1000	128,16	366,01	278,17	87,84	122,1	220,7	11,51
1100	132,01	378,40	286,71	100,86	123,2	230,5	10,93
1200	135,28	390,04	294,83	114,22	124,3	240,2	10,45
1300	138,00	400,97	302,62	127,91	125,6	249,8	10,02
1400	140,30	411,31	309,99	141,81	127,0	259,3	9,664
1500	142,23	421,02	317,07	155,96	128,4	268,7	9,347

В (21.65) R — газовая постоянная; $\Delta_i H_0^0$ — изменение в ходе реакции (21.6i) (где $i = 0, 1, 2, 3$) энтальпии при температуре 0 К;

$\Delta\Phi_{c,i}(T)$ — изменение в ходе реакции (21.6i) приведенной энергии Гиббса при условии постоянства концентрации при температуре T , $\Delta_i E_0^0$ — энергия активации термической диссоциации (21.6i) при 0 К. Из формулы (21.65) следует явное выражение для энергии активации:

$$\Delta_i E_0^0 = \frac{RT_j}{\lg e} [\lg A_i(T_j) - \lg K_{c,i}(T_j)], \quad (21.66)$$

где e — основание натурального логарифма.

Из (21.66) видно, что при наличии вычисленного по формуле (21.65) значения предэкспонента при температуре T_j знание экспериментального значения константы равновесия $K_{c,i}(T_j)$ в единственной температурной точке T_j позволяет найти энергию активации $\Delta_i E_0^0$ процесса диссоциации (21.6i).

В выражении (21.65) значение $\Delta\Phi_{c,i}(T)$ отыскивали по формуле

$$\Delta\Phi_{c,i}(T) = \Delta\Phi_{P,i}^0(T) - R \ln(RT), \quad (21.67)$$

где

$$\Delta\Phi_{P,i}^0(T) = \Phi_P^0(R_i) + \Phi_P^0(\text{Cl}) - \Phi_P^0(R_i\text{Cl}) \quad (21.68)$$

и R_i — радикал, фигурирующий в реакциях (21.6i). Необходимые значения Φ_P^0 в правой части формулы (21.68) вычисляли по известному [494] соотношению

$$\Phi^0 = S^0 - (H^0 - H_0^0)/T. \quad (21.69)$$

Полученная для реакций (21.6i) конкретизация констант равновесия (21.65) представлена в табл. 15.

Таблица 15. Константы скорости $k_i = a_i \exp(-B_i/T)$ диссоциации (21.6i), вычисленные по константе равновесия $K_{c,i} = A_i \exp(-B_i/T)$ и константе скорости обратной реакции k_{-i} , полученной экстраполяцией по значению k_{-i} [529] для $R_i = \text{CCl}_3$ ($i = 3$)

i	R_i	$\lg(A_i/\text{молекул}/\text{см}^3)$	B_i, K	k_{-i} (300 K), $10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекул} \cdot \text{с}$	$\lg(a_i/c^{-1})$
0	CH_3	$25,43 \pm 0,04$	41574	10 ± 2	$15,4 \pm 0,1$
1	CH_2Cl	$26,57 \pm 0,01$	39629	7 ± 2	$16,4 \pm 0,1$
2	CHCl_2	$26,57 \pm 0,04$	37671	$6,5 \pm 1,0$	$16,4 \pm 0,1$
3	CCl_3	$26,80 \pm 0,07$	34806	6 ± 1	$16,6 \pm 0,2$

Интересно сверить найденные теоретически константы скорости k_{-i} с экспериментально измеренными.

Такие измерения были выполнены в [530, 531], где получено $k_0 = 10^{15,2} \exp(-41373 \text{ K}/T) \text{ c}^{-1}$ и $k_3 = 10^{16,2} \exp(-32462 \text{ K}/T) \text{ c}^{-1}$. Для k_0 экспериментальное и теоретическое (табл. 15) значения совпадают в пределах погрешностей. Для k_3 значение V_3 в табл. 15 заметно превышает экспериментальное значение $V_3 = 32462 \text{ K}$, но данным табл. 15 следует доверять больше, поскольку в ней значения V_3 получены из более точного термодимического расчета.

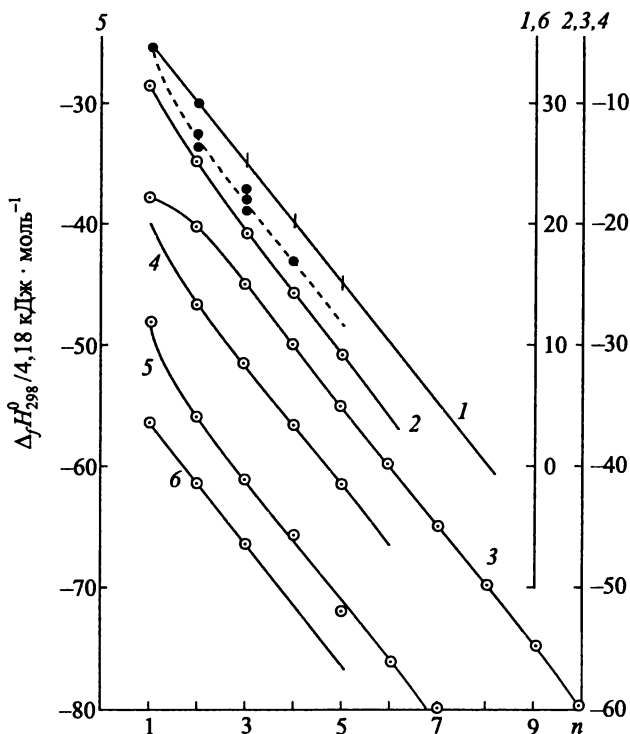


Рис. 31. Стандартные энтальпии образования газообразных алканов и их 1-замещенных.

1 — свободные радикалы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^\bullet$ (сплошная линия — рекомендация [521], штриховая линия — литературные данные [500, 532]); 2 — бромиды $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$ [524]; 3 — алканы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ [524]; 4 — хлориды $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$ [524]; 5 — спирты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ [524]; 6 — иодиды $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$ [524, 525].

Естественно, термодинамические таблицы для молекул $\text{C}_n\text{H}_x\text{Cl}_{4-x}$ и радикалов $\text{C}_n\text{H}_x\text{Cl}_{3-x}^\bullet$ можно использовать для вычисления констант равновесия не только процессов (21.60)–(21.63), но и сотен и тысяч других термических реакций. Но мы ограничились вышеприведенными примерами, а в заключение еще раз обратимся к табл. 14. Положенное в ее основу значение $\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_5) = 124,3$ кДж/моль [521] оказывается в гармонии с термохимическими данными для других 1-замещенных парафинов (рис. 31). Теперь значения $\Delta_f H_{298}^0$ для метильного и этильного радикалов оказываются на прямой линии, имеющей тот же угол наклона на графике $\Delta_f H - n$, что и все прочие 1-замещенные н.-парафины (см. рис. 31). Это позволяет прогнозировать значения $\Delta_f H$ для остальных парафиновых радикалов:

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_3\text{H}_7) = 104 \pm 3 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_4\text{H}_9) = 82 \pm 3 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_5\text{H}_{11}) = 61 \pm 3 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_6\text{H}_{13}) = 40 \pm 3 \text{ кДж/моль.}$$

ЖИДКАЯ ФАЗА

22.1. Статистическая термодинамика реального газа

В предыдущей главе, рассматривая идеальный газ начиная с формулы (21.7) и до конца главы, мы полагали межмолекулярное взаимодействие равным нулю ($U(\mathbf{q}) \equiv 0$). Но для описания процесса перехода газа в конденсированную фазу необходимо отказаться от этого упрощения. В таком случае конфигурационный интеграл в правой части (21.5) уже не выражается формулой (21.7), хотя по-прежнему остается функцией объема системы.

В «термодинамическом пределе» ($N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$ одновременно, но $V/N = \text{const} = v$) существует предел

$$\lim_{\substack{v \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty \\ V/N \rightarrow v}} \frac{\ln Q_u}{N} = -F(v, T), \quad (22.1)$$

где F называют *свободной энергией Гельмгольца* (см. (17.14)). Предел (22.1) существует только при определенных типах потенциала, а именно, функция $U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ должна достаточно быстро расти в нуле и достаточно быстро убывать на бесконечности [301]. Величину

$$P = -\frac{\partial F(v, T)}{\partial v} \quad (22.2)$$

называют давлением, а уравнение $P = P(v, T)$ — *уравнением состояния* вещества (ср. табл. 10). В случае идеального газа формула (22.2) совпадает с первой формулой (21.15).

Вместо конфигурационного интеграла в правой части (21.5) можно рассматривать так называемую *большую статистическую сумму* [495]:

$$\mathbf{Z}(z, T, V) = \sum_{M=0}^{\infty} \frac{z^M}{M! h^{3M}} \int_V \dots \int_V e^{-\frac{1}{kT} \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_M, \quad (22.3)$$

где z — параметр, называемый *активностью*. При тех же свойствах потенциала $U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$, которые обеспечивают в термодинамиче-

ском пределе существование функции (22.1), существует также предел

$$\lim_{\substack{v \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty \\ V/N \rightarrow v}} \frac{\ln \mathbf{Z}}{V} = -G(z, T), \quad (22.4)$$

G называют *свободной энергией Гиббса* (см. (17.14)).

Формулу (22.3) можно переписать следующим образом:

$$\mathbf{Z}(z, T, V) = \sum_{M=0}^{\infty} z^M \mathbf{Q}_M, \quad (22.5)$$

где \mathbf{Q}_M — статистическая сумма (21.3) для M частиц. Формально суммирование в (22.5) ведется до бесконечности, но на самом деле полное число частиц равно [495]

$$N = \sum_M M z^M \mathbf{Q}_M / \sum_M z^M \mathbf{Q}_M. \quad (22.6)$$

На основании соотношения (22.6) величину $z^M \mathbf{Q}_M$ можно трактовать как относительную вероятность обнаружить систему из M частиц в объеме V при температуре T . Поэтому безразмерная активность z отличается от *фугитивности* f , имеющей размерность давления [495]:

$$f = \alpha \exp(\mu/(kT)). \quad (22.7)$$

Здесь μ — химический потенциал, а множитель α для каждой температуры подбирается так, что при неограниченном разрежении газа величина f стремится к парциальному давлению.

Большая статистическая сумма позволяет выразить давление непосредственно через z , V и T [173, 495]:

$$\ln \mathbf{Z}(z, T, V) = \frac{PV}{kT}. \quad (22.8)$$

Через \mathbf{Z} можно выразить и остальные термодинамические функции:

$$U = -\frac{\partial}{\partial(1/(kT))} \ln \mathbf{Z}(z, T, V), \quad (22.9)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad S = \int_0^T \frac{1}{T} C_V dT, \quad F = U - TS. \quad (22.10)$$

Наконец, с помощью (22.5) формула (22.6) может быть переписана следующим образом:

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathbf{Z}(z, T, V). \quad (22.11)$$

С помощью (22.11) можно исключить z из соотношений (22.8)–(22.10) и таким образом представить все термодинамические функции как функции от N , V и T .

В гл. 21 внешняя статистическая сумма (21.8) для идеального газа была найдена из общего выражения (21.5) в предположении отсутствия межмолекулярных взаимодействий ($U(\mathbf{q}) \equiv 0$). Отыщем теперь внешнюю статистическую сумму (21.5) для реального газа ($U(\mathbf{q}) \neq 0$). Ограничимся простейшим случаем, когда потенциальная энергия $U(\mathbf{q})$ сводится к сумме всех возможных парных взаимодействий $u(r_{ij})$:

$$U(\mathbf{q}) = \sum_{i,j} u(r_{ij}). \quad (22.12)$$

Кроме того, будем считать молекулы сферически-симметричными, так что функция $u(r_{ij})$ зависит только от расстояния r_{ij} между i -й и j -й молекулами и не зависит от их взаимной ориентации.

С учетом (22.12) конфигурационный интеграл из правой части (21.5) можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_u &= \frac{1}{N!} \int_V \dots \int_V e^{-\sum_{i,j} \frac{u(r_{ij})}{kT}} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N = \\ &= \frac{1}{N!} \int e^{-\sum_{i,j \neq N} \frac{u(r_{ij})}{kT}} dx_1 \dots dz_{N-1} \int e^{-\sum_{i \neq N} \frac{u(r_{iN})}{kT}} dx_N dy_N dz_N = \\ &= \frac{1}{N!} \int e^{-\sum_{i,j \neq N} \frac{u(r_{ij})}{kT}} dx_1 \dots dz_{N-1} \int \prod_{i \neq N} e^{-\frac{u(r_{iN})}{kT}} dx_N dy_N dz_N = \\ &= \frac{1}{N!} \int e^{-\sum_{i,j \neq N} \frac{u(r_{ij})}{kT}} dx_1 \dots dz_{N-1} I_N. \end{aligned} \quad (22.13)$$

Для упрощения интеграла I_N воспользуемся сферической симметричностью потенциала $u(r_{ij})$ и тем обстоятельством, что ограничиваемся случаем небольших отклонений от идеальности рассматриваемого реального газа, когда

$$|u(r_{ij})| < kT. \quad (22.14)$$

При этом

$$\begin{aligned} I_N &= \int_V \prod_{i \neq N} \left(1 + e^{\frac{-u(r_{iN})}{kT}} - 1 \right) dx_N dy_N dz_N = \\ &= \int_V \left[1 + \sum_{i \neq N} \left(e^{\frac{-u(r_{iN})}{kT}} - 1 \right) + \dots \right] dx_N dy_N dz_N \cong \\ &\cong V + \sum_{i \neq N} \int_V \left(e^{\frac{-u(r_{iN})}{kT}} - 1 \right) dx_N dy_N dz_N = V + (N-1)\beta_1, \end{aligned} \quad (22.15)$$

где интеграл

$$\beta_1 = \int_V \left(e^{\frac{-u(r_{ij})}{kT}} - 1 \right) dx_j dy_j dz_j \quad (22.16)$$

не зависит от индекса j .

Если в качестве начала отсчета координат выбрать центр i -й молекулы, то правую часть (22.16) можно частично проинтегрировать:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta \left(e^{\frac{-u(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 \sin \theta = \\ &= 4\pi \int_0^\infty \left(e^{\frac{-u(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr, \end{aligned} \quad (22.17)$$

где учтено, что потенциал $u(r)$ падает с увеличением расстояния достаточно быстро, так что размеры сосуда можно считать бесконечными по сравнению с радиусом межмолекулярного взаимодействия.

Итак, интегрирование конфигурационного интеграла по координатам N -й молекулы дало интеграл I_N (см. (22.13)). Аналогично дальнейшее интегрирование по координатам $(N-1)$ -й молекулы даст интеграл

$$I_{N-1} = V + (N-2)\beta_1 \quad (22.18)$$

и т. д. В результате статистическая сумма (22.13) приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} Q_u &= \frac{1}{N!} I_1 \dots I_{N-2} I_{N-1} I_N = \\ &= \frac{1}{N!} V \dots [V + (N-2)\beta_1] [V + (N-1)\beta_1] = \\ &= \frac{V^N}{N!} 1 \dots \left[1 + (N-2) \frac{\beta_1}{V} \right] \left[1 + (N-1) \frac{\beta_1}{V} \right] = \\ &= \frac{V^N}{N!} \left[1 + \frac{1}{2} N^2 \frac{\beta_1}{V} + \dots \right], \quad (22.19) \end{aligned}$$

где произведение $N(N-1)$ заменено на N^2 , так как N очень велико, а в степенном ряду по (β_1/V) опущены все члены со степенью (β_1/V) два и выше.

Сравнение (22.19) с (21.7) показывает, что мы учли отклонение от идеального газа с точностью до члена, линейного по интегралу β_1 . Найдем уравнение состояния газа в этом приближении, которое должно обобщить уравнение состояния идеального газа (21.16). Исходим из первого уравнения (21.15) и определения (22.1):

$$\begin{aligned} P &= kT \left(\frac{\partial \ln Q_u}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} - \frac{\beta_1}{2} \cdot \frac{N^2 kT}{(1 + N^2 \beta_1 / (2V)) V^2} = \\ &= \frac{NkT}{V} \left(1 - \frac{\beta_1 N}{2V} \right). \quad (22.20) \end{aligned}$$

При $\beta_1 = 0$ (т. е. в отсутствие межмолекулярных взаимодействий) уравнение (22.20) переходит в уравнение (21.16), т. е., действительно, мы достигли обобщения закона состояния идеального газа в линейном по β_1 приближении. В общем же случае для реального газа записывают так называемое **уравнение вириала**

$$P = \frac{NkT}{V} \left\{ 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots \right\}, \quad (22.21)$$

где $B_2(T)$ называют вторым вириальным коэффициентом, $B_3(T)$ — третьим вириальным коэффициентом, и т. д. Сравнение (22.21) с

(22.20) показывает, что для сферически-симметричных молекул

$$B_2(T) = \frac{1}{2}\beta_1 N = 2\pi N \int_0^{\infty} \left(e^{-u(r)/(kT)} - 1 \right) r^2 dr. \quad (22.22)$$

Для так называемого *ван-дер-ваальсового газа* молекулы рассматриваются как жесткие непроницаемые сферы с диаметром r_0 , обладающие чисто притягивательным потенциалом при $r > r_0$. Для такого потенциала $u(r)$ интеграл (22.17) при условии (22.14) может быть упрощен:

$$\beta_1 = \frac{4}{3}\pi r_0^3 - \frac{4\pi}{kT} \int_{r_0}^{\infty} u(r)r^2 dr. \quad (22.23)$$

Подставляя (22.23) в (22.22), получаем теоретическое выражение для второго вириального коэффициента в случае ван-дер-ваальсова газа:

$$B_2(T) = \frac{2}{3}N\pi r_0^3 + \frac{2\pi N}{kT} \int_{r_0}^{\infty} u(r)r^2 dr. \quad (22.24)$$

Для 1 моля газа (когда N равно числу Авогадро) формулу (22.24) можно переписать в виде

$$B_2(T) = b - \frac{a}{RT}, \quad (22.25)$$

где

$$b = \frac{2}{3}N\pi r_0^3; \quad a = -2\pi N^2 \int_{r_0}^{\infty} u(r)r^2 dr. \quad (22.26)$$

Если в (22.21) положить $B_3(T) = 0$, а вместо $B_2(T)$ использовать (22.25), то получим

$$PV = RT \left\{ 1 + \frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right\}, \quad (22.27)$$

что практически совпадает с известным уравнением Ван-дер-Ваальса [533]

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (22.28)$$

Действительно, раскроем скобки в левой части (22.28):

$$PV - bP + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT,$$

после чего перегруппируем члены в полученном выражении:

$$PV = RT + b \left(P + \frac{a}{V} \right) - \frac{a}{V}. \quad (22.29)$$

Затем сумму в круглых скобках (22.29) заменим на $RT/(V - b)$ согласно исходному уравнению (22.28):

$$PV = RT + \frac{bRT}{V - b} - \frac{a}{V} = RT \left\{ 1 + \frac{1}{V} \left(\frac{V}{V - b} b - \frac{a}{RT} \right) \right\}. \quad (22.30)$$

В круглых скобках правой части (22.30) дробь $V/(V - b)$ почти не отличается от единицы, если давление газа не очень высокое. В таком случае правая часть (22.30) почти не отличается от правой части (22.27). Следовательно, полученное нами для реального газа уравнение состояния (22.27), действительно, практически совпадает с уравнением Ван-дер-Ваальса. Ну, а уравнение Ван-дер-Ваальса уже позволяет определять точку *фазового перехода* газ-жидкость и *критическую температуру*, выше которой данное соединение может находиться только в газообразном состоянии.

Однако уравнение Ван-дер-Ваальса (т. е. уравнение (22.21) при $B_i = 0$ для всех $i \geq 3$) является простейшим уравнением состояния реальных газов и достаточно точным при не слишком низких температурах и не слишком высоких давлениях. В противном случае в уравнении (22.21) необходимо учитывать вириальные коэффициенты B_3 , B_4 , и т. д. Все эти коэффициенты определяют экспериментально по данным о $P - V - T$ -зависимости, либо из данных о P , T -зависимости вязкости газа и т. д. Но экспериментально удается измерить самое большее третий вириальный коэффициент $B_3(T)$.

Для теоретического же вычисления вириальных коэффициентов B_3 , B_4 , ... необходимо в статистических суммах (22.13) или (22.19) отказаться от тех или иных принятых упрощающих допущений. Например, для всех веществ, кроме благородных газов, межмолекулярный потенциал $u(r_{ij})$ не является сферически-симметричной функцией. При достаточно низких температурах следует отказаться от упрощающего предположения (22.14). Наконец, для достаточно сложных молекул может оказаться неправомерным и приближение парного взаимодействия (22.12). Современный уровень развития теории реальных газов характеризуется

тем, что в уравнениях (22.21) вычисляют седьмой вириальный коэффициент B_7 , несферичные молекулы моделируют эллипсоидами вращения и т. д. [533–535]. Тем не менее при всех ухищрениях вириальное уравнение (22.21) начинает плохо работать при плотностях газа, превышающих 30–40% от критических значений. А при плотностях, соответствующих жидкому состоянию, вириальное разложение (22.21) расходится!

22.2. Статистическая термодинамика плотного газа

Для того чтобы адекватно описать свойства сильно сжатого газа, необходимо учесть вклад в статистическую сумму не только двухчастичных, но и многочастичных взаимодействий. Интеграл по двухчастичным ансамблям молекул уже был получен в предыдущем разделе (см. обозначение (22.16) для первого неприводимого интеграла):

$$b_2 = \frac{1}{2!V} \iint f_{12} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{1}{2V} \int \beta_1 d\tau_1 = \frac{1}{2} \beta_1, \quad (22.31)$$

где $d\tau_j = dx_j dy_j dz_j$ и

$$f_{ij} = f(r_{ij}) = e^{-\frac{u(r_{ij})}{kT}} - 1. \quad (22.32)$$

Интеграл по трехчастичным ансамблям имеет следующий вид:

$$b_3 = \frac{1}{3!V} \iiint [f_{12}f_{31} + f_{23}f_{31} + f_{23}f_{21} + f_{12}f_{23}f_{31}] d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3, \quad (22.33)$$

где произведение $f_{12}f_{31}$ соответствуют конфигурации молекул 2–1–3, $f_{23}f_{31}$ — конфигурации 2–3–1, $f_{23}f_{21}$ — конфигурации 3–2–1 и $f_{12}f_{23}f_{31}$ — кольцевой конфигурации $1 \begin{smallmatrix} \nearrow 3 \\ \searrow 2 \end{smallmatrix}$.

С помощью (22.31) находим, что

$$\begin{aligned} \iiint f_{12}f_{31} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 &= \iiint f_{23}f_{31} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 = \\ &= \iiint f_{23}f_{21} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 = V\beta_1^2. \end{aligned} \quad (22.34)$$

Подстановка (22.34) в (22.33) дает

$$b_3 = \frac{1}{6V} (3V\beta_1^2 + 2V\beta_2) = \frac{1}{2}\beta_1^2 + \frac{1}{3}\beta_2, \quad (22.35)$$

где для второго неприводимого интеграла введено обозначение

$$\beta_2 = \frac{1}{2V} \iiint f_{12} f_{23} f_{31} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3. \quad (22.36)$$

Подобным же образом было получено [536–541] общее выражение для интеграла по ансамблю l молекул:

$$b_l = \frac{1}{l!V} \int \dots \int \sum_{\substack{l \geq i \\ j \geq 1}} \prod f_{ij} d\tau_1 \dots d\tau_l = \frac{1}{l^2} \sum_{n_s} \prod_s \frac{(l\beta_s)^{n_s}}{n_s!}, \quad (22.37)$$

где

$$\sum_{s=1}^{l-1} s n_s = l - 1, \quad (22.38)$$

и использовано обозначение для s -го неприводимого интеграла (*групповой интеграл Майера*)

$$\beta_s = \frac{1}{s!V} \int \dots \int \sum_{\substack{s+1 \geq i \\ j \geq 1}} \prod f_{ij} d\tau_1 \dots d\tau_{s+1}. \quad (22.39)$$

Теперь можно вычислить конфигурационный интеграл в правой части (21.5):

$$Q_u = \sum_{m_l} \prod_l \frac{(V b_l)^{m_l}}{m_l!}, \quad (22.40)$$

где m_l — число ансамблей, каждый из которых содержит l молекул. Очевидно, что

$$N = \sum_{l=1}^N l m_l, \quad (22.41)$$

где N — полное число молекул в газе. При выводе выражения (22.40) предполагалось, что каждый интеграл по ансамблю b_l не зависит от объема. Это предположение справедливо, если только объем не слишком мал или число молекул в ансамбле l не слишком велико. Формулу (22.40) можно упростить, если в логарифме суммы оставить логарифм наибольшего слагаемого:

$$\ln Q_u = N \sum_{l=1}^N v b_l z^l - N \ln z, \quad (22.42)$$

где $v = V/N$ — объем, приходящийся на одну молекулу, а величина z определяется соотношением

$$\sum_{l=1}^N l v b_l z^l = 1. \quad (22.43)$$

Решение уравнения (22.43) относительно z возможно, если функцию z можно представить в виде сходящегося ряда по степеням v^{-1} , для чего достаточна сходимость ряда (22.43) с ростом l . Это как раз реализуется при условии, что плотность газа не слишком высока. Естественно, все интегралы $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_s$ должны быть предварительно найдены. Тогда

$$z = \frac{1}{v} \exp \left(- \sum_{s=1}^{l-1} \beta_s v^{-s} \right). \quad (22.44)$$

Наконец, с помощью (22.37) и (22.44) из (22.42) получаем

$$\ln Q_u = N \left(1 + \sum_{s=1}^{l-1} \frac{1}{1+s} \beta_s v^{-s} + \ln v \right). \quad (22.45)$$

Теперь из первого равенства (22.20) можем получить уравнение состояния (*групповое разложение Майера* [541]):

$$\begin{aligned} P &= kT \left(\frac{\partial \ln Q_u}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} \left(1 - \sum_{s=1}^{l-1} \frac{s}{s+1} \beta_s v^{-s} \right) = \\ &= \frac{NkT}{V} \left[1 - \frac{1}{2} \beta_1 \left(\frac{N}{V} \right) - \frac{2}{3} \beta_2 \left(\frac{N}{V} \right)^2 - \frac{3}{4} \beta_3 \left(\frac{N}{V} \right)^3 - \dots \right]. \end{aligned} \quad (22.46)$$

Таким образом, мы добились обобщения уравнения состояния с (22.20) до (22.46). Сравнение (22.46) с (22.21) позволяет выписать формулы для старших вириальных коэффициентов:

$$B_3(T) = -\frac{2}{3} \beta_2 N^2, \quad B_4(T) = -\frac{3}{4} \beta_3 N^3, \dots \quad (22.47)$$

Подстановка статистической суммы (22.42) в первое равенство (22.46) дает

$$P = \frac{kT}{v} \sum v b_l z^l. \quad (22.48)$$

Сравнение (22.41) с (22.43) показывает, что $m_l = N v b_l z^l$, т. е.

$$\sum m_l = N \sum v b_l z^l. \quad (22.49)$$

Подстановка (22.49) в правую часть (22.48) дает

$$P = \frac{kT}{V} \sum m_l. \quad (22.50)$$

Отсюда следует, что давление реального газа равно давлению идеального газа с числом молекул, равным числу ансамблей в реальном газе, т. е. в последнем отдельный ансамбль играет роль одной молекулы, а общее число ансамблей $\sum m_l$ заменяет полное число молекул N идеального газа.

При отсутствии межмолекулярных взаимодействий, согласно (21.7), имеем

$$\begin{aligned} \ln Q_u &= N \ln V - \ln N! \cong N \ln V - \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N + N \cong \\ &\cong N \left(1 + \ln \frac{V}{N}\right). \end{aligned} \quad (22.51)$$

Вместе с тем из (22.44) и (22.45) для реального газа вытекает

$$\ln Q_u = N(1 - \ln z) = N \left(1 + \ln \frac{1}{z}\right). \quad (22.52)$$

Сравнение правых частей (22.51) и (22.52) показывает, что в плотном газе величина z^{-1} играет ту же роль, какую $v = V/N$ играет в случае идеального газа, т. е. z^{-1} соответствует эффективному объему одной молекулы в реальном газе. Величину z называют **активностью** реального газа, а произведение

$$\gamma = zv = \exp \left(- \sum_{s=1}^{l-1} \beta_s v^{-s} \right) \quad (22.53)$$

является **коэффициентом активности** [537].

На рис. 32 активность (22.44) представлена как функция от v^{-1} , т. е. как функция от формальной концентрации N/V (молекул/см³). При температуре ниже критической ($T < T_c$) все

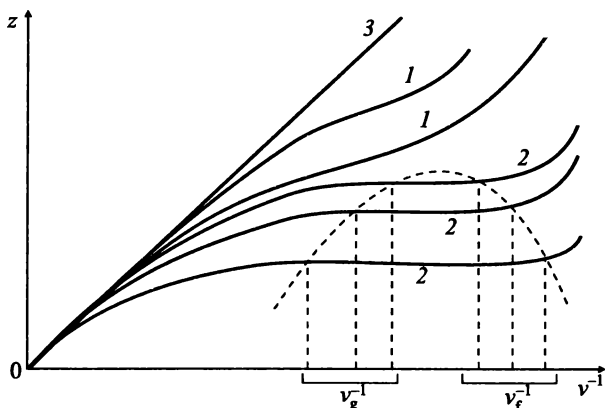


Рис. 32. Зависимость функции (22.44) от v^{-1} .

1 — $T > T_c$; 2 — $T < T_c$; 3 — идеальный газ; на кривой 2 точка v_g^{-1} соответствует началу конденсации, а точка v_f^{-1} — ее завершению.

конфигурационные интегралы β_s положительны. Поэтому при достаточно малых значениях v^{-1} активность z находится в линейном соотношении с v^{-1} ($z = v^{-1}$). Но когда с дальнейшим ростом v^{-1} показатель экспоненты по абсолютному значению начинает приближаться к единице, активность «отстает» от растущей концентрации v^{-1} и затем выходит на плато (кривая 2 на рис. 31). Точка (v_g^{-1}) на оси абсцисс, после которой активность выходит на плато, соответствует началу конденсации пара в жидкость. А величина v_g представляет собой объем насыщенного пара, отнесенный к одной молекуле. Казалось бы, экспонента в (22.44) должна уменьшаться неограниченно (при $T < T_c$), так что активность z должна была бы достигнуть максимума, а затем уменьшаться до нуля по мере роста v^{-1} . Но в таком рассуждении не учитывают те ограничения, которые были приняты при вычислении конфигурационных интегралов (22.39), интегралов по ансамблям (22.37) и статистической суммы (22.40). Если учесть эти ограничения, то получится именно то, что z выходит на плато с ростом v^{-1} .

При температуре выше критической ($T > T_c$) конфигурационные интегралы уменьшаются с ростом T и, наконец, становятся отрицательными. Чем выше температура, тем меньше индекс s , при котором происходит изменение знака интеграла β_s . В результате по мере роста v^{-1} экспонента в (22.44) сначала равна единице, затем

становится меньше единицы, после этого (когда начинают прева-лироваться отрицательные интегралы β_s) прекращает уменьшаться и даже начинает возрастать (кривая 1 на рис. 32). Минимальная температура (T_c), при которой топология кривой 2 переходит в то-пологию кривой 1, и является критической температурой для дан-ного вещества.

Из формулы (22.48) получаем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = kT \left(\sum l b_l z^{l-1}\right) \frac{\partial z}{\partial v} = -\frac{kT}{zv^3} \left(\sum l v b_l z^l\right) \frac{\partial z}{\partial(v^{-1})}. \quad (22.54)$$

Если учесть определение (22.43), то (22.54) можно переписать так:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{NkT}{zv^3} \cdot \frac{\partial z}{\partial(v^{-1})}. \quad (22.55)$$

Но в зоне конденсации (от v_g^{-1} до v_f^{-1}) производная $\partial z/\partial(v^{-1})$ равна нулю. Следовательно, в этой зоне имеем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (22.56)$$

Свойство (22.56) является важнейшей характеристикой конден-сирующейся системы: в зоне конденсации давление остается посто-янным (при постоянной температуре) вне зависимости от измене-ния объема.

По мере роста величины v^{-1} зона конденсации заканчивается в точке v_f^{-1} , где v_f — объем, приходящийся на молекулу в жидком состоянии. Начиная с этого момента при всех $v^{-1} > v_f^{-1}$ интегралы по ансамблям b_l теряют независимость от объема, активность z теряет независимость от v^{-1} , а производная $(\partial P/\partial V)_T$ снова ста-новится отрицательной (давление жидкости резко возрастает при уменьшении ее объема).

С помощью рис. 32 и формулы (22.56) мы, казалось бы, достигли адекватного описания процесса конденсации пара в жидкость. Но это не так. Ведь ни из каких полученных формул не видно, чтобы из газа при конденсации образовались капли жидкости или жидкая фаза, ограниченная поверхностью от газовой фазы. По-видимому, этого не удастся достигнуть никакими уточнениями теории, пока она не будет пополнена топологическим понятием **границы раз-дела** фаз, понятием **поверхностного натяжения** жидкости и

т. п., т. е. полная теория фазовых равновесий невозможна без учета поверхностных явлений [542].

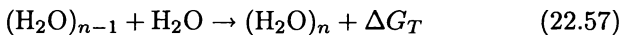
22.3. Структурный подход

Начертанная в предыдущем разделе теория Майера для фазового перехода газ-жидкость, если вдуматься, является весьма механистичной. В этой картине молекула моделируется бесструктурной точкой с фиксированным межчастичным потенциалом $u(r_{ij})$ (см. (22.13)) либо бесструктурным абсолютно несжимаемым твердым шаром с чисто притягивательным потенциалом при $r > r_0$ (см. (22.23)). Далее, каждый ансамбль l молекул хотя и играет роль одной молекулы в формулах типа (22.41) является не химическим соединением, но лишь некоторой стадией в двух-, трех- и вообще l -частичных столкновениях. Такой подход оказался успешным для одноатомных молекул (Ne, Ar) и компактных двухатомных молекул типа N_2 или H_2 [494]. Но для теоретического описания жидкой фазы большинства веществ, с которыми работают химики, и тем более для описания растворов модель бесструктурных молекул совершенно недостаточна. Конечно, за 60 лет, истекших после опубликования работ [536-541], произошли гигантские сдвиги и в теории, и в эксперименте.

Прежде всего теперь отчетливо видно, что ансамбли любых многоатомных молекул являются реальными химическими образованиями («кластерами») со своими термодинамическими характеристиками ($\Delta_f H_0^0$, $\Delta_f G_0^0$, ...). Прямые указания на кластерообразование получены в экспериментах с молекулярными пучками. В первые годы развития этого метода [543-546] казалось, что он дает незатуманенную информацию об элементарном акте взаимодействия молекулы с молекулой из перекрещивающихся молекулярных пучков. Но затем были обнаружены странности в ряде результатов, причиной которых оказалось неустранимое кластерообразование молекул в пучках, которые, по идее, должны были состоять из потоков одиночных молекул. Сначала это обнаружилось для тяжелых молекул типа CH_3I [547, 548], а затем и в пучках «атомарного» аргона [549]. Неустранимое кластерообразование сделало невозможной работу в ряде исследовательских групп, но наиболее изобретательные экспериментаторы обратили этот дефект в достоинство и развернули работы по молекулярно-пучковому исследованию кластеров аргона $(Ar)_n$ (n от 3 до 40) [550], натрия $(Na)_n$ (n

от 2 до 65) [551], иодметана $(\text{CH}_3\text{I})_n$ (n от 2 до 6) [548, 552], и т. д. Например, энергия диссоциации димера $(\text{CH}_3\text{I})_2$ оказалась неожиданно большой — около 12 кДж/моль [552].

Вслед за неистребимой склонностью к кластерообразованию любых молекул и даже атомов инертных газов было установлено, что многоатомные молекулы в кластере настолько меняют свои молекулярные параметры, что образование кластера ни в коей мере не может быть описано каким-либо межмолекулярным потенциалом [156], даже если его сделать тензорным, т. е. зависящим от ориентации или поляризации кластерообразующих молекул. Например, в кластерах воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ (n от 2 до 10) сдвиг нормальных частот колебаний достигает многих сотен обратных сантиметров [553–556]. Напомним, что в свободной молекуле H_2O низшая частота (ν_2) составляет всего $1594,78 \text{ см}^{-1}$ [557]. При $n > 10$ энтальпия присоединения дополнительной молекулы воды к кластеру



составляет $\Delta H_{298} = -30 \text{ кДж/моль}$ [555]. Это уже не ансамблеобразование, но настоящая химическая реакция! Кластер $(\text{H}_2\text{O})_n$ обладает $9n - 6$ внутренними степенями свободы, что на $6(n - 1)$ превышает число степеней свободы исходных n молекул воды. Все эти новые частоты и геометрия кластера $(\text{H}_2\text{O})_n$ приводят к таким термодинамическим функциям ΔH_T^0 , ΔG_T^0 , ..., которые даже приближенно не могут быть получены с помощью любого межмолекулярного потенциала $u(r_{ij})$. Для этого требуется полномасштабный квантовомеханический расчет [553–556].

Оценку среднего размера кластеров в жидкости можно получить из следующих соображений. Согласно формулам (22.41), (22.50), давление насыщенного пара M над жидкостью M в точности равно давлению «идеального газа» кластеров $(M)_n$, образующих жидкость M . Поэтому отношение плотности жидкости ($\rho_{\text{ж}}$, молекул/см³) к плотности насыщенного пара той же жидкости при той же температуре ($\rho_{\text{п}}$, молекул/см³) равно среднему размеру $\langle n \rangle$ кластеров $(M)_n$:

$$\langle n \rangle = \rho_{\text{ж}} / \rho_{\text{п}}. \quad (22.58)$$

Конкретные значения $\langle n \rangle$ для ряда жидкостей представлены в табл. 16. К примеру, для жидкого гелия $\langle n \rangle = 12$, т. е. жидкий гелий — в основном это смесь одной части атомов He и 11 частей

кластеров $(\text{He})_{13}$. Очевидно, что химически инертные и труднополяризуемые атомы He способны сгруппироваться самое большее в сферически-симметричный кластер $(\text{He})_{13}$, в котором центральный атом He окружен дюжиной других атомов He. Для жидкого неона или азота $\langle n \rangle$ превышает сотню. Для типичных органических веществ (этилиодид, ацетон, метилениодид) значения $\langle n \rangle$ лежат в пределах от 400 до 500. (Интересное исследование молекулярных свойств жидкого метилениодида при высоких давлениях представлено в [558].) Наконец, для самой уникальной жидкости — воды — даже при температуре кипения $\langle n \rangle = 1630$.

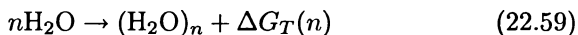
Таблица 16. Значения плотности жидкости M ($\rho_{\text{ж}}$) и ее пара ($\rho_{\text{п}}$) при температуре кипения ($T_{\text{кип}}$) и среднего размера $\langle n \rangle$ кластеров $(M)_n$ в жидкости при $T = T_{\text{кип}}$

M	Мол. масса, а.е.м.	$T_{\text{кип}}$, К при 1 атм	$\rho_{\text{ж}}$		$\rho_{\text{п}}$ 10 ¹⁹ молекул/см ³	$\langle n \rangle$
			г/см ³	10 ²² молекул/см ³		
He	4,003	4,2	0,14	2,106	174,8	12
Ne	20,18	27,1	1,24	3,701	27,08	140
N ₂	28,01	77,4	0,808	1,737	9,483	180
CF ₄	88,0	145,2	1,64	1,122	5,055	220
CH ₃ I	267,8	315,6	2,28	0,513	2,326	220
CH ₄	16,0	111,7	0,415	1,562	6,571	240
Ar	39,95	87,3	1,40	2,111	8,407	250
CF ₂ Br ₂	209,8	297,4	2,29	0,657	2,468	270
C ₂ H ₅ I	156,0	345,4	1,936	0,747	2,125	350
CO(CH ₃) ₂	58,1	329,3	0,792	0,821	2,229	370
CH ₂ I ₂	267,8	455,2	3,325	0,748	1,612	460
H ₂ O	18,0	373,2	0,958	3,206	1,967	1630

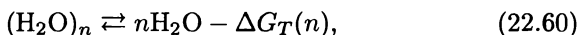
Теперь понятно, что современные исследования структуры жидкостей в терминах конфигурационных интегралов (будь то вириальные разложения либо моделирование по Монте-Карло) еще очень далеки от адекватной картины. Если в наиболее продвинутых моделях вычисляется шестой вириальный коэффициент [559], то это означает вычисление шестого неприводимого интеграла β_6 для ансамбля t_6 . Но ведь уже в жидком гелии самым распространенным кластером является $(\text{He})_{13}$. И никакой теоремы о сходимости вириальных рядов нет и быть не может. К примеру, при теоретическом исследовании газообразного углерода можно вычислить и β_6 , и β_{26} , и β_{56} и сделать вывод, что вириальные разложения быстро сходятся, так что вычисление конфигурационных

интегралов порядка выше шести излишне. Но теперь-то мы знаем, что фуллерены C_{60} , C_{70} , C_{120} и т. п. являются термодинамически устойчивыми химическими формами углерода. Так что в газообразном углероде «ансамбли» C_{60} , C_{70} , C_{120} и т. п. будут присутствовать в огромных концентрациях, но расчеты в терминах конфигурационных интегралов не предскажут никакого всплеска концентрации «ансамблей» C_n при $n = 60$ или $n = 70$. Это может предсказать только полномасштабный квантовомеханический расчет.

В случае воды выполнены [553–556] квантовомеханические расчеты структуры и термодинамических функций для кластеров $(H_2O)_n$, где $n = 2, 3, \dots, 10$. Изменения энергии Гиббса в реакции кластерообразования



приводят непосредственно к величинам $\Delta G_T(n)$ для равновесия



которые позволяют вычислить соответствующую константу равновесия

$$K_n(T) = \frac{[H_2O]^n}{[(H_2O)_n]} = e^{\frac{\Delta G_T(n)}{RT}} \quad (n = 2, 3, \dots, n_{\max}). \quad (22.61)$$

Равновесное распределение кластеров при заданных температуре и давлении отыскивается из системы алгебраических уравнений (22.61) и закона сохранения для полного числа молекул C :

$$\sum_{n=1}^{n_{\max}} n g_n [(H_2O)_n] = C, \quad (22.62)$$

где g_n — число изомеров кластера $(H_2O)_n$, обладающих значением $\Delta G_T(n)$, близким к тому, что имеется у самого стабильного изомера $(H_2O)_n$. Поскольку самые стабильные кластеры не имеют внутренних пустот, число наиболее стабильных изомеров пропорционально поверхности кластера, т. е.

$$g_n = (n^{2/3})! \quad (22.63)$$

Далее, согласно (22.61),

$$[(H_2O)_n] = [H_2O]^n / K_n. \quad (22.64)$$

Если подставить (22.63) и (22.64) в (22.62) и ввести безразмерную концентрацию

$$x = [(\text{H}_2\text{O})]/C, \quad (22.65)$$

то получим алгебраическое уравнение для равновесного значения x :

$$1 = \sum_{n=1}^{n_{\max}} \frac{n C^{n-1} (n^{2/3})!}{K_n} x^n. \quad (22.66)$$

Решение уравнения (22.66) дает значение безразмерной концентрации x молекул мономера, после чего можно вычислить концентрации всех кластеров с помощью формул (22.64), (22.65):

$$[(\text{H}_2\text{O})_n] = \frac{C^n x^n}{K_n}. \quad (22.67)$$

Результаты вычисления при температурах для жидкой ($C = 10^{22,5} \text{ см}^{-3}$) и газообразной ($C = 10^{19,3} \text{ см}^{-3}$) воды представлены в табл. 17. До полного количественного совпадения значения $P_{\text{H}_2\text{O}}$ с экспериментальными данными еще далеко, но, что важно, одни и те же константы равновесия $K_n(T)$ позволяют, в принципе, описать любое агрегатное состояние вещества при любых температурах. Для дальнейшего усовершенствования представленной структурной модели воды необходимо расширить квантовомеханические расчеты на кластеры $(\text{H}_2\text{O})_n$ при $n > 10$.

Таблица 17. Распределение молекул воды (%) по кластерам $(\text{H}_2\text{O})_n$ в зависимости от температуры и агрегатного состояния

n	Жидкая вода		Пар (1 атм)	
	298,15 К	373,15 К	298,15 К	373,15 К
1	0,06531	0,09506	96,45	97,19
2	0,00220	0,00438	3,55	2,81
3	0,00004	0,00001	0,064	0,0012
4	0,00002		0,047	0,0001
5	0,00001		0,017	10^{-6}
6-12	10^{-9}	10^{-15}	10^{-7}	
13-24	10^{-14}		10^{-9}	
25-200	0,38			
201-1000	49,5	50,0		
1001-5000	49,0	49,9		
$P_{\text{воды}}$, атм	0,88	1,55	0,983	0,986
C , молекул/ см^3	$10^{22,523}$	$10^{22,506}$	$10^{19,391}$	$10^{19,294}$

Из табл. 17 следует, что в газообразной воде при давлении пара около 1 атм имеем $n_{\max} = 20$ и $\langle n \rangle = 1$. В жидкой воде при $T = 298\text{--}373$ К получаем $n_{\max} = 10000$ и $\langle n \rangle = 2000$. Но при температуре 273 К значения $\Delta G_{273}(n)$ стремятся к нулю при $n \rightarrow \infty$. Это приводит к тому, что при 273 К имеем $n_{\max} \rightarrow \infty$ и $\langle n \rangle \rightarrow \infty$, что означает слипание всех молекул воды в один гигантский кластер, т. е. переход воды в твердую фазу.

При построении структурной теории водных растворов константы равновесия $K_n(T)$ должны быть пополнены константами образования всех возможных кластеров с участием молекул (ионов) растворенного вещества. Работа в этом направлении уже ведется. К примеру, в [560] выполнены квантовомеханические расчеты *ab initio* некоторых термодинамических свойств кластеров $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HO})_2]^{2+}$, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{HO})_2]^{2+}$, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ и др.

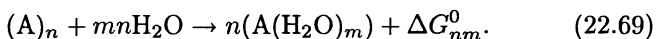
Кластерная структура жидкостей проявляется в процессе их испарения. До сих пор общепризнанной считается модель, в которой «молекулы, обладающие достаточно большой кинетической энергией, вырываются из поверхностного слоя жидкости в газовую среду; часть их отражается обратно и захватывается жидкостью» [561]. Но такая модель не выдерживает количественной проверки, так как требует чрезмерно большого высокоэнергетического «хвоста» максвелловского распределения молекул в поверхностном слое. А что касается перегонки бинарных смесей, то вышеупомянутая модель не выдерживает и качественной проверки. Например, в [562] перегонка с водяным паром трактуется на основе закона Дальтона, согласно которому давление паров над смесью P равно сумме парциальных давлений паров компонентов (воды и вещества А):

$$P = P_{\text{воды}} + P_{\text{А}}. \quad (22.68)$$

Но на самом деле процесс испарения жидкости оказывается гораздо более сложным, а именно, коллективным. Численное моделирование [563] для 8000 молекул с потенциалом взаимодействия Ленарда—Джонса показало, что вследствие флуктуаций энергии связи поверхностных молекул (типа капиллярных волн) граница раздела между жидкостью и паром не является ни плоской, ни стационарной. В результате от поверхности жидкости отрываются преимущественно не одиночные молекулы, а кластеры, содержащие до десяти молекул. Кластеры обычно оказываются в колебательно-возбужденном состоянии, а потому в газовой фазе быстро распада-

ются на более мелкие фрагменты и отдельные молекулы. Но даже такая коллективная модель испарения [563] является весьма ограниченной, так как ранее мы уже указывали, что механистические представления о бесструктурных молекулах с ленард-джонсоновским потенциалом применимы лишь к одноатомным благородным газам и компактным молекулам типа N_2 , H_2 или CH_4 .

Действительно, модель коллективного испарения бесструктурных молекул не позволяет понять явление перегонки труднолетучих соединений с паром. (Попытки же объяснять [562] этот эффект законом Дальтона вообще не серьезны, ибо из формулы (22.68) видно, что при заданной температуре любое парциальное давление $P_{\text{воды}}$ ни на йоту не поможет увеличить парциальное давление P_A труднолетучего вещества А.) В рамках же структурного подхода ясно, что низкое парциальное давление пара над труднолетучим веществом А обусловлено тем, что это вещество в жидкой фазе находится в форме кластеров $(A)_n$ с высокими значениями n . Если же свободная энергия Гиббса образования кластеров $A(H_2O)_m$ ($m < 10$) по абсолютному значению меньше, чем для кластеров $(A)_n$, то в присутствии воды молекулы вещества А переходят из малолетучего состояния $(A)_n$ в более летучую форму $(A(H_2O)_m)$, где $m \ll n$:



Вот для тех веществ А, у которых $m \ll n$ и равновесие (22.69) сильно сминуто вправо, перегонка с водяным паром оказывается эффективной. Разумеется, все сказанное в последнем абзаце является лишь гипотезой до тех пор, пока путем квантово-механического расчета не будут вычислены значения ΔG_{nm}^0 в равновесии (22.69), к примеру, для фенола в роли А.

А можно ли создать условия, в которых кластерообразования данного вещества А в конденсированной фазе не происходит? Да, такую ситуацию легко реализовать, если вещество А содержит радиоактивный элемент Х. Последний можно уверенно детектировать, если уровень счета его радиоактивного излучения составляет хотя бы 100 имп/с. При эффективности регистрации излучения около 1% этому соответствуют 10000 расп/с, а при периоде полураспада элемента Х порядка недели этому соответствуют 10^{10} атомов Х. Пусть вещество $A(X)$ находится в пробирке в 10 мл некоторого растворителя. Тогда концентрация $[A(X)]$ равна 10^9 молекул/см³,

т. е. в среднем молекулы $A(X)$ разделены слоем растворителя в 10 мкм, чему соответствуют несколько десятков тысяч слоев молекул растворителя вокруг каждой молекулы $A(X)$. Вещество $A(X)$ надежно регистрируется, но кластеров оно не образовало. Оказывается, некластеризованное вещество A совсем не похоже на макровещество A , свойства которого до этого были хорошо изучены «обычными» химиками. К примеру, попытка электрохимически осадить на электроде радиоактивный рутений-103 из водного раствора заканчивается тем, что более половины всей радиоактивности оказывается не на платиновом электроде, а на лабораторном столе и стеклах вытяжного шкафа. А ведь температура кипения металлического рутения составляет 4200°C ! Еще пример: попытка получить безводный фосфат кальция с радиоактивным фосфором-33 путем упаривания его водного раствора под теплым излучением электрической лампы также заканчивается тем, что более половины всей радиоактивности оказывается на лабораторном столе и самой лампе. И это тоже удивительно, ибо температура плавления и кипения (разложения) фосфатов лежит далеко за 1000°C .

Может быть, радиоактивность легко покидает именно водные растворы? Нет, вот пример из неводной химии. После нейтронного облучения в реакторе образца олова-124 получается олово с большим (по радиоактивности) содержанием сурьмы-125 и теллура-125m. Из обычной макрохимии известно, что сурьму ($T_{\text{кип}} = 1380^{\circ}\text{C}$) и теллур ($T_{\text{кип}} = 990^{\circ}\text{C}$) можно отогнать в вакууме от олова ($T_{\text{кип}} = 2270^{\circ}\text{C}$). В макрохимии поступают так: помещают на $1/3$ в нагревательную печь конец кварцевой ампулы (длиной 20–30 см), содержащей очищаемое олово, другой конец подсоединяют к вакуумной системе и включают нагревательную печь. При этом олово остается в нагретом конце ампулы, а сурьма и теллур оседают в виде блестящего зеркального налета на внутренней стороне кварцевой ампулы примерно в 3–4 см от края нагревательной печи, где ампула имеет температуру лабораторного воздуха. Но в радиохимии все обстоит не так: радиоактивные сурьма и теллур не только не оседают на холодных стенках ампулы, но проскакивают через вакуумную систему и даже через вакуумный насос и оказываются задержанными лишь в выходном защитном фильтре радиохимического бокса.

Итак, некластеризованные атомы и молекулы, с которыми имеют дело радиохимики, склонны к образованию летучих «эмана-

ций» [564, 565] и не обладают свойствами соответствующих веществ, изученных НЕрадиохимиками в экспериментах с макровеществами. Поэтому-то **радиохимия** является особой наукой [566], не сводящейся ни к органической (если радиоактивность введена в органические молекулы), ни к неорганической (если радиоактивность представлена атомами или неорганическими производными радиоизотопа) химии. Так что даже Периодический закон у радиохимиков свой, ибо «обычная» таблица Менделеева построена по результатам экспериментов с макроколичествами элементов и их соединений.

Отмеченные необычные химические свойства некластеризованных молекул (атомов), в принципе, могут быть поняты и теоретически описаны средствами классической ньютоновой механики и классической статистической термодинамики, если в последнюю ввести поправки на конечность числа частиц [567]. Если же учесть квантовомеханическую природу атомарных объектов, то появляются шансы обнаружить уже не необычные, а прямо-таки чудесные их свойства. Так, микропримеси (точнее, нанопримеси) легких атомов в кристаллической матрице при достаточно низкой температуре превращаются в квантовые возбуждения — **примесоны** [568]. Такие примесоны в некоторых кристаллах при определенных условиях (низкая температура обязательна) могут перейти в режим сверхтекучести [569]. Если не учитывать подобные эффекты, то при реализации ряда технологических процессов можно наткнуться на непреодолимые «необъяснимые» трудности, например, на «неожиданную» утечку трития из твердой матрицы, либо на странную полную потерю легирующего микроэлемента при охлаждении кристаллического узла радиоэлектронного устройства (к примеру, в условиях космоса). Кстати, странные «необъяснимые» отказы радиоэлектронных узлов уже случались на космических аппаратах, которые отправлялись к Марсу или Юпитеру, туда где солнечное излучение не могло конкурировать с космическим холодом. Еще пример: квантовые и неквантовые особенности поведения некластеризованных атомов, приводящие к их феноменальной миграционной способности, следует учитывать при определении возраста археологических образцов методом изотопного датирования.

22.4. Уравнения состояния А. И. Русанова

Допустим, что сформулированная в разд. 22.3 структурная задача решена для некоторой однородной изотропной многокомпонентной молекулярной системы. (В случае ассоциированных систем решение этой проблемы представлено в [570].) Тогда при заданном составе системы и заданной температуре известны функции распределения n_i кластеров по размерам или, скромнее, средние размеры $\langle n_i \rangle$ всех типов кластеров. Для получения макроскопических характеристик системы (давление P , объем V и температура T) осталось разработать алгоритм вывода уравнений состояния из кластерного состава системы.

Следуя работам А. И. Русанова [571, 572], для заданных температуры и состава системы записываем уравнение Гиббса—Дюгема

$$dP = \sum_i c_i d\mu_i. \quad (22.70)$$

Здесь c_i — число молекул i -го сорта в единице объема; μ_i — химический потенциал этих молекул, равный

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln(c_i \Lambda_i), \quad (22.71)$$

где μ_i^0 — химический потенциал молекулы с покоящимся центром масс; k — постоянная Больцмана; Λ — средняя длина волны де Бройля.

В условиях постоянства температуры и состава химический потенциал зависит только от давления:

$$d\mu_i = v_i dP, \quad (22.72)$$

где v_i — парциальный молекулярный объем. Из (22.71) и (22.72) получаем дифференциал химического потенциала

$$d\mu_i = v_i^0 dP + kT d \ln c_i, \quad (22.73)$$

где v_i^0 — парциальный объем покоящейся молекулы. Подстановка (22.73) в (22.70) дает дифференциальную форму уравнения состояния:

$$\frac{dP}{dc} = \frac{kT}{1 - cv^0}, \quad (22.74)$$

где $v^0 = \sum_i x_i v_i^0$ — усредненное по разным сортам молекул значение парциального объема неподвижной молекулы; x_i — мольная доля

i -го компонента в смеси; $c = \sum_i c_i$ — суммарная концентрация молекул всех сортов.

Если ввести усредненное значение собственного объема молекулы $v_0 = \sum_i x_i v_{i0}$, то (22.74) можно переписать в безразмерной форме

$$\frac{d\bar{p}}{d\varphi} = \frac{1}{1 - \frac{\varphi v^0}{v_0}}, \quad (22.75)$$

где $\bar{p} \equiv P v_0 / (kT)$ — отношение реального давления к давлению идеального газа той же плотности; $\varphi = c v_0$ — объемная доля вещества. Вид уравнений (22.74) и (22.75) не зависит от числа компонентов, причем в однокомпонентной системе парциальный объем v^0 и собственный объем v_0 имеют не усредненный, а буквальный смысл.

Чтобы проинтегрировать уравнения (22.74) и (22.75), необходима информация о зависимости парциального объема v^0 от концентрации. Для начала проинтегрируем (22.75) в отсутствие сил притяжения между молекулами, когда парциальный молекулярный объем v_i^0 приобретает смысл исключенного объема v_i^{ex} . При этом v^0 приобретает смысл усредненного исключенного объема v^{ex} . (Удобно ввести *фактор исключения* $f = v^{\text{ex}}/v_0$, показывающий, во сколько раз исключенный объем превышает собственный объем молекулы.) Теперь интегрирование (22.75) дает

$$\bar{p} = \int_0^\varphi \frac{d\varphi}{1 - f\varphi} + \bar{p}_l, \quad (22.76)$$

где $-\bar{p}$ — дальнедействующая часть уравнения состояния, вид которой зависит от природы частиц. Для сил Ван-дер-Ваальса \bar{p}_l описывается выражением

$$\bar{p}_l = - \sum_{i,k} a'_{ik} \varphi_i \varphi_k, \quad (22.77)$$

где $-a'_{ik} v_0 / (k_B T v_{i0} v_{k0})$ — безразмерный образ постоянной притяжения a_{ik} для взаимодействия частиц сортов i и k . В однокомпонентной системе (22.76) сводится к

$$\Delta \bar{p} = -a' \varphi^2. \quad (22.77')$$

Уравнение (22.76) связывает давление с исключенным объемом и представляет собой интегральную форму уравнения состояния рассматриваемой многокомпонентной системы. В [571] для этого уравнения использовано название *master equation*, но это не вполне корректно, так как такое название прочно закрепилось за уравнениями для временной эволюции вероятности в пространстве чисел заполнения (см. гл. 18 и 20). Более логично называть (22.76) **производящим уравнением состояния (Русанова)**.

В некоторых простейших случаях интеграл в (22.76) удается взять в конечном виде. Ограничимся однокомпонентной системой со сферическими кластерами, имеющими число агрегации $\langle n \rangle$ и наиболее плотную структуру с минимальным объемом v_0 , приходящимся на одну молекулу. Тогда исключенный объем равен

$$v^{\text{ex}} = (v_0/\langle n \rangle)(\langle n \rangle^{1/3} + 1)^3, \quad (22.78)$$

т. е.

$$f = 1 + 3\langle n \rangle^{-1/3} + 3\langle n \rangle^{-2/3} + \langle n \rangle^{-1}. \quad (22.79)$$

Из (22.78) (22.79) следует, что фактор исключения монотонно падает от $f = 8$ для $\langle n \rangle = 1$ (в предельно разреженном газе) до $f = 1$ для $\langle n \rangle = \infty$ (в предельно плотной конденсированной фазе).

Интегрирование в (22.76) начнем с самого грубого приближения:

а) нулевое приближение, в котором $f = \text{const}$. При этом из (22.76) получаем **нулевое уравнение состояния Русанова**

$$\bar{p}^{(0)} = -\frac{\ln(1 - f^{(0)}\varphi)}{f^{(0)}} + \bar{p}_l. \quad (22.80)$$

При $f^{(0)} = f_0$ формула (22.80) идентична газовому уравнению. Для однокомпонентного разреженного газа имеем $\langle n \rangle = 1$ и $f = 8$, так что (22.80) сводится к уравнению состояния Планка [573]

$$\bar{p} = -\frac{\ln(1 - 8\varphi)}{8} - a'\varphi^2. \quad (22.81)$$

В другом предельном случае — в максимально плотной конденсированной среде — имеем $\langle n \rangle = \infty$ и $f = 1$, так что (22.80) переходит в уравнение состояния, характерное для решеточных моделей [574].

Уравнение Планка (22.81) для разреженного газа дает правильное значение не только первого ($b_1 = 1$), но и второго коэффициента ($b_2 = 4$) в безразмерном вириальном разложении

$$\tilde{p} = \sum_j b_j \varphi^j. \quad (22.82)$$

б) Первое приближение является более точным по сравнению с нулевым, так как в нем фактор исключения считается линейной функцией от концентрации:

$$f^{(1)} = f_0 - k_1 \varphi, \quad (22.83)$$

где k_1 — постоянный коэффициент, от выбора которого зависит вид уравнения состояния. Из требования максимальной простоты вытекает значение $k_1 = (f_0/2)^2$. Тогда из (22.76) и (22.83) следует *первое уравнение состояния Русанова*

$$\tilde{p}^{(1)} = \frac{\varphi}{1 - (f_0/2)\varphi} + \tilde{p}_l. \quad (22.84)$$

Если \tilde{p}_l представить формулой (22.77), то (22.84) будет являться обобщенным уравнением Ван-дер-Ваальса, переходящим в однокомпонентном случае к своему традиционному виду

$$\tilde{p}^{(1)} = \frac{\varphi}{1 - 4\varphi} - \alpha' \varphi^2. \quad (22.84')$$

Чем меньше постоянная k_1 , тем шире охватываемый интервал состояний, но и ниже точность уравнения состояния. В газовой области при $k_1 = 34$ уравнение (22.84) правильно отображает не только два первых, но и третий ($b_3 = 10$), вириальный, коэффициент в разложении (2.82). При $k_1 < 64/3$ на изотерме появляется ван-дер-ваальсова петля, указывающая на возможность фазового перехода 1-го рода и критических явлений.

в) Второе приближение исходит из еще более точного представления зависимости f от концентрации:

$$f^{(2)} = \frac{f_0 - k_1 \varphi}{1 + k_2 \varphi}, \quad (22.85)$$

где k_1 и k_2 — две положительные постоянные, связь между которыми находят из значения начального отрицательного наклона $-K$

кривой $f(\varphi)$, определяемого вириальным разложением. Подстановка (22.85) в (22.76) приводит ко *второму уравнению состояния Русанова*:

$$\tilde{p}^{(2)} = \left(1 + \frac{k}{\beta}\right) \frac{\varphi}{1 - \beta\varphi} + \frac{k}{\beta^2} \ln(1 - \beta\varphi) + \tilde{p}_l, \quad (22.86)$$

где $k \equiv k_2$ и $\beta \equiv f_0 - K^{1/2}$. Для однокомпонентной системы $f_0 = 8$, $K = 34$, $\beta \approx 2,169$ и $k_2 \approx 3,662$, так что уравнение (22.86) принимает вид

$$\tilde{p}^{(2)} = 2,688 \frac{\varphi}{1 - 2,169\varphi} + 0,778 \ln(1 - 2,169\varphi) + \tilde{p}_l, \quad (22.86')$$

очень напоминающий комбинацию уравнений Ван-дер-Ваальса и Планка при выражении по формуле (22.77'). Последнее уравнение действует в широком интервале (до $\varphi = 0,461$) и дает правильные значения первых трех вириальных коэффициентов из десяти ныне известных [575]. Более того, на основе уравнения (22.86') можно предсказать для фактора критической сжимаемости ($P_c V_c / (kT_c) = \tilde{p}_c / \varphi_c$) значение 0,366, что заметно ближе к экспериментальному значению 0,292 [576], чем те, которые вытекают из уравнения Планка (0,386) или из уравнения Ван-дер-Ваальса (0,375).

А. И. Русанов [577] предложил общий алгоритм получения уравнений состояния в любом порядке приближений выше второго.

Если переписать (22.84') в размерной форме, то получим

$$P = \frac{kT}{V - 4v_0} - \frac{a}{V^2}, \quad (22.87)$$

т. е. уравнение состояния Ван-дер-Ваальса (22.28). До сих пор это уравнение трактовали как уравнение с постоянным исключенным объемом $b = 4v_0$, т. е. как одно из уравнений нулевого приближения (22.80). М. Планк первым [573] указал на то, что правильнее брать $b = 8v_0$ и что в таком случае вместо (22.87) или (22.84') правильной формой уравнения состояния является (22.81). (Этот результат М. Планка был воспроизведен в [578, 579].) Из (22.84') видно, что на самом деле уравнение Ван-дер-Ваальса является уравнением первого приближения с переменным исключенным объемом (22.83).

СТЕРЕОАТОМНАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

К настоящему времени установлено строение кристаллов более 300 тысяч химических веществ. Стереохимический и топологический анализ имеющейся структурной информации на атомарном, молекулярном и супрамолекулярном уровнях организации кристаллических веществ с целью выявления взаимосвязей между их составом, строением и свойствами является одной из важнейших задач кристаллохимии.

При исследовании структуры кристалла экспериментально определяют: 1) параметры элементарной ячейки кристалла ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$); 2) пространственную группу симметрии, указывающую правила, в соответствии с которыми на основе координат базисных атомов (каждый из них соответствует одному кристаллографическому сорту атомов) однозначно устанавливается положение всех симметрично эквивалентных атомов того же сорта; 3) координаты точек, отвечающих равновесным положениям ядер базисных атомов, содержащихся в элементарной ячейке кристалла.

Для того чтобы полученная трехмерная совокупность точек, характеризующая взаимное пространственное размещение ядер атомов относительно друг друга, приобрела наглядность, для каждого кристаллографического сорта атомов в структуре определяют значение координационного числа (КЧ) и указывают форму координационного полиэдра. Эти два взаимосвязанных параметра являются, по-видимому, наиболее широко используемыми в химии и кристаллохимии локальными характеристиками атомов в структуре кристаллов. Так, значение КЧ указывает число химических связей $A-X$, образованных атомом A с ближайшими соседними атомами X , а координационный полиэдр характеризует взаимную пространственную ориентацию этих связей. Точки, отвечающие ядрам химически связанных атомов A и X , попарно соединяют отрезками (валентными штрихами), символизирующими химические связи между соответствующими парами атомов. Очевидно, что тип возникающего при этом графа (вершины и ребра которого отвечают соответственно атомам и химическим связям между ними) полностью определяется тем, какие именно совокупности атомов попарно

соединены валентными штрихами. Поэтому и наглядное представление (или словесное описание) структуры любого вещества зависит от того, какие именно атомы в его составе считать химически связанными между собой.

Таким образом, задача определения КЧ некоторого атома в структуре кристалла неразрывно связана с фундаментальной концепцией теоретической химии — концепцией химической связи. За последнее столетие, в течение которого предметно обсуждается проблема выявления химически связанных атомов, для определения КЧ атомов в структуре кристаллов было предложено несколько способов. Во всех случаях введение критериев, позволяющих устанавливать КЧ атомов, связано с конкретной геометрической моделью строения кристаллического вещества, использующей тот или иной способ аппроксимации отдельных атомов и химических связей между ними.

23.1. Основные модели структуры кристаллов

В рамках классической кристаллохимии [580–585] проблема — «Какие именно атомы X связаны с рассматриваемым атомом A (т. е. входят в его первую координационную сферу) в структуре конкретного кристалла» — решается на основе анализа межатомных (межъядерных) расстояний, т. е. длин отрезков $r(A-X)$ (в структуре простых веществ $X=A$). Все атомы (A , X и др.), содержащиеся в составе кристаллического вещества, рассматриваются как жесткие сферы определенного радиуса (соответственно r_A , r_X и др.). Если экспериментальное значение $r(A-X) = r_A + r_X$, то соответствующая пара атомов считается химически связанной. При указанном подходе структура кристалла, по существу, рассматривается как трехмерная периодическая упаковка бесконечного множества шаров, причем атомам каждого химического (или кристаллографического) сорта отвечают шары определенного радиуса. Соотношение шаров разного радиуса определяется химическим и стехиометрическим составом вещества. Значение КЧ некоторого атома A равно числу соседних шаров, контактирующих с шаром, соответствующим атому A . Именно указанный классический метод определения КЧ атомов в структуре кристаллов, опирающийся на анализ легко рассчитываемых (если известны симметрия кристалла, метрика элементарной ячейки и координаты базисных атомов) данных

по межъядерным расстояниям, в настоящее время получил максимальное распространение.

Этому методу присущ ряд недостатков. В общем случае парное межатомное взаимодействие в структуре кристалла описывается в терминах сильной (ковалентной, ионной, металлической) или слабой (ван-дер-ваальсовой) химической связи. Поэтому атомы одного и того же элемента имеют не одно, а несколько значений кристаллохимических радиусов, отвечающих разным типам связи. Даже при определенном типе химической связи некоторый атом может быть охарактеризован несколькими значениями радиусов, которые зависят от целого ряда параметров, в том числе: а) самой искомой величины КЧ (в частности, системы ионных и металлических радиусов); б) степени окисления и спинового состояния атома (ионные радиусы) или в) порядка или кратности связи (системы ковалентных и металлических радиусов).

Для конкретной пары атомов А и Х с ковалентной или ионно-ковалентной связью между ними межатомное расстояние $r(A-X)$ в общем случае может изменяться в значительных пределах. Вариацию $r(A-X)$ объясняют, в частности, изменением кратности и степени ионности (ковалентности) связей под действием целого ряда причин. Поскольку в структуре некоторого соединения один и тот же атом одновременно может участвовать в образовании химических связей нескольких типов, очевидно, что моделировать такой атом одной сферой фиксированного радиуса невозможно. Поэтому при интерпретации экспериментально наблюдаемых различий межатомных расстояний между атомами в структуре кристаллов в настоящее время широко используют эмпирические зависимости длины связи от ее силы (или валентного усилия). Согласно второму правилу Полинга [585], значение валентного усилия S_i некоторого атома А при образовании связи $A-X_i$ в полиэдре AX_n зависит от степени окисления (или формальной валентности) V_A центрального атома и его КЧ по отношению к атомам Х. Так, если все n связей $A-X$ равноценны, то каждой из них отвечает валентное усилие

$$S_i = V_A / \text{КЧ}. \quad (23.1)$$

Следует отметить, что введенное Л. Полингом представление о валентном усилии связи явилось попыткой использовать при анализе кристаллоструктурных данных классические представления о валентности, согласно которым целочисленное значение валентно-

сти некоторого атома равно числу отданных или присоединенных этим атомом электронов. Именно такой смысл термина «валентность» V_A подразумевается в тех случаях, когда речь идет об одновалентном натрии, трех- или пятивалентной сурьме, четырехвалентном углероде, шестивалентном уране, двухвалентном кислороде и т. д. Однако классические представления о химической связи как результате образования двумя взаимодействующими атомами, по крайней мере, одной общей электронной пары удавалось использовать только при условии, что для центрального атома A координационное число $KЧ \leq V_A$.

В этом случае, характерном для соединений с молекулярной структурой (т. е. для кристаллохимии органических соединений), в соответствии с (23.1) $S_i \geq 1$, поэтому интерпретация кристаллоструктурных данных, с классических позиций, не вызывает трудностей. Однако ситуация существенно меняется, если в структуре вещества для атомов $KЧ < V_A$. Именно в этом случае, характерном для кристаллохимии неорганических и координационных соединений (т. е. соединений преимущественно с полимерной, а не молекулярной структурой), согласно (23.1), $S_i < 1$. В результате у атома A в координационном полиэдре AX_n недостаточно валентных электронов для образования n равноценных двухэлектронных связей. Например, как известно, в однотипных структурах $NaCl$ и MgO атомы металла (одно- и двухвалентного) имеют $KЧ$, равное шести. Поэтому, учитывая (23.1), получаем, что значения S_i для связей $Na-Cl$ и $Mg-O$ равны соответственно $1/6$ и $1/3$. Поскольку граничный случай $S_i = 1$ (при $KЧ = V_A$) отвечает образованию n одинарных связей, можно сказать, что с помощью соотношения (23.1) Л. Полинг, по существу, ввел в неорганическую кристаллохимию представление о связях с кратностью меньше единицы. При этом для характеристики таких связей вместо термина «кратность связи», который широко используется при $S_i \geq 1$ (поскольку по сути значение S_i численно равно классической кратности связи), и были использованы синонимы «сила», или «валентное усилие», связи.

Если атомы A , находясь в одном и том же валентном состоянии, образуют неискаженные координационные полиэдры AX_n с разным n (т. е. разным $KЧ$), то можно получить реперные точки, позволяющие построить уравнение, описывающее зависимость валентного усилия S_i связи $A-X$ от ее длины $r_i(A-X)$. Поскольку при

возрастании КЧ атома А значения $r(A-X)$ увеличиваются, то, в соответствии с (23.1) величина S_i должна уменьшаться с ростом $r_i(A-X)$. Известны функциональные зависимости $S(r)$ или $r(S)$:

$$S_i = (r_i/r_1)^{-N}, \quad (23.2)$$

$$S_i = e^{(r_1-r_i)/0,37}, \quad (23.3)$$

$$r_i = r_1 - b \ln S_i, \quad (23.4)$$

где r_1 — расстояние, при котором сила связи А-Х равна единице валентного усилия (т. е. выполняется условие КЧ = V_A), а N или b — эмпирические коэффициенты, зависящие от природы атомов.

Универсальная зависимость $S(r)$ или $r(S)$, пригодная для атомов любых элементов, вряд ли может быть найдена. Более того, следует отметить, что для некоторой пары атомов А и Х коэффициенты в уравнениях вида (23.2)–(23.4), включая значение r_1 , являющееся эмпирической константой, зависят от используемых «реперных» наборов данных.

Тем не менее именно благодаря использованию зависимостей $S(r)$ или $r(S)$, оперирующих значениями межатомных расстояний А-Х, удалось (правда, в завуалированной форме) отказаться от практического использования дискретных систем кристаллохимических радиусов, которые не смогли и не смогут объяснить экспериментально наблюдаемую и практически непрерывную (в некотором диапазоне, зависящем от природы атомов А и Х, их валентного состояния и термодинамических условий) вариацию расстояний $r(A-X)$ между атомами некоторой пары элементов в структуре кристаллов разных соединений, содержащих координационные полиэдры AX_n . Поэтому неудивительно, что именно зависимости типа (23.2)–(23.4), а не кристаллохимические радиусы в настоящее время чаще используются для оценки КЧ в тех случаях, когда координационные полиэдры атомов А, находящихся в окружении атомов Х, по тем или иным причинам сильно искажены. Реально такое искажение проявляется в наличии у атома А совокупности монотонно увеличивающихся межатомных расстояний, образующих (с теми или иными натяжками), по существу, арифметическую прогрессию $r(A-X_n) = r(A-X_0) + n\Delta r$ с $n = 0, 1, 2, \dots$ и разностью прогрессии Δr . В таких ситуациях практическое использование классического метода определения КЧ вызывает серьезные затруднения, особенно если Δr значительно больше погрешности $\sigma(r)$ в определении

межатомных расстояний, а между соседними значениями $r(A-X_n)$ и $r(A-X_{n+1})$ нет резкого скачка, существенно превышающего величину Δr . При интерпретации кристаллоструктурных данных такого типа значительную роль начинает играть субъективный фактор, замаскированный либо ссылками на уже имеющиеся и «подходящие» по результатам публикации, либо так называемыми кристаллохимическими соображениями.

С увеличением числа структурно изученных соединений появляется все больше экспериментальных фактов, указывающих на отсутствие четкой и однозначной границы между сильными и слабыми межатомными взаимодействиями. Об этом свидетельствует, в частности, существование эквивалентных терминов *специфические взаимодействия* и *вторичные связи*, которые используют при обсуждении межатомных контактов с расстояниями, промежуточными между принятыми в качестве классических химических связей $A-X$ и ван-дер-ваальсовых взаимодействий $A \dots X$ [586].

Аппроксимация атомов жесткими (недеформируемыми) сферами, сыгравшая исключительно важную роль в становлении кристаллохимии, вошла в противоречие с современными представлениями о природе химической связи. Даже в предположении сферической формы распределения электронной плотности у изолированных атомов A и X образование между ними сильной химической связи (например, ковалентной) является результатом перекрывания внешних валентных орбиталей атомов, которое можно рассматривать как их «взаимопроникновение» [581]. Так как на основании кристаллоструктурных данных оценить величину этого взаимопроникновения (или перекрывания орбиталей) затруднительно, то даже наиболее простая и устоявшаяся система атомных радиусов (ковалентных или металлических) теряет физический смысл. Даже без привлечения дополнительных аргументов вышеизложенное свидетельствует об условности описания атомов в кристалле как жестких шаров определенного радиуса. Если же учесть, что распределение электронной плотности некоторого атома в кристаллическом поле утрачивает сферическую форму, то само понятие радиуса атома в структуре кристалла становится весьма условным [581].

Поскольку понятие кристаллохимического радиуса атома теряет непосредственный физический смысл, размеры атома в структуре кристалла или многоатомной молекулы становится естественнее

характеризовать объемом некоторой области, включающей в себя ядро атома и называемой областью действия атома, или атомным доменом [582, 586]. Существует несколько способов выбора атомного домена, из которых наиболее широко известен предложенный Р. Бейдером [587]. В рамках его модели любой атом задается объединением ядра-аттрактора с его бассейном в векторном поле градиента электронной плотности $\nabla\rho(x, y, z)$. Важную роль в предложенном подходе играет анализ топологии функции $\rho(x, y, z)$, характеризующей распределение электронной плотности в пределах атомного домена. Как известно, электронная плотность является фундаментальной характеристикой, которая экспериментально измеряется при определении структуры кристаллов и молекул. Функция $\rho(x, y, z)$ имеет конкретное значение в каждой точке и представляет собой скалярное поле, вид которого обусловлен силами, действующими на электронную плотность со стороны ядер атомов, входящих в состав вещества.

Р. Бейдер показал, что топологические свойства этого поля в области каждого атома можно охарактеризовать с помощью критических точек, т. е. точек, в которых первые производные $\rho(x, y, z)$ равны нулю. Таким образом, критические точки определяют положения максимумов, минимумов и седловых точек в распределении электронной плотности. Свойства же векторного поля градиента электронной плотности $\nabla\rho(x, y, z)$ характеризуются в каждой точке пространства его направлением и величиной, при этом совокупность точек с $\nabla\rho(x, y, z) = 0$ задает поверхность нулевого потока, которая характеризует размер и форму атомного домена в структуре вещества.

Согласно Р. Бейдеру [587], критические точки различаются кривизной функции $\rho(x, y, z)$. Любая критическая точка численно характеризуется двумя параметрами — рангом ω и знаком σ . Ранг критической точки равен числу ненулевых значений кривизны функции $\rho(x, y, z)$ в этой точке. Признак σ является суммой знаков трех значений кривизны (для каждой из координатных осей трехмерного пространства). Например, критической точке с тремя ненулевыми значениями кривизны (одним положительным и двумя отрицательными) отвечает $\sigma = 1 - 2 = -1$, и она является точкой типа $(3, -1)$. Существенно, что все критические точки имеют непосредственный физический смысл. Так, глобальные максимумы функции $\rho(x, y, z)$ (критические точки типа $(3, -3)$) отвечают поло-

жениям ядер атомов, локальные минимумы (точки $(3, 3)$ на границе области действия) интерпретируются как центры пустот структуры, седловые точки $(3, -1)$ и $(3, 1)$ — соответственно как «центры» химических связей и атомных циклов. Таким образом, в рамках модели Р. Бейдера КЧ некоторого атома определяется общим числом соответствующих ему критических точек типа $(3, -1)$. Однако практическая реализация этого метода требует проведения трудоемких квантово-химических расчетов *ab initio* или прецизионного рентгеноструктурного эксперимента для точной оценки функции $\rho(x, y, z)$, что существенно ограничивает область его применимости. Поэтому примеры определения атомных областей действия в кристаллах по Бейдеру немногочисленны, хотя методологическая ценность подхода несомненна.

В связи с этим отметим, что в отличие от классического подхода, в рамках которого структура кристалла трактуется как трехмерно-периодическая упаковка жестких сфер некоторого радиуса, с позиций модели Бейдера, кристалл представляет собой разбиение пространства. Взаимное пространственное размещение некоторых тел образует упаковку, если у этих тел отсутствуют общие внутренние точки [588]. Примером упаковок может служить любое взаимное расположение жестких тел: шаров, многогранников и т. д. Среди всех таких упаковок выделяются плотнейшие, у которых коэффициент упаковки (Δ_3), равный отношению объема, занятого всеми телами, к полному объему пространства, максимален.

Известно, что простейшими представителями плотнейших периодических упаковок равных жестких шаров в трехмерном пространстве являются гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ) и гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК) с $\Delta_3 = 0,7405$. В качестве примера на рис. 33, а приведена двумерная гексагональная плотнейшая упаковка жестких сфер. Если же некоторые тела (например, шары) при сближении способны взаимно деформироваться, то в результате они могут полностью заполнить все пространство и образовать разбиение, т. е. такое взаимное размещение тел, при котором любая точка пространства принадлежит хотя бы одному из этих тел (кроме точек, которые находятся на границах тел и могут быть общими). Например, мягкие шары, деформируясь, в пределе превращаются в выпуклые полиэдры, заполняющие все пространство. Для двумерной упаковки, изображенной на рис. 33, а, результат такой деформации продемонстрирован на рис. 33, в. Та-

ким образом, разбиение можно одновременно рассматривать и как плотнейшую упаковку легко деформируемых частиц.

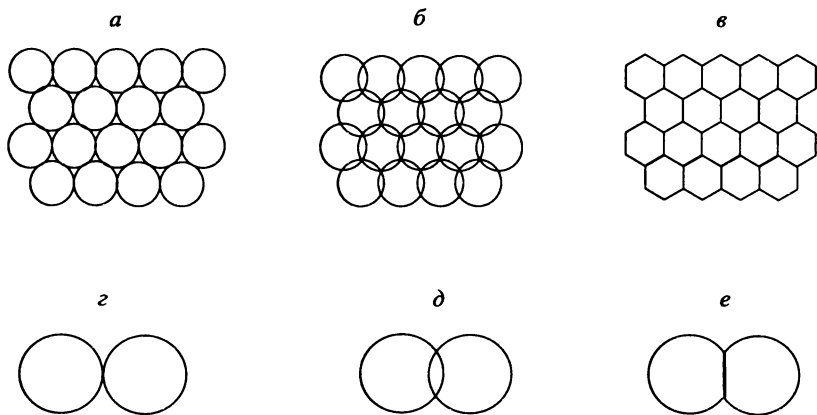


Рис. 33. Фрагмент двумерной кристаллической решетки, рассматриваемой как плотнейшая шаровая упаковка (а), редчайшее покрытие плоскости равными шарами (б) и разбиение Вороного—Дирихле (в).

При образовании плотнейшей упаковки два соседних «жестких» атома могут только соприкоснуться друг с другом (г), тогда как при образовании покрытия два соседних «мягких» атома должны перекрываться (взаимопроникать) (д), а при образовании разбиения Вороного—Дирихле — взаимно деформироваться (е).

Если каждому из полиэдров разбиения сопоставить описанный вокруг него шар, то совокупность таких пересекающихся шаров будет образовывать покрытие пространства, в котором любая точка пространства принадлежит хотя бы одному шару. Важнейшей характеристикой покрытия является коэффициент покрытия Θ_3 , определяемый аналогично Δ_3 , однако поскольку шары пересекаются, то в отличие от Δ_3 коэффициент $\Theta_3 > 1$.

Любому способу взаимного размещения точек в пространстве теоретически отвечает бесчисленное множество покрытий, различающихся значением Θ_3 . Из всех возможных покрытий пространства наиболее экономным является «редчайшее», которому соответствует наименьший возможный радиус пересекающихся шаров и, как следствие, — минимальное значение Θ_3 . В двумерном случае расположение эквивалентных точек, отвечающее редчайшему покрытию (рис. 33, б), совпадает с таковым для плотнейшей упаковки (рис. 33, а). Однако в трехмерном случае ситуация принципиально отличается — редчайшему покрытию отвечает только объемно-

центрированная кубическая (ОЦК) решетка, которой соответствует минимальное значение $\Theta_3 = 1,46$ [588]. Для сравнения укажем, что расположению центров шаров на решетке любой из плотнейших упаковок (ГПУ или ГЦК) соответствует $\Theta_3 = 2,09$.

Отметим, что модель редчайшего покрытия трехмерного пространства шарами до последнего времени в теории твердого тела практически не использовалась, хотя представление атомов деформируемыми сферами и анализ энергетических различий между плотнейшими шаровыми упаковками и ОЦК-решеткой применяются в современных теориях строения кристаллического вещества [589].

Деформацию тел, при которой происходит разбиение пространства, можно рассматривать как процесс формирования стереоэдров (конгруэнтных выпуклых полиэдров, полностью заполняющих трехмерное пространство и связанных друг с другом операциями пространственной симметрии) из равных «мягких» тел произвольной формы. Важным частным случаем стереоэдров являются *полиэдры Вороного—Дирихле* (ВД), использовать которые для кристаллохимического анализа впервые предложил П. Ниггли [581, 582].

Полиэдром ВД (или атомным доменом) некоторого атома А называется выпуклый многогранник, ограниченный плоскостями, которые проведены через середины отрезков, связывающих этот атом с его соседями, перпендикулярно этим отрезкам. Например, если атом А окружен в кристалле шестью атомами Х, образующими координационный полиэдр в виде правильного октаэдра, то полиэдр ВД этого атома имеет форму куба. Таким образом, общее число атомов, окружающих некоторый атом А в структуре кристалла, равно числу граней его полиэдра ВД, так как каждая грань полиэдра ВД отвечает одному соседнему атому. Поскольку каждому кристаллографическому сорту атомов в структуре соединения соответствует определенный полиэдр ВД, структуру кристалла в целом можно рассматривать как совокупность полиэдров ВД соприкасающихся конгруэнтными гранями и полностью заполняющих все пространство кристалла, так как любая его точка принадлежит хотя бы одному полиэдру ВД. Иначе говоря, разбиение ВД представляет собой такое пространственное размещение полиэдров, которое одновременно является как упаковкой, так и покрытием, причем при разбиении $\Delta_3 = \Theta_3 = 1$.

Долгое время считалось, что полиэдры ВД, при построении которых любой отрезок, соединяющий ядра двух соседних атомов, разрезается плоскостью, проходящей точно через центр отрезка (коэффициент деления отрезка $K_d = 0,5$), можно использовать при кристаллохимическом анализе только тех систем, в которых все атомы химически эквивалентны. В частности, как отмечалось [590–592], в структуре простых веществ полиэдр ВД можно рассматривать как геометрический образ атома в определенном кристаллическом поле и считать полиэдр ВД областью действия этого атома, так как любая точка этой области располагается ближе к «своему» атому, чем к любому соседнему такой же химической природы. Поскольку проблема учета химической природы атомов при выборе значений K_d в структуре кристаллов, содержащих атомы разных элементов, уже неоднократно и достаточно подробно обсуждалась [590, 593], отметим, что предлагавшиеся альтернативные способы выбора «правильного» значения K_d каких-либо ощутимых результатов не дали. Так, выбор $K_d \neq 0,5$ приводит в общем случае к появлению областей пространства, не относящихся ни к одной из областей действия атомов кристаллической решетки, вследствие чего такое деление пространства уже не является разбиением. Кроме того, если при выборе значений K_d для гетероядерных контактов А–Х учитывать фиксированные значения тех или иных кристаллохимических радиусов атомов А и Х, то возвращаемся к уже упомянутой ранее проблеме их неоднозначного определения.

Влияние выбора значений K_d на форму области действия и состав координационной сферы атома было подробно проанализировано [540] на примере 276 кислородсодержащих соединений шестивалентного урана. Полученные результаты показали, что изменение (в физически осмысленных пределах) значения K_d практически не сказывается на комбинаторных свойствах областей действия атомов, и применение полиэдров ВД вполне оправданно, по крайней мере, при исследовании тех характеристик областей действия, которые инвариантны относительно преобразования подобия. Кроме того, с помощью полиэдров ВД можно исследовать также метрические характеристики областей действия, если важны их относительные, а не абсолютные величины (например, постоянство объема). В предположении соответствия граней полиэдра ВД и поверхностей нулевого потока в модели Бейдера рассмотренные ранее

Таблица 18. Взаимосвязь характеристик полиэдра ВД, особенностей функции электронной плотности и топологических элементов структуры кристалла

Параметр полиэдра ВД	Геометрический объект, пересечение которого с гипергранью полиэдра ВД соответствует критической точке и определяет тип «основности» гиперграни	Тип критической точки по Бейдеру	Особенности функции $\rho(x, y, z)$	Топологический элемент структуры
Центральная точка	—	(3, -3)	Глобальный максимум	Ядро атома
Грань	Отрезок, соединяющий атомы, полиэдры ВД которых инцидентны этой грани	(3, -1)	Седловая точка	«Центр» химической связи
Ребро	Плоскость, проходящая через атомы, полиэдры ВД которых инцидентны этому ребру	(3, 1)	Седловая точка	Центр цикла
Вершина	Полиэдр, вершинами которого являются атомы, чьи полиэдры ВД инцидентны этой вершине	(3, 3)	Локальный минимум	Центр пустоты

топологические особенности функции $\rho(x, y, z)$, а именно, положение критических точек в пределах области действия атома, могут быть связаны с характеристиками соответствующего полиэдра ВД (табл. 18).

23.2. Полиэдры Вороного—Дирихле

Прежде чем перейти к обсуждению проблем современной кристаллохимии, для решения которых могут применяться полиэдры ВД, подробнее познакомимся с некоторыми их характеристиками. Полиэдр ВД любого атома в структуре некоторого кристалла можно охарактеризовать следующими важнейшими количественными параметрами [594–595]: $V_{\text{ПВД}}$ — объем полиэдра ВД; $R_{\text{СД}}$ — радиус сферы, объем которой равен объему полиэдра ВД; N_f — число граней полиэдра ВД; D_A — смещение ядра атома из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД.

В качестве примера на рис. 34 изображены полиэдры ВД атомов в структуре кристаллов некоторых металлов и неметаллов. Отметим, что каждая грань полиэдра ВД атома А, находящегося в окружении атомов Х (включая и случай $X=A$), отвечает одному пар-

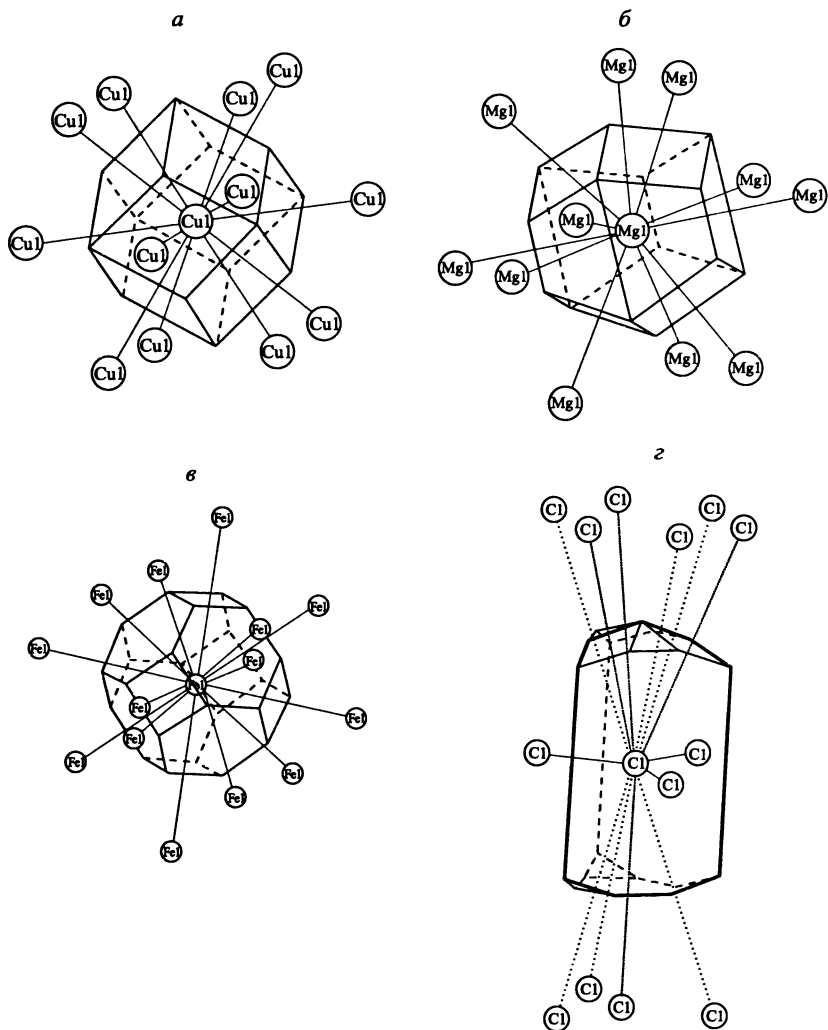


Рис. 34. Полиэдры Вороного—Дирихле атомов в структуре кристаллов: а — Cu (ГЦК); б — Mg (ГПУ); в — α -Fe (ОЦК); г — C (графит).

ному межатомному взаимодействию. В классической кристаллохимии каждое такое взаимодействие характеризуют только межатомным расстоянием $r(A-X)$. Использование же полиэдров ВД позволяет охарактеризовать каждое межатомное взаимодействие $A-X_i$ тремя новыми параметрами: размером площади общей грани S_i полиэдров ВД соседних атомов A и X_i , значением телесного угла Ω_i , под которым общая грань полиэдров ВД атомов видна из точки, отвечающей положению ядра любого из них, а также объемом бипирамиды V_i , в основании которой лежит общая грань полиэдров ВД атомов A и X , а ядра атомов находятся в апикальных позициях этой бипирамиды.

В то время как в классической кристаллохимии используется только высота такой бипирамиды (она равна длине связи $A-X_i$), чрезвычайно важным параметром межатомного взаимодействия является значение телесного угла Ω_i , отвечающего парному взаимодействию. В связи с этим заметим, что значение Ω_i численно равно площади сегмента сферы единичного радиуса, высекаемого пирамидой, в вершине которой находится атом A , а в основании лежит грань S_i полиэдра ВД этого атома (рис. 35). Иначе говоря, значение Ω_i равно величине телесного угла, под которым грань S_i «видна» из точки, в которой располагается ядро атома A или X_i . Существенно, что в структуре кристаллов сумма телесных углов Ω_i , отвечающих всем парным межатомным взаимодействиям с участием некоторого атома, постоянна и равна 4π ср. Далее, для упрощения телесные углы, отвечающие парным межатомным взаимодействиям, во всех случаях будут выражаться не в стерадианах, а в процентах от полного телесного угла, равного 4π ср.

Итак, в отличие от общепринятой геометрической модели структуры кристалла (упаковки жестких сфер), в которой, по существу, единственной характеристикой химической связи $A-X$ является межъядерное расстояние, т. е. отрезок $r(A-X)$, в стереоатомной модели трехмерным образом химической связи $A-X$ является бипирамида, в аксиальных позициях которой находятся сами атомы A и X , а в экваториальной плоскости — общая грань полиэдров ВД этих атомов (см. рис. 35). Основными характеристиками бипирамиды являются ее высота, которая тождественна межатомному расстоянию $r(A-X)$, и телесный угол Ω при вершине бипирамиды, занятой атомом A (или X). Существенно, что постоянство $r(A-X_i)$ в полиэдре $AХ_n$ является лишь необходимым условием для заклю-

чения о равноценности связей А-Х, тогда как достаточным условием является только одновременное постоянство как $r(A-X_i)$, так и $\Omega(A-X_i)$ в структуре кристалла.

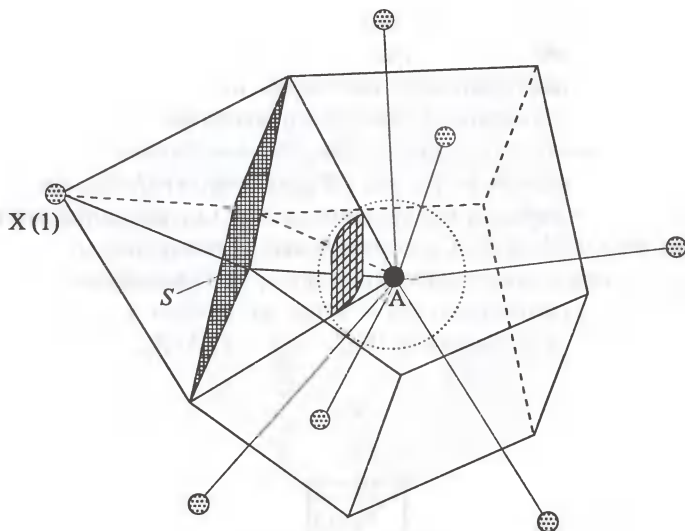


Рис. 35. Полиэдр ВД атома А (черный кружок) в форме пентагональной призмы.

С классической точки зрения, атом А связывает семь атомов Х (заштрихованные кружки) и образует координационный полиэдр в виде пентагональной бипирамиды $AХ_7$. Каждой связи А-Х отвечает определенная грань полиэдра ВД, которая проходит перпендикулярно этой связи через ее центр. Трехмерным образом связи А-Х(1) является бипирамида, в основании которой лежит общая грань S (выделена штриховкой) полиэдров ВД атомов А и Х(1), а в вершинах бипирамиды размещаются сами атомы А и Х(1). Для упрощения рисунка отрезок А-Х(1), символизирующий связь и являющийся высотой этой бипирамиды, не показан. Вокруг ядра атома А проведена сфера (изображена пунктиром) единичного радиуса, площадь поверхности которой равна $4\pi r^2 = 4\pi$ ср. Телесный угол Ω , отвечающий связи А-Х(1), равен площади сегмента сферы единичного радиуса (сегмент отмечен крупной штриховкой в левой части сферы), высекаемого пирамидой, в вершине которой находится атом А, а в основании лежит грань S_i полиэдра ВД.

В качестве иллюстрации рассмотрим двумерные комплексы $AХ_4$ с четырьмя идентичными по длине расстояниями А-Х. В двумерном случае в комплексе $AХ_n$ все n связей А-Х равноценны, если каждой из них отвечает $\Omega(A-X_i) = 2\pi/n$ (в трехмерном случае $\Omega(A-X_i) = 4\pi/n$), т. е. при $n = 4$ $\Omega(A-X_i) = 2\pi/4 = 90^\circ$. Поэтому равноценность четырех связей А-Х наблюдается лишь тогда, ко-

гда атомы X находятся в вершинах квадрата (рис. 36, а), так как при любом ином способе размещения атомов X вокруг A, несмотря на равенство $r(A-X_i)$, связи A-X заведомо будут в той или иной степени неравноценны. Количественно охарактеризовать эту неравноценность как раз и позволяют значения $\Omega(A-X_i)$. Например, как видно из рис. 36, б, на котором лишь один атом X_4 незначительно по сравнению с рис. 36, а сместился вправо (при фиксированном $r(A-X_i)$), изменение даже одного значения $\Omega(A-X_i)$ приводит к неравноценности телесных углов, соответствующих и трем другим связям, несмотря на то, что все расстояния $r(A-X_i)$ идентичны. Аналогичная ситуация наблюдается и при смещении одного атома (X_4) по линии связи A-X в направлении атома A (или при удалении от него). Хотя в этом случае (рис. 36, в) все валентные углы X-A-X равны 90° , соответствующие этим же связям «телесные» углы $\Omega(A-X_i) \neq 90^\circ$ и отличаются ($\Omega(A-X_1) = \Omega(A-X_3)$) друг от друга.

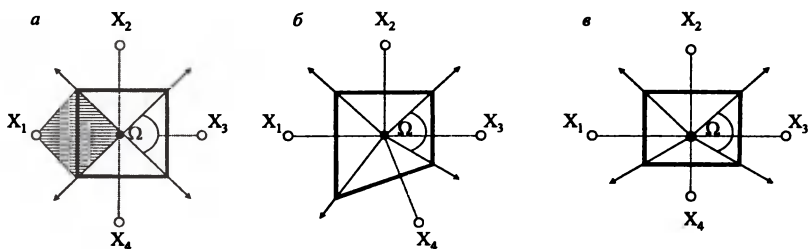


Рис. 36. Двумерные «полиэдры» Вороного—Дирихле атома A в двумерном комплексе AX_4 .

Жирные линии — границы «двумерного полиэдра ВД» (четырёхугольника), каждая сторона которого отвечает одной «грань полиэдра» ВД. Угол, образуемый соседними стрелками, соответствует «телесному» углу $\Omega(A-X_i)$ соответствующей связи A-X. Двумерный аналог «бипирамиды», являющейся геометрическим образом связи A-X в трехмерном случае, показан штриховкой.

Указанные примеры свидетельствуют, что величины $\Omega(A-X_i)$ чутко реагируют на любые изменения во взаимном положении атомов X вокруг атомов A. Поэтому при анализе координационных полиэдров AX_n следует обращать внимание не только на $r(A-X)$ или валентные углы X-A-X, но и на значения телесных углов $\Omega(A-X_i)$, отвечающих соответствующим связям.

Таким образом, в стереоатомной модели структуры кристалла важнейшим параметром химической связи A-X является значение телесного угла Ω , под которым общая грань полиэдров ВД двух атомов видна из точки, отвечающей положению ядра любого из

них. В рамках этой модели критерием наличия межатомного взаимодействия A и X в структуре кристалла является условие, что телесный угол соответствующей грани полиэдра $ВД$ имеет ненулевое значение. Будем далее называть все атомы X , удовлетворяющие требованию $\Omega(A-X) > 0$, атомами окружения (или соседями) атома A . Отметим, что в общем случае атомы окружения X подразделяются на два типа. Атомы X , для которых центры отрезков $A-X$ лежат на поверхности полиэдра $ВД$ атома A , назовем прямыми соседями атома A . Те же атомы X , для которых центры отрезков $A-X$ не лежат на поверхности полиэдра $ВД$ атома A , назовем непрямыми соседями и условимся далее отмечать все связанные с ними характеристики символом $\#$ (например, $r(A-\#X)$). Различие между прямыми и непрямыми соседями для двумерного случая показано на рис. 37.

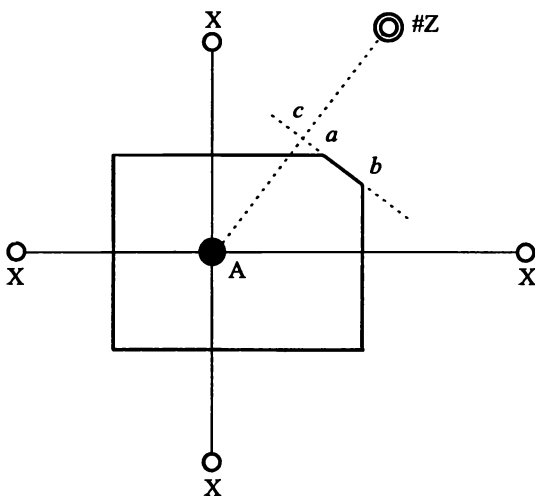


Рис. 37. Различие между прямыми (атомы X) и непрямыми (атом $\#Z$) соседями атома A в его координационной сфере.

В представленном двумерном случае (ядра всех шести атомов лежат в плоскости рисунка) «полиэдр» $ВД$ атома A , окруженного четырьмя атомами X и одним атомом $\#Z$, представляет собой пятиугольник. Центры отрезков $A-X$ лежат на соответствующих ребрах (в трехмерном случае — гранях) полиэдра $ВД$, проходящих перпендикулярно этим отрезкам через их центры. Для непрямого соседа центр отрезка $A-\#Z$ (точка c) не лежит на ребре ab , существование которого обусловлено наличием атома $\#Z$ в координационной сфере атома A . Таким образом, пунктирный отрезок, символизирующий связь $A-\#Z$, не пересекает соответствующую ему грань полиэдра $ВД$.

Систематический анализ характеристик полиэдров ВД атомов металлов А, находящихся в структуре кристаллов в окружении атомов неметаллов Х фиксированной природы, показал, что с ростом межатомных расстояний $r(A-X)$ наблюдается достаточно закономерное уменьшение значений соответствующих им телесных углов $\Omega(A-X)$. Практически для всех изученных совокупностей полиэдров $AХ_n$ распределения (Ω, r) в первом приближении описываются линейной зависимостью типа

$$\Omega(A - X) = a - br(A - X) \quad (23.5)$$

с модулем коэффициента корреляции ρ в диапазоне $0,9 < \rho < 1$. Коэффициенты a и b в соотношении (23.5) зависят от природы атомов А и Х. Некоторые примеры распределений (Ω, r) представлены на рис. 38.

Систематический анализ кристаллов, содержащих в своей структуре координационные полиэдры $AХ_n$, показал, что обычно общее число граней полиэдра ВД (N_f) больше, чем классическое КЧ атома А. Для любого полиэдра ВД (или их некоторой совокупности) можно легко установить число невалентных взаимодействий (N_{nb}), приходящихся на одну валентную связь, поскольку оно равно $(N_f - \text{КЧ}) / \text{КЧ}$. Имеющиеся данные показывают, что величина N_{nb} , как правило, максимальна при небольших КЧ атомов А, а с ростом КЧ в основном уменьшается до нуля. Сравнительно большие значения N_{nb} , достигающие пяти, наблюдаются при КЧ, равном трем или четырем (при квадратной координации), т.е. в тех случаях, когда за счет трех или четырех граней А-Х не может образоваться замкнутый полиэдр ВД. Отметим, что основная доля невалентных взаимодействий обычно отвечает атомам, которые играют роль не прямых соседей. Кроме того, практически во всех соединениях, содержащих координационные полиэдры $AХ_n$, значительное число невалентных взаимодействий соответствует контактам типа А...Х. При этом если связям А-Х отвечают сравнительно короткие $r(A-X)$ и большие $\Omega(A-X)$, то невалентные взаимодействия, наоборот, характеризуются весьма большими значениями $r(A...X)$ и малыми $\Omega(A...X)$. Существенно, что, несмотря на указанное различие валентных и невалентных взаимодействий атомов А и Х, как правило, все они одновременно подчиняются одной и той же зависимости типа (23.5).

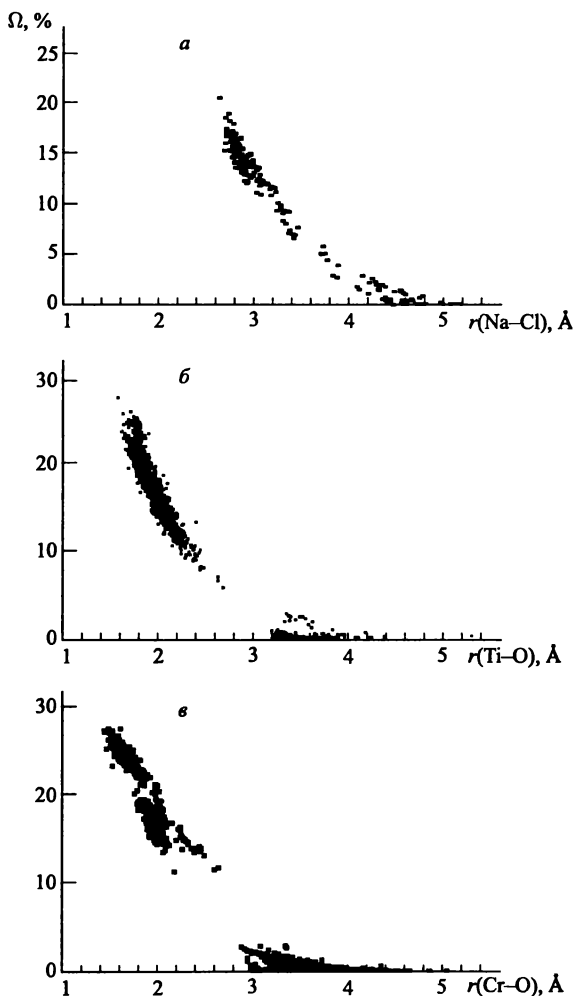


Рис. 38. Зависимость телесных углов Ω (% от 4π ср) общих граней полиэдров ВД атомов А и X от межатомных расстояний, соответствующих этим граням.

а — полиэдры NaCl_n ($n = 6, 7, 8$). Учтены 42 сорта атомов натрия. Для зависимости $\Omega(\text{Na-Cl}) = 38,7(3) - 8,3(1)r(\text{Na-Cl})$ коэффициент корреляции $\rho = 0,973$ для 389 граней Na-Cl или Na...Cl; б — полиэдры TiO_n ($n = 4, 5, 6, 7, 8$). Учтен 801 сорт атомов Ti(IV). Для зависимости $\Omega(\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{O}) = 38,66(9) - 11,05(4)r(\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{O})$ $\rho = -0,967$ для 5341 грани типа Ti-O или Ti...O; в — полиэдры CrO_n ($n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$). Учтены 530 сортов атомов хрома (в том числе 305 — Cr(VI), 10 — Cr(V), 17 — Cr(IV), 170 — Cr(III) и 28 — Cr(II)). Для зависимости $\Omega(\text{Cr-O}) = 40,1(1) - 10,82(4)r(\text{Cr-O})$ $\rho = -0,968$ для 3985 граней типа Cr-O или Cr...O.

Существование корреляций (23.5) является необходимым и достаточным условием, чтобы сделать заключение о наличии ближнего порядка во взаимном размещении атомов А и Х в структуре кристаллов, обусловленного образованием совокупности химических связей А-Х.

При определении КЧ атомов обычно принято учитывать только сильные (ковалентные, ионные или металлические) химические связи. Поэтому отметим, что обе обсуждаемые модели — классическая и стереоатомная — не позволяют на основании анализа только одних абсолютных значений межатомных расстояний $r(A-X)$ (без учета эмпирических зависимостей $S(r)$) или телесных углов граней полиэдров ВД делать априорные заключения о прочности тех или иных связей, а значит, и о значениях КЧ атомов, участвующих в их образовании.

Рассмотрим реальный пример. Пусть два простых вещества (А — одна из модификаций кристаллического гелия, существующая при 29 кбар и 1,73 К, В — высокотемпературная β -модификация тория) изоструктурны: относятся к пространственной группе $Im\bar{3}m$ с $Z = 2$, содержат по одному кристаллографическому сорту атомов с координатами (0, 0, 0) и имеют одинаковый параметр элементарной кубической ячейки $a = 4,110 \text{ \AA}$. Геометрические характеристики окружения атомов в структуре соответствующего кристалла А (или В), формально достаточные для определения их КЧ, приведены в табл. 19.

Таблица 19. Характеристики перекрываний атомных сфер в структурах β -Th и He

Центральный атом	$R(A - A)$, \AA (A=He или A=Th)	Число атомов окружения	Абсолютное значение перекрывания (\AA^3) двух сфер с разными радиусами				Тип перекрывания
			$r_S \times r_S$	$r_S \times R_{CD}$	$R_{CD} \times r_S$	$R_{CD} \times R_{CD}$	
He	3,559	8	0	0	0	0,704	Π_1
	4,110	6	0	0	0	0	—
β -Th	3,559	8	0,005	0,198	0,198	0,704	Π_4
	4,110	6	0	0	0	0	—

r_S — слейтеровский радиус, R_{CD} — радиус сферического домена.

На основе указанного критерия $r(A-X) = r_A + r_X$ и требования $\Omega(A-X) > 0$ можно заключить, что атомы А (или В) в структу-

ре окружены 14 одноименными соседними атомами, причем восемь равноценных связей, имеющих идентичные значения r_1 (или Ω_1), прочнее, чем шесть остальных, так как $r_1 < r_2$, а $\Omega_1 > \Omega_2$. Однако установить природу этих связей невозможно, поскольку в зависимости от сложившихся суждений о природе веществ А и В эти связи могут оказаться как сильными (ковалентными или металлическими), так и слабыми (ван-дер-ваальсовыми). Тем самым на основании идентичных кристаллографических и геометрических данных (см. табл. 19) будут сделаны совершенно разные выводы, по сути, заранее согласованные с разными физическими свойствами этих веществ. Так, для β -Th будет сделан вывод об образовании атомом тория восьми или 14 металлических связей и соответственно $KЧ_{Th} = 8$ или $KЧ_{Th} = 8 + 6$. В случае же гелия будет сделано заключение о наличии только слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий и соответственно $KЧ_{He} = 0$.

Очевидно, что при переходе от простых веществ к соединениям, в структуре которых некоторый атом А окружен в общем случае химически разноразными атомами X, Y, ..., неминуемо возникает еще более сложная проблема, так как потребуются установить, какие из гетероядерных связей (A-X, A-Y, ...) отвечают сильному химическому взаимодействию и, следовательно, должны быть учтены в КЧ, а какие являются слабыми (ван-дер-ваальсовыми) и могут быть опущены. Аналогичная ситуация возникает и в том случае, когда координационные полиэдры атомов А, находящихся в окружении атомов X, по тем или иным причинам сильно искажены.

В случае сильно искаженных координационных полиэдров метод, опирающийся на стереoaтомную модель структуры кристалла, которая использует характеристики полиэдров ВД, имеет несомненное преимущество, так как дает возможность без введения каких-либо дополнительных параметров получать достаточно четкие данные о КЧ атомов. Вместе с тем отбраковка некоторых контактов $r(A-X)$ с малыми значениями Ω на основании учета $\sigma(\Omega)$ открывает возможность для субъективных оценок КЧ атомов. Так, если даже принять, что для всех кристаллов $3\sigma(\Omega) = \text{const}$, то можно столкнуться с ситуацией, когда в некотором полиэдре ВД атома А трем контактам A-X отвечают соответственно значения $\Omega = 1,51, 1,50$ и $1,49\%$. В зависимости от тех или иных целей при желании можно «обосновать», что именно в этом случае по тем или иным причинам $3\sigma(\Omega)$ чуть больше или меньше (например, $1,52$

или 1,48%), что, естественно, существенно повлияет на конечный результат оценки КЧ атома.

В кристаллохимии необходим такой метод определения КЧ атомов, который: а) был бы пригоден для соединений любого состава и строения, включая простые вещества; б) давал бы возможность на основании одних кристаллоструктурных данных делать достаточно обоснованные заключения о наличии сильных химических связей между атомами без привлечения каких-либо кристаллохимических радиусов; в) позволял бы получать однозначные результаты о значениях КЧ атомов, не зависящие от каких-либо априорных или субъективных оценок и допущений. Создание такого метода оценки КЧ атомов является также необходимым условием разработки компьютерных методов кристаллохимического анализа, позволяющих проводить поиск взаимосвязей между составом, строением и свойствами соединений на основе огромных массивов накопленной кристаллоструктурной информации. Такой метод оценки КЧ атомов получил название *метода пересекающихся сфер* [596].

23.3. Метод пересекающихся сфер

С квантовомеханической точки зрения, атомы не имеют строго определенных границ, так как функции, описывающие строение электронных оболочек и распределение электронной плотности $\rho(r)$ атомов в целом, не имеют верхнего предела. Однако поскольку эти функции фактически быстро затухают, то в качестве квантовомеханической характеристики размера атома можно принять орбитальный радиус r_0 его внешней электронной оболочки. Предположение, что образование сильной химической связи обусловлено совпадением положения внешних валентных орбиталей этих атомов, приводит к условию

$$r(A - X) = r_0(A) + r_0(X). \quad (23.6)$$

Отклонение экспериментальных значений $r(A-X)$ от рассчитанных по (23.6) объясняют тем, что в кристаллах атомы находятся в возбужденных электронных состояниях, близких по энергии к основным, но с несколько различающимися значениями r_0 . Эмпирической оценкой орбитальных радиусов атомов, отвечающих их реальным электронным состояниям в кристаллах, явились атомно-ионные радиусы, из которых наибольшую известность получили радиусы Слейтера r_S [597]. Как и в случае орбитальных радиусов

r_0 , в слейтеровской системе радиусов атомам каждого элемента отвечает определенное и единственное значение r_S , причем в большинстве случаев $r_S \approx r_0$, где r_0 — орбитальные радиусы атомов по Уэберу—Кромеру [598]. Например, для атома кислорода $r_S = 0,60 \text{ \AA} \approx r_0 = 0,45 \text{ \AA}$, для атома урана $r_S = 1,75 \text{ \AA} \approx r_0 = 1,78 \text{ \AA}$. В соответствии с данными Слейтера $r(\text{U}) + r(\text{O}) = 2,35 \text{ \AA}$. Поскольку даже в структуре соединений шестивалентного урана $r(\text{U}-\text{O})$ изменяется в интервале $1,60\text{--}2,65 \text{ \AA}$, то очевидно, что использовать единственное значение $2,35 \text{ \AA}$ для оценки КЧ атомов урана в общем случае невозможно, тем более что в кислородсодержащих соединениях кроме U(VI) встречаются атомы U(V), U(IV), U(III) и U(II), с учетом которых экспериментально наблюдаемый диапазон $r(\text{U}-\text{O})$ становится еще более широким.

В то же время, учитывая близость r_0 и r_S , слейтеровские радиусы атомов можно принять в качестве реперных характеристик условно изолированных, т. е. химически не связанных, атомов. Выбор в качестве реперного значения квазиорбитального радиуса r_S , а не r_0 сделан по той причине, что эмпирические значения r_S учитывают вклад возбужденных электронных состояний. Изолированным атомам любого элемента периодической системы отвечает определенное значение r_S . К моменту создания системы слейтеровских радиусов соединения инертных газов еще не были известны, поэтому значения r_S для атомов VIIIa группы отсутствуют. В то же время для находящихся в одном периоде атомов неметаллов VII, VI (в некоторых случаях и V) групп значения r_S практически не изменяются (например, для P, S и Cl $r_S = 1,00 \text{ \AA}$). Поэтому для атомов инертных газов часто используется значение r_S , совпадающее с таковым для предшествующего неметалла VII группы.

В качестве параметра, характеризующего размер уже не изолированного (как r_S), а химически связанного атома А в структуре некоторого вещества, примем упоминавшийся ранее радиус сферического домена $R_{\text{СД}}$ этого атома. Для некоторого атома А значение $R_{\text{СД}}$ является переменным параметром, зависящим от валентного состояния атома А и природы атомов, окружающих атом А (химически взаимодействующих с атомом А) в структуре кристалла. Выбор именно $R_{\text{СД}}$ в качестве характеристики химически связанного атома обусловлен двумя существенными обстоятельствами. Во-первых, в структуре любого вещества каждому кристаллографическому сорту атомов А отвечает строго определенное значение

$R_{\text{СД}}$, не зависящее от каких-либо субъективных оценок, так как оно однозначно обусловлено природой и взаимным пространственным размещением ядер атомов А, Х и др. относительно друг друга. Во-вторых, объем полиэдров ВД (а значит, и эквивалентная одномерная характеристика $R_{\text{СД}}$) атомов А, находящихся в определенном валентном состоянии в окружении атомов Х данной химической природы, в пределах погрешности структурного эксперимента практически не зависит от КЧ атома А. Например, в случае атомов Zr(IV), образующих координационные полиэдры ZrF_n с $n = 6, 7, 8$, несмотря на изменение $r(\text{Zr-F})$ в диапазоне от 1,81 до 2,35 Å, значение $R_{\text{СД}}$ атомов циркония практически постоянно и равно 1,24(1) Å.

Постоянство объема полиэдров ВД некоторого атома А при разных значениях его КЧ можно рассматривать как следствие образования однотипной электронной конфигурации валентной оболочки за счет химического взаимодействия с атомами окружения. К сказанному можно добавить, что в случае простых веществ как полиэдр ВД, так и $R_{\text{СД}}$ атома имеют определенный физический смысл. С позиций стереоатомной модели, структуры кристалла как плотнейшей упаковки мягких (деформируемых) сфер полиэдр ВД представляет собой геометрический образ соответствующего атома в конкретном кристаллическом поле, а сферу радиусом $R_{\text{СД}}$ можно рассматривать как геометрический образ этого атома в поле сферической симметрии.

Таким образом, в рамках предлагаемого подхода любому базисному атому в кристалле присущи два радиуса: фиксированный r_s , значение которого однозначно обусловлено химической природой этого атома, и переменный $R_{\text{СД}}$, значение которого определяется как химическим составом, так и структурой соединения, т. е. как природой атомов окружения, так и их взаимным размещением в пространстве.

Как показал проведенный анализ всех имеющихся к настоящему времени данных о строении кристаллов простых веществ от водорода до калифорния (без At, Rn и Fr, для которых сведения отсутствуют), в подавляющем большинстве случаев для атомов в структуре кристаллов $R_{\text{СД}} - r_s = \Delta > 0$. Исключениями из этого правила являются все три модификации урана и нептуния ($\Delta \approx -0,01 - 0,09$ Å), а также одна из шести модификаций плутония ($\Delta \approx -0,07$ Å). Значения r_s и $R_{\text{СД}}$ атомов в структуре некоторых простых веществ приведены в табл. 20.

Таблица 20. Значения слейтеровских радиусов r_S и радиусов сферических доменов R_{CD} некоторых атомов и ионов

Атом	r_S , Å [75]	R_{CD} , Å ^a	$R_{CD} - r_S$, Å	Ион ^b	R_{CD} , Å	$R_{CD} - r_S$, Å
Li	1,45	1,72; 1,73	0,27; 0,28	Li ⁺ (O)	1,38(1)	-0,07
Na	1,80	2,08; 2,11	0,28; 0,31	Na ⁺ (O)	1,54(1)	-0,26
K	2,20	2,58	0,38	K ⁺ (O)	1,71(1)	-0,49
Rb	2,35	2,76	0,41	Rb ⁺ (O)	1,78(1)	-0,57
Cs	2,60	2,99	0,39	Cs ⁺ (O)	1,88(1)	-0,72
F	0,50	1,58	1,08	F ⁻ (El)	1,59(9)	1,09
Cl	1,00	1,89(1)	0,89	Cl ⁻ (El)	1,93(9)	0,93
Br	1,15	1,98(2)	0,83	Br ⁻ (El)	2,02(10)	0,87
I	1,40	2,14(1)	0,74	I ⁻ (El)	2,14(10)	0,74
O	0,60	1,61(1)	1,01	O ²⁻ (El)	1,55(12)	0,95
S	1,00	1,82(3)	0,82	S ²⁻ (El)	1,79(12)	0,79
				S ^{VI} (O)	1,10(1)	0,10
Se	1,15	1,93(2)	0,78	Se ²⁻ (El)	1,88(11)	0,73
Te	1,40	2,01	0,61	Te ²⁻ (El)	1,98(10)	0,58
U	1,75	1,73(3)	-0,02	U ^{VI} (O)	1,30(1)	-0,45
				U ^{IV} (O)	1,39(3)	-0,36
				U ^{IV} (F)	1,34(1)	-0,41
				U ^{IV} (Cl)	1,62(1)	-0,13
				U ^{IV} (Br)	1,71(1)	-0,04
				U ^{IV} (I)	1,89	0,14
Np	1,75	1,69(3)	-0,06	Np ^V (O)	1,34	-0,41
Zr	1,55	1,77	0,22	Zr ^{IV} (O)	1,29(1)	-0,26
				Zr ^{IV} (F)	1,24(1)	-0,31
Sb	1,45	1,85; 1,93	0,40; 0,48	Sb ^V (F)	1,15(2)	-0,30
				Sb ^{III} (F)	1,45(3)	0,00
Nb	1,45	1,63	0,18	Nb ^V (O)	1,22(1)	-0,23

^a Для простых веществ при наличии более двух кристаллографических сортов атомов (в одной или нескольких структурах) приведено среднестатистическое значение.

^b В скобках указана природа атомов окружения, т.е. атомов, «порождающих» грани полиэдра ВД центрального атома; El — атом любого элемента периодической системы, включая указанный перед скобками.

В структуре кристаллов более 20000 химических соединений обнаруживается следующая закономерность [596]: атомы металлов, находящиеся в валентных состояниях с положительной степенью окисления, имеют значения $R_{CD} - r_S = \Delta < 0$, в то время как атомы неметаллов, рассматриваемые как анионы X^{m-} , имеют значения $R_{CD} - r_S = \Delta > 0$ (см. табл. 20). Дополнительный анализ показывает, что при фиксированной природе атомов X^{m-} , окружа-

ющих атомы A^{z+} (m или z равны степени окисления соответствующих атомов), значение R_{CD} атома A закономерно уменьшается при увеличении его степени окисления, а при фиксированной степени окисления — с ростом электроотрицательности атомов X . Указанное уменьшение R_{CD} атома A можно трактовать как увеличение степени переноса электронной плотности с валентных орбиталей атома A на вакантные орбитали электрооакцепторных атомов X .

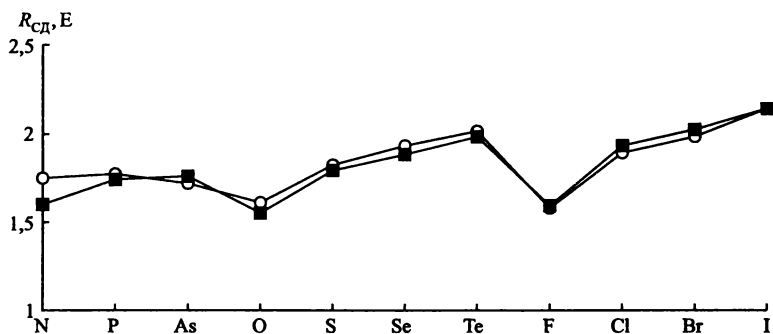


Рис. 39. Зависимость R_{CD} от химического сорта нейтрального атома (кружки) или соответствующего аниона (квадратики).

Характеристики полиэдров ВД более 50000 кристаллографических сортов атомов неметаллов в структуре неорганических и координационных соединений, а также простых веществ показывают, что в случае неметаллов значения R_{CD} атомов X^0 и X^{m-} практически совпадают (рис. 39). Так, различие R_{CD} для нейтральных атомов и тех же атомов в анионной форме, причем независимо от их формальной степени окисления (как, например, в случае O^{2-} и O_2^{2-} или S^{2-} и S_2^{2-}), не превышает 4% в расчете на R_{CD} нейтрального атома. Например, для галогенов абсолютная величина разности R_{CD} для атомов X^0 и соответствующих анионов X^- не превышает $0,04 \text{ \AA}$, а для пары I^0 и I^- она вообще равна нулю. Такое постоянство значения R_{CD} можно интерпретировать как следствие образования атомами неметаллов X однотипной электронной конфигурации, эквивалентной (или близкой) конфигурации соответствующего инертного газа. Принципиальное различие между атомами X^0 и анионами X^{m-} состоит только в способе реализации такой конфигурации. В простых веществах она достигается за счет спаривания электронов соседних атомов X^0 (в итоге возникают простые или кратные ковалентные связи типа $X-X$), а в химических соединени-

ях — в результате образования координационных связей типа А–Х за счет обобществления электронов или донорно-акцепторных взаимодействий (в рамках ковалентной модели) либо переноса электронов от А к Х (в рамках ионной модели). Заметим, что если атомы неметалла Х координированы атомами неметалла Y с более высокой электроотрицательностью, то превращение, которое формально можно описать как $X^0 \rightarrow X^{m+}$ (например, $S^0 \rightarrow S(VI)$, табл. 20), как и в случае металлов А, сопровождается закономерным уменьшением величины $R_{СД}$. Указанные примеры свидетельствуют о том, что $R_{СД}$ является параметром, который четко реагирует на изменение как химической природы атома, так и его валентного (электронного) состояния или природы атомов окружения.

С учетом постулированной двухсферной (с радиусами r_S и $R_{СД}$) модели квазиизолированных атомов А и Х обсудим возможные варианты парного межатомного взаимодействия, с которыми в общем случае можно столкнуться в структуре любых кристаллов, а именно, А–А, Х–Х и А–Х. Для общности примем, что в первых двух случаях взаимодействуют атомы разной химической природы, т. е. с разными наборами r_S и $R_{СД}$. Не вводя конкретных значений r_S и $R_{СД}$, а принимая только, что для атомов А $R_{СД} < r_S$, тогда как для Х, наоборот, $R_{СД} > r_S$, возможные варианты парного взаимодействия упрощенно можно описать схемой, представленной на рис. 40. Итоговые результаты указанных вариантов взаимодействия отражены в сводной табл. 21.

Для того чтобы не вводить дополнительных индексов, отмечающих природу атома (А, А', Х или Х'), в записях типов пересечения (перекрывания) сфер, моделирующих соседние атомы, на первом месте (т. е. слева) всегда указана соответствующая характеристика первого (т. е. левого) атома. Например, перекрывание типа $R_{СД} \times r_S$ для связи А–Х означает пересечение сферы с радиусом $R_{СД}$ атома А со сферой с радиусом r_S атома Х.

Прокомментируем рисунок и таблицу.

1. Два атома, находящихся на расстояниях, превышающих суммы радиусов их внешних сфер (рис. 40, а₁–а₃), считаются химически не связанными, так как в этом случае итоговое перекрывание их сфер (тип П₀) равно нулю (строки 1, 7, 13 и 19 табл. 21).

2. Химическое взаимодействие двух атомов начинается с момента пересечения внешних сфер этих атомов (рис. 40, б₁–б₃). Для того

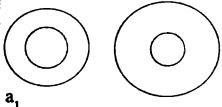
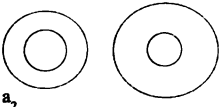
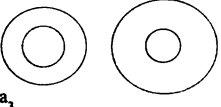
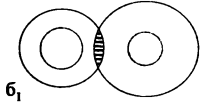
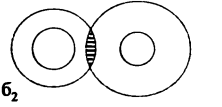
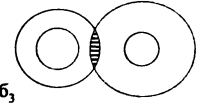
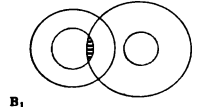
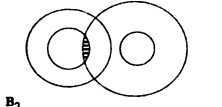
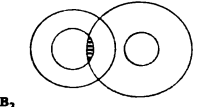
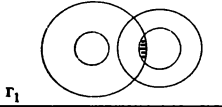
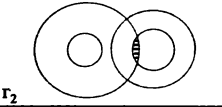
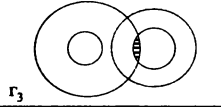
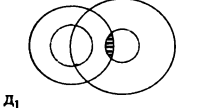
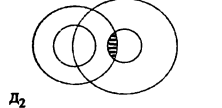
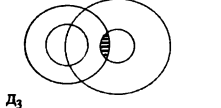
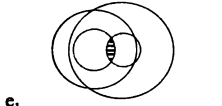
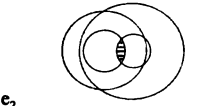
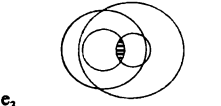
Тип перекрытия	Взаимодействующая пара атомов		
	A - A'	X - X'	A - X'
Π_0	 a_1	 a_2	 a_3
Π_1	 $б_1$	 $б_2$	 $б_3$
Π_2	 $в_1$	 $в_2$	 $в_3$
	 $г_1$	 $г_2$	 $г_3$
Π_3	 $д_1$	 $д_2$	 $д_3$
Π_4	 $е_1$	 $е_2$	 $е_3$

Рис. 40. Схематическое изображение основных типов перекрытия (пересечения) «двухсферных» атомов.

Для каждого атома, ядро которого находится в общем центре двух сфер, сплошной линией обозначена сфера радиусом r_S , а пунктирной — сфера радиусом R_{CD} . Принято, что для A (или A') $R_{CD} < r_S$, а для X (или X') $R_{CD} > r_S$. Штриховкой выделены области пересечения сфер соседних атомов, наличие которых является необходимым и достаточным условием реализации соответствующего типа перекрытия. Индекс в обозначении типа перекрытия указывает суммарное число реализовавшихся парных пересечений, которое реально может изменяться от нуля (тип Π_0) до четырех (тип Π_4). Символы a_1 , $б_3$ и т. п. — метки, позволяющие различать варианты пересечений.

Таблица 21. Возможные варианты парного межатомного взаимодействия ^а

Тип взаимодействия	Номер на рис. 40	Значение пересечения двух сфер с радиусами				Тип перекрывания сфер	Номер строки
		$r_S \times r_S$	$r_S \times R_{CD}$	$R_{CD} \times r_S$	$R_{CD} \times R_{CD}$		
А-А'	а ₁	0	0	0	0	П ₀	1
	б ₁	> 0	0	0	0	П ₁	2
	в ₁	> 0	0	> 0	0	П ₂	3
	г ₁	> 0	> 0	0	0		4
	д ₁	> 0	> 0	> 0	0	П ₃	5
	е ₁	> 0	> 0	> 0	> 0	П ₄	6
Х-Х'	а ₂	0	0	0	0	П ₀	7
	б ₂	0	0	0	> 0	П ₁	8
	в ₂	0	> 0	0	> 0	П ₂	9
	г ₂	0	0	> 0	> 0		10
	д ₂	0	> 0	> 0	> 0	П ₃	11
	е ₂	> 0	> 0	> 0	> 0	П ₄	12
А-Х	а ₃	0	0	0	0	П ₀	13
	б ₃	0	> 0	0	0	П ₁	14
	в ₃	0	> 0	0	> 0	П ₂	15
	г ₃	> 0	> 0	0	0		16
	д ₃	> 0	> 0	0	> 0	П ₃	17
	е ₃	> 0	> 0	> 0	> 0	П ₄	18
Х-А	б	0	0	0	0	П ₀	19
	б	0	0	> 0	0	П ₁	20
	б	0	0	> 0	> 0	П ₂	21
	б	> 0	0	> 0	0		22
	б	> 0	0	> 0	> 0	П ₃	23
	б	> 0	> 0	> 0	> 0	П ₄	24

^а Абсолютные значения пересечения (перекрывания) сфер зависят от численных значений r_S и R_{CD} соответствующих атомов и межъядерных расстояний между ними. Поэтому в таблице отмечен только факт наличия определенного перекрывания (его значение обязательно больше нуля (дополнительно выделено штриховкой на рис. 40 и жирным шрифтом в таблице)) или его отсутствия. Для полноты картины в таблице учтены взаимодействия типа Х-А. Принято, что А (или А') — атомы с $R_{CD} < r_S$, а Х (или Х') — атомы с $R_{CD} > r_S$.

^б Рисунки, характеризующие этот тип взаимодействия, можно получить, если на рис. 40, а₃–е₃) поменять местами атомы А и Х.

чтобы далее не оговаривать тип перекрывающихся при этом сфер ($r_S \times r_S$, $r_S \times R_{CD}$ или $R_{CD} \times R_{CD}$ соответственно для контактов типа А-А', А-Х или Х-Х'), назовем такое взаимодействие, при котором пересекаются (взаимопроникают) только внешние сферы, одинарным перекрыванием П₁ (строки 2, 8, 14 и 20 табл. 21).

3. При сближении взаимодействующей пары атомов (т.е. уже имеющей перекрывание типа Π_1) с некоторого межъядерного расстояния наружная сфера одного атома будет перекрываться сразу с обеими сферами соседнего атома. В зависимости от абсолютных значений r_S и R_{CD} атомов такое перекрывание может осуществляться наружной сферой либо правого (рис. 39, v_1-v_3), либо левого (рис. 40, g_1-g_3) атома. Назовем такой тип взаимодействия двойным перекрыванием Π_2 (строки 3 и 4, 9 и 10, 15 и 16, 21 и 22 табл. 21).

4. При сближении атомов, реализовавших перекрывание типа Π_2 , наступит момент, начиная с которого обязательно возникнет качественно новый тип перекрывания (тройное перекрывание Π_3), при котором внутренние сферы обоих атомов будут перекрываться с внешней сферой соседнего (рис. 40, d_1-d_3 ; строки 5, 11, 17 и 23 табл. 21).

5. Сокращение межъядерного расстояния между двумя атомами, уже реализовавшими перекрывание типа Π_3 , с некоторого момента приведет к перекрыванию также их внутренних сфер (рис. 40, e_1-e_3). Этот случай, в котором попарно перекрывается каждая из двух сфер одного атома с каждой из двух сфер соседнего, назовем четверным перекрыванием (тип Π_4 , строки 6, 12, 18 и 24 табл. 21).

6. Таким образом, в модели межатомного взаимодействия сближение двух атомов в общем случае сопровождается закономерным изменением типа пересечения их сферических оболочек по ряду $\Pi_0 \rightarrow \Pi_1 \rightarrow \Pi_2 \rightarrow \Pi_3 \rightarrow \Pi_4$. Если два атома идентичны не только химически (в этом случае совпадают только их значения r_S), но и кристаллографически (при этом условии в общем случае равны также их значения R_{CD}), то вследствие требований симметрии перекрывания типа Π_2 для них, в принципе, невозможны, и поэтому сразу реализуется переход $\Pi_1 \rightarrow \Pi_3$. По той же причине абсолютные значения перекрываний, различающихся перестановкой радиусов ($r_S \times R_{CD}$ и $R_{CD} \times r_S$), для таких атомов будут одинаковы, вследствие чего лишь связи А-А (или Х-Х) между кристаллографически идентичными атомами можно считать неполярными. Поэтому связи А-А (или Х-Х) между кристаллографически разными атомами из-за возможного различия R_{CD} атомов (позволяющего реализовать перекрывание типа Π_2) вопреки распространенному мнению в общем случае будут полярными.

7. Для некоторой пары атомов увеличение числа перекрываний по ряду $\Pi_0 \rightarrow \Pi_1 \rightarrow \Pi_2 \rightarrow \Pi_3 \rightarrow \Pi_4$ связано с уменьшением межатомного (межъядерного) расстояния. Движущей силой такого сближения является уменьшение энергии системы за счет перераспределения электронной плотности, которое можно интерпретировать либо как образование общих электронных пар (ковалентная модель), либо как переход электронов от одного атома к другому (ионная модель). В первом приближении количественной мерой такого перераспределения, на наш взгляд, могут служить абсолютные значения перекрывания типа Π_1 – Π_4 . Учитывая общепринятое мнение об увеличении прочности связи при сокращении ее длины, постулируем, что наиболее сильные химические связи образуются в результате перекрываний типа Π_4 , а самые слабые — в случае Π_0 . Во избежание необходимости введения новых терминов пересечения типа Π_0 будем рассматривать как ван-дер-ваальсовы связи, а пересечения типа Π_1 будем считать аналогом специфических, или вторичных, межатомных взаимодействий. Так как при определении КЧ атомов принято учитывать только сильные химические связи, далее координационным числом некоторого атома будем считать общее число соседних атомов, связанных с центральным только за счет пересечений типа Π_4 , Π_3 и (или) Π_2 , которые являются аналогами сильных химических взаимодействий.

Таким образом, рассмотренный метод определения КЧ некоторого атома A (X , Y и др.) в структуре кристалла включает в себя следующие стадии:

1. Для анализируемой структуры строится разбиение ВД, на основе которого проводится расчет характеристик полиэдров ВД всех кристаллографически разных сортов атомов (A_i , X_i , Y_i и др.), содержащихся в структуре соединения.

2. На основе полученных результатов для каждого базисного атома определяется реализующееся значение R_{CD} , а также устанавливаются природа и число атомов, окружающих анализируемый атом в структуре кристалла. Атомами окружения считаются все атомы, полиэдры ВД которых имеют общую грань с полиэдром ВД анализируемого атома (для них $\Omega > 0$). В общем случае контактам с непрямыми соседями $\#X$ отвечают аномально низкие значения $\Omega(A-\#X)$ и большие $r(A-\#X)$. Поэтому далее любые контакты типа $A-\#X$ (независимо от состава и строения соединений,

природы атомов A и $\#X$, конкретных значений $r(A-\#X)$ и $\Omega(A-\#X)$, а также типа пересечений) в качестве химических связей не рассматриваются.

3. Для анализируемого атома и каждого атома его окружения (в том числе и не прямых соседей $\#X$, если они имеются) рассчитываются численные значения парных перекрытий $r_S \times r_S$, $r_S \times R_{CD}$, $R_{CD} \times r_S$ и $R_{CD} \times R_{CD}$ соответствующих сфер.

4. Проводится классификация всех парных межатомных взаимодействий с участием анализируемого атома на сильные (пересечения типа Π_4 , Π_3 и Π_2) и слабые (тип Π_1 или Π_0).

5. Значение КЧ атома принимается равным общему числу образованных им сильных химических связей (или пересечений типа Π_4 , Π_3 и Π_2), при этом любые пересечения с меткой $\#$, т.е. соответствующие непрямым соседям, не учитываются.

Расчет КЧ атомов по вышеуказанному алгоритму, а также определение некоторых других параметров полиэдров ВД в структуре кристаллов соединений любого состава и строения можно осуществить в настоящее время с помощью не имеющего аналогов ни в России, ни за рубежом комплекса структурно-топологических программ TOPOS [594], демонстрационная версия которого доступна в сети Интернет по адресу: <http://www.ssu.samara.ru/common/structure/chemistry/ICchemistry/topos.htm>.

Структура кристаллов простых веществ. В качестве примера, демонстрирующего возможности метода пересекающихся сфер, обсудим уже упоминавшиеся ранее структуры β -Th и He. В этом сравнительно редком случае химически разные атомы из-за полностью совпадающих кристаллоструктурных характеристик имеют идентичные значения R_{CD} . Результаты расчета абсолютных значений перекрытий четырех возможных типов в структуре β -Th и He представлены в табл. 19. Существенно, что без использования каких-либо дополнительных сведений можно утверждать, что, несмотря на полное сходство кристаллографических характеристик двух простых веществ, их свойства должны существенно различаться, так как в структуре гелия каждый атом образует только восемь специфических (ван-дер-ваальсовых) связей типа Π_1 , тогда как в структуре β -Th каждый атом реализует восемь сильных связей типа Π_4 .

Результаты анализа структуры многих неметаллов и металлов

с использованием метода пересекающихся сфер полностью согласуются с общепринятыми представлениями. Так, КЧ атомов углерода равно соответственно четырем (кубический и гексагональный алмаз) или трем (графит и фуллерен). В молекулярной структуре фуллерена (в отличие от каркасного алмаза и слоистого графита) связи С–С полярны, так как для них $r_S \times R_{CD} \neq R_{CD} \times r_S$. Для атома хлора в структуре Cl_2 рассчитанное значение КЧ = 1. Все контакты, определяющие КЧ атомов С или Cl, отвечают пересечениям типа Π_4 или Π_3 . В структуре металлов, относящихся к трем наиболее часто встречающимся структурным типам, установленное по методу пересекающихся сфер КЧ атомов металла равно 12 (ГЦК или ГПУ) и 8 (ОЦК), т. е. согласуется с классической оценкой.

Имеющиеся данные свидетельствуют, что обсуждаемый метод приводит к правильному (с общепринятой точки зрения) заключению и в тех случаях, когда при изменении термодинамических условий происходят полиморфные превращения с изменением КЧ атомов. Показательны, например, данные для цезия, имеющего при стандартных условиях ОЦК-решетку с КЧ = 8, а при повышенном до 25 кбар давлении — ГЦК-решетку с КЧ = 12, и тория, претерпевающего при 1633 К превращение α -Th (ГЦК) \rightarrow β -Th (ОЦК). Структура α -U представляет собой сильно искаженный вариант ГПУ, в которой 12 контактов U–U подразделяются на четыре более коротких (2,76–2,85 Å) и восемь более длинных (3,27–3,36 Å).

Другим примером может служить структура Cd, которая является одним из двух известных случаев (второй — Zn) структур с аномально большим для ГПУ-решетки отношением c/a . Для идеальной ГПУ-решетки отношение трансляций $c/a \approx 1,63$, тогда как для кристаллов Zn и Cd оно равно соответственно 1,86 и 1,89. Согласно полученным в этой модели результатам, указанная аномалия объясняется тем, что в структуре Cd (для Zn ситуация аналогична), топологически относящейся к ГПУ-решеткам, КЧ атома металла равно не 12 (как для Mg или Tc соответственно с $c/a \approx 1,62$ и $c/a \approx 1,60$), а 6, в связи с чем структуры Cd и Zn следует считать слоистыми, а не каркасными.

В структуре металлов все контакты, определяющие КЧ атомов, относятся к пересечениям типа Π_3 или Π_4 . Для металлов с ОЦК-решеткой тип перекрытия (Π_3 или Π_4) зависит от химической природы атомов. Так, в структурах K и Cs реализуются перекры-

вания P_3 , тогда как в структурах $\beta\text{-Th}$, $\alpha\text{-Fe}$ и Mo — пересечения типа P_4 .

Структура кристаллов AX и AX_2 . Результаты анализа структуры родоначальников некоторых наиболее известных структурных типов соединений состава AX и AX_2 по методу пересекающихся сфер в большинстве случаев совпадают с классическим описанием структуры. В частности, в структуре PtS и обеих модификаций ZnS все атомы имеют $\text{KЧ} = 4$, в структуре NaCl KЧ атомов равно шести. Среди рассмотренных соединений AX принципиальное отличие от общепринятой трактовки структуры имеется только для NiAs и CsCl . С классической точки зрения, KЧ всех атомов в первой структуре равно шести, а во второй — восьми. Согласно же полученным данным, атомы Ni кроме шести ожидавшихся связей Ni-As (тип P_4) образуют еще две связи Ni-Ni (также типа P_4), в соответствии с чем $\text{KЧ}_{\text{Ni}} = 8$. Этот нестандартный результат подтверждает тот тезис, что именно указанные дополнительные связи металл-металл вносят существенный вклад в стабилизацию данной структуры (т. е. NiAs).

Похожая ситуация имеет место и для CsCl , в структуре которого по данным метода пересекающихся сфер каждый атом Cs кроме восьми ожидавшихся связей Cs-Cl (тип P_3) дополнительно образует шесть связей металл-металл (также типа P_3), в соответствии с чем $\text{KЧ}_{\text{Cs}} = 14$. Расстояние $r(\text{Cs-Cs})$ в структуре CsCl значительно короче ($4,115 \text{ \AA}$), чем в структуре металлического цезия при стандартных условиях ($5,254 \text{ \AA}$). Эти данные хорошо согласуются с известным заключением Пирсона [583]: «Первоначально предполагалось, что структура CsCl характерна для типично ионных фаз, однако в настоящее время, когда известно несколько сотен металлических фаз с этой структурой, ее следует рассматривать как типично металлическую. Каждый атом в структуре CsCl имеет по 14 соседей». Таким образом, на основании полученных результатов можно считать, что для некоторого соединения состава AX реализация структуры типа CsCl обусловлена не только гетероатомными взаимодействиями A-X , но и гомоядерными A-A , которые подобно вышеупомянутым связям Ni-Ni в NiAs стабилизируют структуру соответствующего кристалла.

Обсуждение структуры соединений состава AX_2 начнем с пары FeS_2 (пирит) и CO_2 . Известная особенность этих соединений состоит в том, что при одинаковом стехиометрическом составе и про-

странственной группе симметрии ($Pa\bar{3}$), близких параметрах кубической ячейки (соответственно $a = 5,428$ и $a = 5,624 \text{ \AA}$), а также идентичных координатах базисных атомов Fe и S ($0, 0, 0$) и сходных координатах атомов S и O, располагающихся по одной и той же правильной системе точек 8:(c) с координатами (x, x, x) соответственно при $x = 0,385$ и $x = 0,1185$, структура кристаллов и свойства соединений резко различаются. Рассчитанные характеристики полиэдров ВД всех атомов в указанных структурах, а также значения перекрываний четырех возможных типов позволяют утверждать, что, несмотря на сходство кристаллографических характеристик двух соединений, их свойства должны существенно различаться, так как в структуре FeS_2 атомы Fe образуют шесть связей Fe-S типа P_4 , тогда как в структуре CO_2 эквивалентные им (с кристаллографической точки зрения) атомы C образуют всего две сильные и полярные (так как $r_S \times R_{\text{CD}} \neq R_{\text{CD}} \times r_S$) связи C-O типа P_4 . В свою очередь, для атомов серы $\text{KЧ} = 4$ за счет образования одной неполярной связи S-S (тип P_3) и трех связей S-Fe типа P_4 . В структуре же CO_2 атомы кислорода имеют $\text{KЧ} = 1$ за счет единственной сильной связи C-O типа P_4 . Таким образом, для указанных соединений KЧ атомов, рассчитанные с помощью метода пересекающихся сфер, полностью совпали с общепринятыми классическими значениями, в соответствии с которыми одна из структур является каркасной, а другая — молекулярной, что и обуславливает резкое различие физических свойств соединений. Существенно, что все найденные KЧ (6, 4, 2 и 1 соответственно для Fe, S, C и O) оказались значительно меньше общего числа граней полиэдров ВД каждого из этих атомов (т. е. атомов окружения, число которых равно соответственно 14, 20, 8 и 16), причем для согласования стереoaтомной и классической моделей не требуется вводить какие-либо пороговые значения телесных углов граней или межатомных расстояний.

Полученные результаты для TiO_2 (рутил) полностью совпали с классической интерпретацией структуры, согласно которой $\text{KЧ}_{\text{Ti}} = 6$, $\text{KЧ}_{\text{O}} = 3$. Сопоставим эти характеристики с данными для FeS_2 (марказит) и MoO_2 , структуру которых принято рассматривать как искаженные варианты структуры рутила. Сопоставление трех родственных кристаллографических позиций соединений состава AX_2 (TiO_2 , MoO_2 и FeS_2) показывает, что во всех случаях каждый атом А образует по шесть связей А-Х, при этом октаэдры

AX_6 , сочленяясь вершинами и ребрами, образуют стехиометрически однотипный трехмерный каркас. Отличительной (по сравнению с рутилом) особенностью структуры MoO_2 является то, что кроме связей A-X (Mo-O) в этом каркасе возникают связи A-A (Mo-Mo), за счет которых все октаэдры AX_6 дополнительно связаны в димеры. Результаты расчета по методу пересекающихся сфер свидетельствуют, что в структуре MoO_2 каждый атом молибдена, действительно, образует одну связь Mo-Mo типа P_3 , значительно более короткую ($2,510 \text{ \AA}$), чем таковая в структуре металлического молибдена ($2,726 \text{ \AA}$), с учетом которой KЧ_{Mo} в структуре диоксида молибдена равно семи. В структуре же марказита соседние октаэдры AX_6 расположены так, что кроме связей A-X в каркасе состава AX_2 между атомами X , принадлежащими соседним октаэдрам, реализуются дополнительные связи X-X (т. е. S-S), за счет которых все атомы X соединены в димеры X_2 , появление которых, собственно, и служит основанием для описания структуры марказита как построенной из ионов Fe^{2+} и анионов S_2^{2-} . Таким образом, KЧ атомов серы в структуре марказита, как и в пирите, равно четырем. При сопоставлении двух модификаций FeS_2 (пирит и марказит) было установлено, что в обеих структурах связи S-S относятся к типу P_3 . В целом результаты расчетов для TiO_2 , FeS_2 и MoO_2 показывают, что метод пересекающихся сфер без каких-либо априорных допущений позволяет четко фиксировать возникновение дополнительных сильных межатомных взаимодействий в структуре стехиометрически однотипных и кристаллографически родственных соединений.

Расчет по методу пересекающихся сфер KЧ атомов в структуре родоначальников еще двух известных структурных типов состава AX_2 , а именно, SiO_2 и CaF_2 , также приводит к результатам, которые полностью совпадают с общепринятым взглядом на структуру кварца ($\text{KЧ}_{\text{Si}} = 4$, $\text{KЧ}_{\text{O}} = 2$) и флюорита ($\text{KЧ}_{\text{Ca}} = 8$, $\text{KЧ}_{\text{F}} = 4$).

Дополнительные возможности метода пересекающихся сфер. В отличие от классического способа определения KЧ атомов в рамках метода пересекающихся сфер не требуется ни априорных суждений о типе межатомных взаимодействий, ни привлечения каких-либо систем кристаллохимических радиусов (если не учитывать использованные в качестве констант значения r_{S} слейтеровских радиусов) атомов. Метод пересекающихся сфер опирается на новую кристаллохимическую модель межатомных взаимодействий, качественно согласующуюся с квантовомеханическим взгля-

дом на химическую связь как на результат перекрывания электронных оболочек соседних атомов. Поэтому в рамках данного метода легко интерпретируется экспериментально наблюдаемая вариация межъядерных расстояний (в ряде случаев весьма значительная), отвечающих сильным химическим связям А-Х (пересечениям Π_2 - Π_4). Так, сокращение межъядерных расстояний $r(A-X)$ в общем случае неизбежно сопровождается увеличением соответствующих парных пересечений типа

$$r_S \times R_{CD} \quad (23.7)$$

и (или)

$$R_{CD} \times r_S. \quad (23.8)$$

Поскольку метод пересекающихся сфер опирается на то положение, что постоянный для атомов данной природы квазиорбитальный радиус r_S отвечает условно изолированному атому, а эмпирический (фиксированный для конкретной структуры) радиус сферы действия R_{CD} характеризует химически связанный атом, ненулевые по значению пересечения типа (23.7) или (23.8) можно интерпретировать как наличие переноса электронной плотности с валентной оболочки атома радиусом r_S на вакантные валентные орбитали соседнего атома радиусом R_{CD} . С указанной точки зрения пересечения типа Π_2 , при которых одно из двух произведений вида (23.7) или (23.8) непременно равно нулю, можно трактовать как донорно-акцепторные или ионные связи. Поэтому при образовании связи донором электронов (в рамках ковалентной модели химической связи) или образующимся катионом (с позиций ионной модели) является тот атом, значение r_S которого входит в ненулевое по абсолютной величине произведение (23.7) или (23.8). Если для некоторой связи А-Х $r_S(A) \times R_{CD}(X) = 0$, а $R_{CD}(A) \times r_S(X) > 0$, то атом Х является донором электронов (катионом), а атом А — акцептором электронов (анионом).

В тех случаях когда оба произведения (23.7) и (23.8) одновременно не равны нулю (пересечения типа Π_4 или Π_3), реально возможны две ситуации. Так, если взаимодействующие атомы идентичны как химически (при этом их значения $r_S = \text{const}$), так и кристаллографически (при этом их значения $R_{CD} = \text{const}$), пересечения $r_S \times R_{CD} \equiv R_{CD} \times r_S > 0$ и возникающая связь является ковалентной неполярной, так как перенос электронной плотности от левого атома к правому (определяется произведением (23.7))

полностью компенсируется идентичным по значению переносом от правого атома к левому (определяется произведением (23.8)). Если же при перекрывании типа Π_3 или Π_4 вследствие химической и (или) кристаллографической неэквивалентности взаимодействующих атомов значения произведений (23.7) и (23.8) различаются, то соответствующую связь можно назвать ионно-ковалентной (или полярной ковалентной). При этом в некоторой связи $A-X$ атомом, приобретающим заряд $\delta+$, является тот атом, значение r_S которого входит в большее по абсолютной величине произведение (23.7) или (23.8). Например, если для связи $A-X$ $r_S(A) \times R_{CD}(X) > R_{CD}(A) \times r_S(X) > 0$, то итогом химического взаимодействия изначально нейтральных атомов A и X явится увеличение электронной плотности (возникнет некоторый заряд $\delta-$) в области действия атома X , тогда как у атома A , являющегося более сильным донором (или более слабым акцептором) электронов, возникнет равный по абсолютной величине заряд $\delta+$. Таким образом, согласно использованной модели, при пересечениях типа Π_2 , Π_3 или Π_4 перенос электронной плотности между атомами A и X в результате межатомного взаимодействия, т. е. при возникновении связи $A-X$, в общем случае должен быть пропорционален разности

$$\Delta\P(A-X) = |r_S(A) \times R_{CD}(X) - R_{CD}(A) \times r_S(X)|. \quad (23.9)$$

Величина $\Delta\P(A-X)$ количественно характеризует итоговое перераспределение электронной плотности между двумя химически связанными атомами. Для межатомных контактов характерна четкая корреляция между $r(A-X)$ и $\Delta\P(A-X)$: закономерное уменьшение $\Delta\P(A-X)$ по мере роста $r(A-X)$ для межатомных контактов той же природы. Имеющиеся данные позволяют предположить, что при фиксированных термодинамических условиях для данной пары атомов A и X , взаимодействующих в структуре кристаллов, существует единая зависимость между $r(A-X)$ и $\Delta\P(A-X)$.

Заметим также, что часто используемый в настоящее время способ описания искажения координационных полиэдров AX_n (в частности, для октаэдров AX_6 в виде $KЧ = (1+4+1)$ или $KЧ = (3+3)$ и др.), опирающийся на разбиение экспериментального набора $r(A-X)$ на группы близких по значению межатомных расстояний, во многих случаях коррелирует с изменением типа пересечений (Π_4 , Π_3 или Π_2) соответствующих пар атомов. Конкретным примером такого рода может служить структура MoO_3 , при описании кото-

рой $KЧ_{Mo}$ обычно принимают равным четырем (тетраэдр с искажением $2+2$) или шести (октаэдр с искажением $2 + 2 + 2$). Полученные по методу пересекающихся сфер результаты показывают, что в этой структуре $KЧ_{Mo} = 6 (2П_4 + 2П_3 + 2П_2)$, однако можно выделить искаженные тетраэдры MoO_4 с $KЧ_{Mo} = 4 (2П_4 + 2П_3)$ и даже молибденильные группы MoO_2 с $KЧ_{Mo} = 2 (2П_4)$, если при определении $KЧ_{Mo}$ не учитывать в качестве валентных контактов соответственно пересечения типа $П_2$ или одновременно $П_2$ и $П_3$.

Таким образом, имеющиеся результаты свидетельствуют, что метод пересекающихся сфер в равной степени пригоден для анализа структуры как простых веществ, так и химических соединений, при этом практически во всех случаях он приводит к результатам, которые хорошо согласуются с общепринятой классической трактовкой структуры соответствующих кристаллов. Существенно, что с помощью этого метода в структуре соединений состава $A_A B_B \dots X_X Y_Y$ с единых позиций одновременно анализируются все возможные как гетероатомные ($A-B, \dots, A-Y, \dots, X-Y$), так и гомоатомные ($A-A, \dots, Y-Y$) взаимодействия. Принципиально важно, что независимо от состава соединений и наличия сильных химических взаимодействий разных типов (интерпретируемых как ковалентные, ионные или металлические связи) результаты расчета $KЧ$ атомов всегда однозначны и не зависят от каких-либо субъективных или априорных оценок. Поэтому рассмотренный метод позволяет легко реализовать автоматический расчет $KЧ$ атомов на основе первичных кристаллоструктурных данных и открывает возможность, по существу, полностью завершить автоматизацию рентгеноструктурного эксперимента.

Существенно также, что метод пересекающихся сфер опирается на сравнительно простую и наглядную модель межатомных взаимодействий, которая позволяет с новых позиций взглянуть на ряд нерешенных фундаментальных проблем координационной химии и кристаллохимии (некоторые из них обсуждаются далее). В частности, отмеченная корреляция между значениями $r(A-X)$ и $\Delta П(A-X)$ свидетельствует, что имеющиеся результаты структурных исследований кристаллических веществ могут значительно полнее, чем принято в настоящее время, использоваться для анализа взаимосвязи между электронным строением атомов и особенностями их координационной сферы в структуре кристаллов. Абсолютные значения величин парных перекрытий ($r_S \times r_S, r_S \times R_{CD}, R_{CD} \times r_S$

и $R_{\text{СД}} \times R_{\text{СД}}$) соответствующих сфер после нормировки на объемы полиэдров ВД взаимодействующих атомов можно использовать для количественного анализа более тонких химических эффектов, в частности, для изучения взаимного влияния лигандов в структуре координационных соединений.

Метод пересекающихся сфер, программно реализованный в рамках комплекса TOPOS, успешно использован при анализе структуры более 30 000 кристаллов разных соединений, в том числе разнообразных по составу и строению кластеров, σ - и π -комплексов, а также неорганических и металлоорганических соединений, содержащих полиэдры AX_n , в которых (при фиксированной природе атомов А и Х) валентное состояние или КЧ атомов А изменяется в сравнительно широком диапазоне. Несмотря на то, что в структуре большинства рассмотренных кристаллов сосуществуют разные типы сильных и слабых межатомных взаимодействий, метод пересекающихся сфер во всех случаях четко, однозначно и в хорошем согласии с классическим описанием соответствующей структуры позволяет одновременно определять КЧ любых атомов металлов и неметаллов. При этом не возникает каких-либо затруднений, связанных с наличием у атомов локализованных Е-пар или присутствием химически идентичных, но кристаллографически разных атомов А (или Х), играющих принципиально разную роль в организации структуры кристалла.

23.4. Особенности полиморфизма металлов

Стереoaтомная модель строения кристаллических веществ открывает новые подходы к обсуждению проблемы термического и барического полиморфизма металлов.

При нормальных условиях все металлы (за исключением ртути) существуют в кристаллическом состоянии. Их строение обычно рассматривают с позиций классической модели, в рамках которой все атомы аппроксимируются жесткими (недеформируемыми) сферами определенного радиуса. Вследствие ненаправленности «металлической» связи атомы («жесткие» шары) в структуре металлов располагаются по отношению друг к другу так, чтобы число возможных кратчайших контактов между ними было максимальным. Поскольку атомы в кристаллическом металле должны быть в общем случае эквивалентны, все они должны иметь оди-

наковое КЧ по отношению друг к другу. Кроме того, их взаимное пространственное размещение должно характеризоваться трехмерной периодичностью, присущей всем кристаллическим веществам. Вышеуказанные условия (все атомы — идентичные жесткие шары определенного радиуса с одним и тем же значением КЧ, располагающиеся по позициям некоторой кристаллической решетки) в общем случае выполняются для целого ряда кристаллических решеток.

Изученные к настоящему времени металлы по структуре относятся к 53 разным структурным типам. Наиболее известными из них являются три структурных типа — Cu, Mg и α -Fe (или α -W), взаимное размещение атомов в элементарных ячейках которых эквивалентно соответственно ГЦК-, ГПУ- и ОЦК-решеткам (рис. 41). В зависимости от давления и температуры один и тот же металл в общем случае может иметь разную кристаллическую структуру. Например, если при атмосферном давлении медь и магний вплоть до температуры плавления существуют только в виде соответственно ГЦК- и ГПУ-решеток, то железо обладает сложным полиморфизмом. Так, при температуре ниже 917°C железо имеет ОЦК-решетку, в диапазоне $917\text{--}1394^\circ\text{C}$ — ГЦК-решетку, а в интервале от 1394°C до температуры плавления (1535°C) — вновь ОЦК-решетку. Кроме того, при высоких давлениях образуется железо с ГПУ-решеткой, которая может существовать и при нормальном давлении при легировании железа некоторыми элементами.

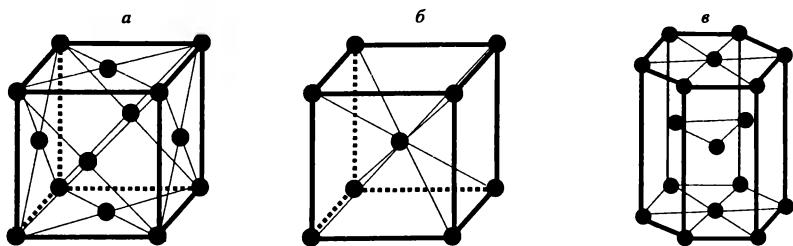


Рис. 41. Элементарные ячейки кристаллических структур металлов:

а — гранецентрированная кубическая (ГЦК); *б* — объемноцентрированная кубическая (ОЦК); *в* — гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ).

К трем указанным структурным типам при стандартных условиях принадлежит более 60 металлов. Примерно половина из них имеет ГПУ-решетку, а по четверти — ГЦК- или ОЦК-решетку. Две решетки — ГЦК и ГПУ — отвечают плотнейшим шаровым упаков-

кам, при которых реализуется максимально достижимая в трехмерном пространстве плотность упаковки Δ_3 , равная 74,05%. В общем случае величина Δ_3 равна отношению объема шаров, содержащихся в одной элементарной ячейке, к объему этой ячейки $V_{\text{яч}}$. Если в одной ячейке содержится Z одинаковых сферических атомов радиусом r с объемом $V_{\text{ш}} = 4\pi r^3/3$, то $\Delta_3 = V_{\text{ш}}(Z/V_{\text{яч}})$. Для трехмерного пространства до сих пор математически строго не доказано отсутствие шаровых упаковок, имеющих плотность, превышающую $\Delta_3 = 0,7405$, хотя «многие математики верят и все физики знают», что это так [588].

Плотность ГЦК-решетки не зависит от конкретного значения параметра a кубической элементарной ячейки. Гексагональная упаковка является плотнейшей только при условии соблюдения определенного соотношения между параметрами c и a элементарной ячейки, а именно, при c/a , кратном $\sqrt{2/3}$. Минимально допустимым значением c/a как раз и характеризуется ГПУ: для нее $c/a = 2\sqrt{2/3} = 1,633(3)$.

Число разных плотнейших упаковок теоретически бесконечно, но любую плотнейшую упаковку можно представить в виде стопки накладывающихся друг на друга плотноупакованных шаровых слоев, аналогичных изображенному на рис. 33, *a*, причем шары каждого последующего слоя попадают в углубления между шарами предыдущего слоя. Расстояние между соседними слоями равно $r\sqrt{2/3}$. Любая плотнейшая упаковка может быть описана при помощи гексагональной элементарной ячейки, хотя этот вариант не всегда отвечает пространственной симметрии кристаллической решетки. Например, ГЦК-упаковку одинаковых шаров формально можно описать как гексагональную с $c/a = 3\sqrt{2/3}$, хотя ее истинная симметрия выше. Принято отличать плотнейшие упаковки друг от друга по числу слоев n , укладываемых перпендикулярно параметру c гексагональной элементарной ячейки, описывающей соответствующую кристаллическую решетку, для которой $c/a = n\sqrt{2/3}$. Так, ГПУ является двухслойной, а ГЦК — трехслойной шаровой упаковкой. Среди структурных типов металлов есть два представителя плотнейших упаковок с $n > 3$ — это структуры лантана ($n = 4$) и самария ($n = 9$). До сих пор не ясно, почему природа выбрала именно эти упаковки и чем они выгоднее упаковок с другими значениями n .

Упаковки можно различать не только геометрически, как это было сделано ранее, но и топологически, принимая во внимание способ взаимного расположения шаров. Для этого необходимо использовать понятие *дальних* координационных сфер атомов. Определим первую координационную сферу как совокупность атомов, непосредственно присоединенных к рассматриваемому атому. Во всех плотнейших шаровых упаковках первая координационная сфера любого атома содержит 12 аналогичных атомов ($KЧ = 12$), располагающихся в вершинах кубооктаэдра. Каждый атом первой координационной сферы, в свою очередь, окружен двенадцатью атомами, среди которых есть исходный центральный атом, часть других атомов первой координационной сферы и дополнительные атомы, не принадлежащие к ней. Все такие дополнительные атомы, с которыми связан центральный посредством атомов первой координационной сферы, образуют его вторую координационную сферу и т. д. Некоторая k -я координационная сфера образована атомами, которые связаны с атомами $(k - 1)$ -й координационной сферы, без учета всех атомов $(k - 2)$ -й сферы. Плотнейшие шаровые упаковки отличаются составом уже второй координационной сферы. Так, для двухслойной ГПУ число атомов во второй координационной сфере N_2 равно 44, в девятислойной один из двух кристаллографически независимых атомов имеет во второй координационной сфере 43, а другой — 44 соседа. Для четырехслойной упаковки, в которой также имеется два сорта атомов, значения N_2 равны соответственно 42 и 44, и, наконец, для ГЦК-решетки $N_2 = 42$. Таким образом, девяти- и четырехслойная плотнейшие упаковки являются в определенной степени переходными между двухслойной ГПУ и трехслойной ГЦК. Для ГЦК число атомов в k -й координационной сфере определяется формулой $N_k = 10k^2 + 2$, а для двухслойной ГПУ $N_k = 10,5k^2 + 2$, если k четное, и $N_k = 10,5k^2 + 1,5$, если k нечетное. Величины N_k для всех плотнейших упаковок одинаковых шаров с иным значением n находятся в узком интервале между $N_k(\text{ГЦК})$ и $N_k(\text{ГПУ})$. Они характеризуют «топологическую» плотность структуры, так как показывают, сколько химически связанных атомов объединяет вокруг себя рассматриваемый атом структуры. Таким образом, из всех плотнейших упаковок топологически наиболее плотной является двухслойная ГПУ-решетка.

ОЦК-решетка не относится к плотнейшим упаковкам, так как для нее плотность упаковки меньше, чем для ГЦК ($\Delta_3 = 0,6801$).

Иначе говоря, только 68,01% объема ОЦК-ячейки содержится внутри соприкасающихся шаров, если их центры размещаются по позициям «б», указанным на рис. 41. ОЦК-решетка отличается также значением КЧ атома металла. Так, в ГЦК- и ГПУ-решетках атомы имеют $KЧ = 12$, тогда как в ОЦК-решетке каждый шар соприкасается только с восемью аналогичными. Кроме восьми ближайших соседей каждый атом в ОЦК-решетке имеет еще шесть дополнительных соседей, расстояние до которых примерно на 15% длиннее, поэтому КЧ атома в ОЦК-решетке часто указывают в виде $8 + 6$.

С рассмотренной классической точки зрения, согласно которой структура некоторого кристалла определяется как трехмерно-периодическая упаковка «жестких» шаров, частая реализация в металлах двух структурных типов — ГЦК и ГПУ (двух из множества плотнейших шаровых упаковок) — является легко объяснимой, в то время как частая встречаемость относительно «рыхлой» ОЦК-решетки с меньшей плотностью упаковки — факт аномальный. Более того, с классических позиций, можно было бы ожидать, что при повышенном давлении металлы, имеющие при обычном давлении ОЦК-структуру, должны были бы стремиться превратиться в структуру с плотнейшей шаровой упаковкой, т. е. в ГЦК или ГПУ. Действительно, для некоторых металлов (Li, Rb, Cs, Ba и Fe) такое превращение было обнаружено. Однако для целого ряда других металлов (в частности, Be, Sr, Tl, Ti, Zr, Yb) при повышении давления надежно установлено существование превращений ГЦК (или ГПУ) → ОЦК, которое не объяснимо с классической точки зрения. Такое же аномальное поведение наблюдается и при термическом полиморфизме. Так, при обычном давлении и при температуре чуть ниже температуры плавления уже почти две трети всех металлов имеют ОЦК-структуру. Отметим также, что, с позиций классической кристаллохимии, до сих пор не удалось ответить и на вопрос: «Какие же факторы определяют выбор некоторым металлом одного из трех указанных структурных типов — ГЦК, ГПУ и ОЦК?». «Выбор» тем или иным элементом при данных термодинамических условиях одного из этих трех типов структур объяснить весьма и весьма нелегко, поскольку энергии их близки [581].

Так как рассмотренная классическая точка зрения на структуру металлов не может объяснить вышеуказанные простые факты, используем стереоатомную модель, согласно которой в общем случае атомы следует рассматривать как «мягкие» (деформируемые) или

взаимопроникающие сферы. Для количественной оценки способности атома к взаимодействию, т. е. взаимопроникновению, которое можно оценивать как перекрывание, или деформацию, валентных электронных оболочек (см. рис. 33, d , e), рассмотрим подход, опирающийся на следующие положения [592]:

1. Любая валентная атомная орбиталь изолированного атома металла в зависимости от числа электронов на орбитали (0, 1 или 2) является соответственно пустой (далее — e), наполовину (h) или полностью (f) занятой. При этом атомам любого элемента в основном электронном состоянии отвечает строго определенный набор значений (E, H, F), где E, H и F — общее число валентных орбиталей соответственно типа e, h или f . Вероятность того, что некоторая произвольно выбранная валентная орбиталь атома является пустой W_0 , содержит один W_1 или два W_2 валентных электрона, определяется уравнениями

$$W_0 = E/(E + H + F), \quad (23.10)$$

$$W_1 = H/(E + H + F), \quad (23.11)$$

$$W_2 = F/(E + H + F). \quad (23.12)$$

Например, атомам циркония отвечает электронная конфигурация $4d^25s^2$, согласно которой два из четырех валентных электронов полностью заполняют $5s$ -орбиталь (т. е. она относится к типу f), а два других электрона в соответствии с правилом Хунда занимают две из пяти $4d$ -орбиталей атома циркония. Поэтому две занятые $4d$ -орбитали относятся к типу h (так как содержат только по одному электрону), а три оставшиеся $4d$ -орбитали окажутся пустыми (т. е. относятся к типу e). Таким образом, атомам циркония соответствует сочетание (E, H, F) вида (3, 2, 1), согласно которому из шести валентных орбиталей три вообще не содержат электронов, две орбитали имеют по одному электрону, а одна занята электронной парой. В соответствии с уравнениями (23.10)–(23.12) получается, что случайно выбранная валентная орбиталь некоторого атома циркония с вероятностью 50% окажется пустой (так как $W_0 = 3/6 = 1/2$), с вероятностью 33,3(3)% она будет занята одним электроном (поскольку $W_1 = 2/6 = 1/3$) и с вероятностью 16,6(6)% будет заполнена электронной парой (так как $W_2 = 1/6$).

2. Учитывая, что межатомные взаимодействия в структуре металлов можно рассматривать как результат резонанса ковалентных

связей [582, 599], возникающих между соседними атомами, примем, что валентные орбитали взаимодействующих атомов ориентированы по отношению друг к другу случайным образом. Тогда для каждой пары соседних атомов, характеризующихся наборами (E_1, H_1, F_1) и (E_2, H_2, F_2) , теоретически возможно девять вариантов взаимного перекрывания различных типов валентных орбиталей, а именно, $E_1 \times E_2$, $E_1 \times H_2$, $E_1 \times F_2$, $H_1 \times E_2$, $H_1 \times H_2$, $H_1 \times F_2$, $F_1 \times E_2$, $F_1 \times H_2$ и $F_1 \times F_2$. Очевидно, что вероятность перекрывания двух орбиталей определенных типов равна произведению вероятностей наличия таких орбиталей у взаимодействующих атомов. Например, в металлическом цирконии вероятность того, что половину заполненная валентная орбиталь одного атома перекрывается с полностью заполненной валентной орбиталью соседнего атома ($H_1 \times F_2$), будет равна произведению $W_1 W_2 = 1/3 \cdot 1/6 = 1/18$, тогда как вероятность перекрывания пустой (вакантной) орбитали одного атома с такой же орбиталью другого ($E_1 \times E_2$) будет равна произведению $W_0 W_0 = 1/2 \cdot 1/2 = 1/4$, т. е. составит 25% всех теоретически возможных перекрываний валентных орбиталей атомов циркония.

3. Перекрытие валентных орбиталей двух атомов приводит к связыванию атомов только в том случае, если общее число валентных электронов на этих орбиталях равно 2 или 1. Указанному условию отвечают перекрывания, характеризующиеся вероятностями $W_1 W_1$, $W_0 W_2$, $W_2 W_0$, $W_0 W_1$ и $W_1 W_0$. В первых трех случаях на перекрывающихся орбиталях находится по два электрона, в двух последних — по одному. Остальным вариантам перекрывания орбиталей отвечает наличие трех ($W_1 W_2$ или $W_2 W_1$) или четырех ($W_2 W_2$) валентных электронов, либо электроны на перекрывающихся орбиталях вообще отсутствуют ($W_0 W_0$). Постулируем, что все три перекрывания такого типа в отличие от пяти первых соответствуют отталкиванию атомов друг от друга (являются антисвязывающими).

4. На основании вышеизложенного в качестве простейшей количественной характеристики способности некоторого атома к химическому взаимодействию за счет перекрывания его валентных орбиталей с орбиталями соседних атомов примем величину Σ_W , определяемую по формуле

$$\Sigma_W = W_1 W_1 + 2W_0 W_1 + 2W_0 W_2 - W_0 W_0 - 2W_1 W_2 - W_2 W_2. \quad (23.13)$$

В уравнении (23.13) удвоение значений трех слагаемых обусловлено тем, что вследствие химической идентичности взаимодействующих атомов произведения вероятностей, различающиеся порядком следования подстрочных индексов (например, W_0W_2 и W_2W_0), совпадают по величине. Для рассматриваемого в качестве примера циркония с $W_0 = 1/2$, $W_1 = 1/3$ и $W_2 = 1/6$ в соответствии с уравнением (23.13) получаем, что $\Sigma_W = 1/3 \cdot 1/3 + 2 \cdot 1/2 \cdot 1/3 + 2 \cdot 1/2 \cdot 1/6 - 1/2 \cdot 1/2 - 2 \cdot 1/3 \cdot 1/6 - 1/6 \cdot 1/6 = 2/9 = 0,222$. Для всех металлов, образующих при стандартных условиях ГЦК-, ГПУ- или ОЦК-структуру, сочетания (E, H, F) , которые однозначно определяются электронными конфигурациями атомов, и рассчитанные по уравнению (23.13) значения Σ_W приведены в табл. 22.

Как показывает анализ уравнения (23.13), независимо от электронного строения атомов металлов, которое определяет величины W_0 , W_1 и W_2 , значения Σ_W изменяются от $+1$ до -1 . При этом максимальное значение Σ_W отвечает тем атомам, у которых на всех валентных орбиталях содержится по одному электрону. В этом случае $E = F = W_0 = W_2 = 0$ и $\Sigma_W = W_1^2 = 1$. В рамках используемой модели можно считать, что атомы с $\Sigma_W = 1$ обладают максимальной способностью к химическому взаимодействию и характеризуются наиболее «мягкими» (способными к перекрыванию или деформации) электронными оболочками. Минимальное возможное значение $\Sigma_W = -1$ соответствует тем атомам, у которых все без исключения валентные орбитали полностью заселены. В этом случае $E = H = W_0 = W_1 = 0$ и $\Sigma_W = -W_2^2 = -1$. Поскольку взаимное перекрывание полностью заполненных электронами орбиталей энергетически невыгодно, в рамках рассматриваемой модели значение $\Sigma_W = -1$ отвечает атомам с трудно деформируемой (наиболее «жесткой») электронной оболочкой.

С учетом вышеизложенного, с позиций стереoaтомной модели, можно было ожидать, что металлам, атомы которых характеризуются значением $\Sigma_W = 1$ (являются наиболее «мягкими»), будет соответствовать ОЦК-решетка (т. е. будет реализовываться редчайшее покрытие пространства), в то время как кристаллическая решетка из атомов с $\Sigma_W = -1$ (наиболее «жестких») будет представлять собой ГЦК плотнейшую шаровую упаковку. Металлы, атомы которых имеют Σ_W , лежащие в области между граничными значениями для ОЦК- ($\Sigma_W = 1$) и ГЦК-структур ($\Sigma_W = -1$), должны стремиться реализовать ГПУ-решетку, которая является промежу-

Таблица 22. Электронное строение атомов и кристаллическая структура металлов

Атом	Электронная конфигурация валентной оболочки	E, H, F	ΣW	Тип решетки
Li	$2s^1$	0, 1, 0	1,000	ОЦК
Be	$2s^2 2p^0$	3, 0, 1	-0,250	ГПУ
Na	$3s^1$	0, 1, 0	1,000	ОЦК
Mg	$3s^2 3p^0$	3, 0, 1	-0,250	ГПУ
Al	$3s^2 3p^1$	2, 1, 1	0,125	ГЦК
K	$4s^1$	0, 1, 0	1,000	ОЦК
Ca	$3d^0 4s^2$	5, 0, 1	-0,444	ГЦК
Sc	$3d^1 4s^2$	4, 1, 1	-0,056	ГПУ
Ti	$3d^2 4s^2$	3, 2, 1	0,222	ГПУ
V	$3d^3 4s^2$	2, 3, 1	0,389	—
	$3d^4 4s^1*$	1, 5, 0*	0,944	ОЦК
Cr	$3d^5 4s^1$	0, 6, 0	1,000	ОЦК
Fe	$3d^6 4s^2$	0, 4, 2	-0,111	—
	$3d^6 4s^1 4p^1*$	2, 6, 1*	0,580	ОЦК
Co	$3d^7 4s^2$	0, 3, 3	-0,500	ГЦК
Ni	$3d^8 4s^2$	0, 2, 4	-0,778	ГЦК
Cu	$3d^{10} 4s^1$	0, 1, 5	-0,944	ГЦК
Zn	$3d^{10} 4s^2 4p^0$	3, 0, 6	-0,111	ГПУ
	$3d^{10} 4s^1 4p^1*$	2, 2, 5*	-0,210	
Rb	$5s^1$	0, 1, 0	1,000	ОЦК
Sr	$4d^0 5s^2$	5, 0, 1	-0,444	ГЦК
Y	$4d^1 5s^2$	4, 1, 1	-0,056	ГПУ
Zr	$4d^2 5s^2$	3, 2, 1	0,222	ГПУ
Nb	$4d^4 5s^1$	1, 5, 0	0,944	ОЦК
Mo	$4d^5 5s^1$	0, 6, 0	1,000	ОЦК
Tc	$4d^5 5s^2$	0, 5, 1	0,389	ГПУ
Ru	$4d^7 5s^1$	0, 4, 2	-0,111	ГПУ
Rh	$4d^8 5s^1$	0, 3, 3	-0,500	ГЦК
Pd	$4d^{10} 5s^0$	1, 0, 5	-0,444	ГЦК
Ag	$4d^{10} 5s^1$	0, 1, 5	-0,944	ГЦК
Cd	$4d^{10} 5s^2 5p^0$	3, 0, 6	-0,111	ГПУ
	$4d^{10} 5s^1 5p^1*$	2, 2, 5*	-0,210	
Cs	$6s^1$	0, 1, 0	1,000	ОЦК
Ba	$6s^2 6p^0$	3, 0, 1	-0,25	—
	$6s^1 6p^1*$	2, 2, 0*	0,500	ОЦК
La	$5d^1 6s^2$	4, 1, 1	-0,056	ГПУ**
Ce	$4f^2 5d^0 6s^2$	10, 2, 1	-0,243	ГПУ**
Pr	$4f^3 5d^0 6s^2$	9, 3, 1	-0,041	ГПУ**
Nd	$4f^4 5d^0 6s^2$	8, 4, 1	0,136	ГПУ**
Pm	$4f^5 5d^0 6s^2$	7, 5, 1	0,290	ГПУ
Sm	$4f^6 5d^0 6s^2$	6, 6, 1	0,420	ГПУ***
Eu	$4f^7 5d^0 6s^2$	5, 7, 1	0,527	ОЦК

Окончание табл. 22

Атом	Электронная конфигурация валентной оболочки	E, H, F	ΣW	Тип решетки
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	4, 8, 1	0,609	—
	$4f^7 5d^1 6s^{2*}$	5, 6, 2*	0,373	ГПУ
Tb	$4f^9 5d^0 6s^2$	5, 5, 3	0,243	ГПУ
Dy	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	5, 4, 4	0,136	ГПУ
Ho	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	5, 3, 5	0,053	ГПУ
Er	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	5, 2, 6	-0,006	ГПУ
Tm	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	5, 1, 7	-0,041	ГПУ
Yb	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	5, 0, 8	-0,053	ГПУ
Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	4, 1, 8	-0,136	ГПУ
Hf	$5d^2 6s^2$	3, 2, 1	0,222	ГПУ
Ta	$5d^3 6s^2$	2, 3, 1	0,389	—
	$5d^4 6s^{1*}$	1, 5, 0 *	0,944	ОЦК
W	$5d^4 6s^2$	0, 6, 0	1,000	ОЦК
Re	$5d^5 6s^2$	0, 5, 1	0,389	ГПУ
Os	$5d^6 6s^2$	0, 4, 2	-0,111	ГПУ
Ir	$5d^7 6s^2$	0, 3, 3	-0,500	ГЦК
Pt	$5d^9 6s^1$	0, 2, 4	-0,778	ГЦК
Au	$5d^{10} 6s^1$	0, 1, 5	-0,944	ГЦК
Tl	$5d^{10} 6s^2 6p^1$	2, 1, 6	-0,284	ГПУ
Pb	$5d^{10} 6s^2 6p^2$	1, 2, 6	-0,506	ГЦК
Ra	$7s^2 7p^0$	3, 0, 1	-0,25	—
	$7s^1 7p^{1*}$	2, 2, 0 *	0,500	ОЦК
Ac	$5f^0 6d^1 7s^2 7p^0$	14, 1, 1	-0,555	ГЦК
Th	$5f^0 6d^2 7s^2 7p^0$	13, 2, 1	-0,359	ГЦК
Am	$5f^7 6d^0 7s^2 7p^0$	8, 7, 1	0,383	ГПУ**
Cm	$5f^7 6d^1 7s^2 7p^0$	7, 8, 1	0,484	ГПУ**
Bk	$5f^8 6d^1 7s^2 7p^0$	4, 7, 6	0,367	ГПУ

* Электронная конфигурация, отвечающая возбужденному состоянию.

** Четырехслойная ГПУ.

*** Девятислойная ГПУ.

точной между ОЦК- и ГЦК-решетками как по числу атомов второй координационной сферы (для ОЦК-, ГПУ- и ГЦК-структур равно соответственно 50, 44 и 42), так и по значению коэффициента упаковки Δ_3 , который может меняться вследствие отклонения отношения c/a ребер ячейки в реальных кристаллах (лежит в диапазоне 1,57–1,89) от идеального для ГПУ-решетки ($c/a = 1,633$, $\Delta_3 = 0,74$) и, как правило, попадает в область между значениями Δ_3 для ГЦК- и ОЦК-решеток (соответственно 0,74 и 0,68). Так, при $c/a = 1,57$ для ГПУ-решетки $\Delta_3 = 0,71$, а для двух металлов (Zn и Cd) с

максимальным $c/a (\approx 1,89)$ $\Delta_3 \approx 0,64$. Таким образом, несмотря на одинаковую топологию с топологией ГПУ-решетки, с классических позиций, структура Zn и Cd является более рыхлой даже по сравнению с ОЦК-структурой.

Анализ значений Σ_W для 61 металла, которые при обычных условиях образуют ГЦК-, ГПУ- или ОЦК-структуру (включая лантаноиды и актиноиды), позволил установить [592], что указанный прогноз выполняется почти в 90% случаев. Так, все металлы, для атомов которых значение Σ_W лежит в области от 1,0 до 0,50 (атомы с «мягкими» электронными оболочками), имеют именно ОЦК-структуру, металлы с Σ_W в диапазоне от 0,49 до $-0,29$ образуют ГПУ-структуру, а металлы с Σ_W в области от $-0,28$ до $-1,0$ (атомы с «жесткими» оболочками) реализуют ГЦК-решетку.

Заметим, что такой подход позволяет на основе совокупности общепринятых принципов оценить способность валентных электронных оболочек к перекрыванию, но не учитывает возможность изменения электронной конфигурации атомов при образовании зонной структуры кристалла. Поэтому не удивляет наличие семи (из 61) металлов, структуры которых не согласуются с указанными правилами. Так, пять из них (V, Ta, Fe, Ba и Ra) имеют Σ_W в диапазоне от 0,39 до $-0,25$, но образуют ОЦК-, а не ГПУ-решетку, тогда как Gd с $\Sigma_W = 0,61$, наоборот, реализует ГПУ-, а не ОЦК-решетку, и, наконец, Al с $\Sigma_W = 0,125$ имеет ГЦК-, а не ГПУ-структуру. Отметим, что из семи указанных металлов действительно аномальное поведение демонстрирует только алюминий. Остальные же шесть металлов также подчиняются вышеуказанной зависимости структурного типа от значения Σ_W , если допустить (см. табл. 22), что при стандартных условиях их атомам в кристалле отвечают возбужденные электронные состояния, связанные либо с переходом одного из двух валентных s -электронов на ближайшую по энергии свободную p - (Ba, Ra, Fe) или d - (V, Ta) орбиталь, либо с образованием одной электронной пары на f -орбитали при той же самой электронной конфигурации атомов (Gd).

Таким образом, учет рассмотренной ранее модели пересекающихся или мягких шаров (если считать, что значение пересечения двух сфер (рис. 33, *д*) при образовании покрытия (рис. 33, *б*) прямо пропорционально значению их деформации (рис. 33, *е*) при образовании эквивалентного разбиения Вороного—Дирихле (рис. 33, *в*))

впервые позволил связать электронную структуру атомов металла с типом его кристаллической структуры. Одновременно эта модель объясняет и известный факт преобладания ОЦК-структуры для металлов в предрасплавленном состоянии. Действительно, при высоких температурах атомы могут переходить в возбужденные состояния, в частности, за счет перехода электрона с полностью заполненной валентной атомной орбитали на ближайшую по энергии пустую атомную орбиталь. Результатом таких возбуждений должно явиться увеличение W_1 при одновременном уменьшении как W_0 , так и W_2 , а следовательно, рост значения Σ_W . Например, согласно уравнениям (23.10)–(23.13), для бериллия, имеющего при обычных условиях электронную конфигурацию $2s^22p^0$ (соответственно $W_0 = 3/4$, $W_1 = 0$, $W_2 = 1/4$), $\Sigma_W = -0,25$ и ГПУ-структуру (см. табл. 22), в возбужденном электронном состоянии с конфигурацией $2s^12p^1$ (для нее $W_0 = W_1 = 1/2$, а $W_2 = 0$) значение $\Sigma_W = 0,5$, при котором в соответствии с граничными условиями должна реализоваться именно ОЦК-структура. Действительно, в металлическом бериллии при 1277°C происходит превращение ГПУ \rightarrow ОЦК.

Задача теоретического прогноза структуры даже в случае металлов в целом еще далека от решения. Так, некоторые металлы (в частности, Mn, U, Np) при обычных условиях образуют ряд структур, которые отличаются от структур трех наиболее часто встречающихся типов: ГПУ, ГЦК и ОЦК. Как известно, особенностью большинства таких «аномальных» структур является наличие нескольких кристаллографически разных сортов атомов металла с разными значениями $R_{\text{СД}}$ (например, в структуре Mn содержится четыре сорта атомов марганца с $R_{\text{СД}}$ в области 1,40–1,47 Å). Поэтому не исключено, что в структуре таких металлов сосуществуют атомы металла в разных электронных состояниях, следствием чего является специфика парных межатомных взаимодействий, которая, в свою очередь, может обусловить уникальность возникающей структуры.

Таким образом, рассмотренная стереoaтомная модель, дополняющая классическую модель строения кристаллических веществ и согласующаяся с представлением о химической связи как результате перекрывания валентных орбиталей, позволяет на основе общепринятых принципов сравнительно легко и достаточно четко связать известные факты изменения структуры металлов с изменением строения валентных электронных оболочек ато-

мов. Существенно, что работоспособность указанной модели не ограничивается областью кристаллохимии металлов. Например, на ее основе можно заключить, что все инертные газы, способные кристаллизоваться при обычном давлении (Ne, Ar, Kr, Xe и Rn), должны образовывать кристаллы только с ГЦК-решеткой. Этот прогноз, опирающийся на тот факт, что атомы всех этих элементов имеют полностью заполненные валентные орбитали и, следовательно, характеризуются значением $\Sigma_W = -1$, находится в полном согласии с имеющимися экспериментальными данными.

Поэтому наряду с классической моделью структуры кристалла как плотнейшей упаковки жестких сфер в кристаллохимии должна одновременно учитываться и равноправная модель структуры кристалла как редчайшего покрытия (т. е. плотнейшей упаковки мягких сфер), поскольку лишь совместное использование этих двух предельных моделей позволяет успешно интерпретировать имеющиеся кристаллоструктурные данные. Так, например, при анализе структуры кристаллов более 23000 органических соединений с помощью полиэдров ВД недавно было показано [600], что молекулярное координационное число (МКЧ), т. е. число соседних молекул, контактирующих с некоторой молекулой, взятой в качестве центральной, наиболее часто равно 14 (реализуется примерно для 58% соединений), а не 12 (менее 7%), как следует из модели плотнейших шаровых упаковок. Значительное преобладание МКЧ = 14 над МКЧ = 12 показывает, что молекулы органических соединений в общем случае следует рассматривать как мягкие группировки, которые в соответствии с принципом максимального заполнения пространства стремятся как можно ближе разместиться по отношению друг к другу, взаимно деформируясь за счет совокупности ненаправленных ван-дер-ваальсовых взаимодействий. В соответствии с вышеизложенным деформация молекул будет минимальной именно в том случае, когда их центры тяжести располагаются по позициям ОЦК-решетки, для которой число ближайших соседей (или граней полиэдров ВД) равно 14, т. е. реализуется редчайшее покрытие.

23.5. Полиэдры Вороного—Дирихле и правило 18 электронов

По существующим представлениям межатомное взаимодействие при образовании неорганических и координационных соединений обусловлено стремлением каждого атома к созданию стабильной электронной конфигурации валентной оболочки за счет образования общих электронных пар, отдачи или присоединения электронов. Опирающиеся на эти представления «правило октета» и «правило 18 электронов» получили широкое распространение и успешно используются, в частности, при определении взаимосвязи между химическим составом и пространственным строением молекул [601]. Систематический анализ характеристик полиэдров ВД координационных центров А с учетом их валентного состояния и природы координированных атомов Х показал, что объем полиэдров ВД центральных атомов, образующих полиэдры $AХ_n$, зависит только от природы атомов А и Х, а также валентного состояния центрального атома А. Существенно, что при этом объем полиэдров ВД атомов А в пределах погрешности структурного эксперимента практически не зависит от их КЧ по отношению к атомам Х. Экспериментальные доказательства, указывающие на существование такой закономерности, получены к настоящему времени для координационных центров разной химической природы, в том числе для металлов (от щелочных до актиноидов) и неметаллов.

Комплексы уранила. Атомы U(VI) по отношению к атомам кислорода могут иметь координационные числа 6, 7 или 8, образуя координационные полиэдры UO_6 , UO_7 и UO_8 соответственно в виде тетра-, пента- и гексагональной бипирамиды, на главной оси которой располагаются два атома кислорода, образующих вместе с атомом урана почти линейную и симметричную группировку UO_2^{2+} , называемую ионом уранила. В структуре кристаллов межатомные расстояния U—O в ионах уранила обычно лежат в области 1,63–2,08 Å а валентные углы O—U—O изменяются в диапазоне $166 \div 180^\circ$. В настоящее время общепризнанной является точка зрения, согласно которой атомы урана в ионах UO_2^{2+} связаны с атомами кислорода кратными ковалентными связями (двойными — в классической или тройными — в квантовомеханической модели межатомного взаимодействия). Дополнительные четыре, пять или шесть координационных связей U—O с атомами кислорода разных по составу и строению неорганических и органических лигандов L располагают-

выполняют по отношению к атомам кислорода только роль акцепторов электронов. Атомы кислорода, окружающие атомы урана и присутствующие либо в виде ионов O^{2-} , либо в составе тех или иных многоатомных ацидо- или электронейтральных лигандов, обладают (в соответствии с «правилом октета») полностью заполненными валентными оболочками и за счет имеющихся неподеленных электронных пар выступают по отношению к атомам урана только в роли доноров электронов.

2. Взаимодействуя с атомами кислорода лигандов, атомы урана образуют устойчивую N -электронную валентную оболочку. При этом в возникающих в структуре кристаллов полиэдрах UO_n акцепторные способности атомов урана распределены по n связям $U-O_i$ с межатомными расстояниями $r_i(U-O)$ пропорционально значениям телесных углов $\Omega_i(U-O)$, соответствующих n граням полиэдров ВД, общим для атомов U и O_i . Поскольку полному телесному углу атома урана (4π , или 100%) соответствует N -электронная валентная оболочка, некоторый телесный угол $\Omega_i(U-O)$, отвечающий i -й грани, общей для полиэдров ВД атомов U и O_i , пропорционален числу электронов E_i , которые поставляются в валентную оболочку урана атомом O_i .

3. В качестве простейшего возможного приближения [25, 604] примем, что атомы $U(VI)$, координируя в структуре кристалла n атомов кислорода тех или иных лигандов, стремятся сформировать 18-электронную валентную оболочку. В этом приближении ($N = 18$) получим, что число электронов E_i , которые поставляются в валентную оболочку атома $U(VI)$ атомом кислорода O_i , имеющим с ним общую грань полиэдра ВД с телесным углом Ω_i , определяется уравнением

$$E_i = 0,18 \Omega_i, \quad (23.14)$$

в котором телесные углы Ω_i выражены в процентах от полного телесного угла.

Для проверки указанной модели межатомного взаимодействия $U-O$ с помощью комплекса структурно-топологических программ ТОПОС был проведен расчет характеристик полиэдров ВД атомов $U(VI)$ в структуре кристаллов около 300 соединений уранила с кислородсодержащими лигандами разной природы. Для всех атомов урана, содержавшихся в структуре рассмотренных соединений, были рассчитаны геометрические характеристики полиэдров ВД и по найденным значениям $\Omega_i(U-O_i)$ по уравнению (23.14) определены

значения E_i , т. е. среднее число электронов, предоставляемых одним «активным» атомом кислорода лиганда определенной химической природы и некоторого типа координации в одну связь O–U. Далее для упрощения изложения будут рассматриваться только такие комплексы, в которых любой координированный ураном атом кислорода связан только с одним атомом урана. Поэтому для монодентатных лигандов (молекул H_2O или атомов кислорода групп UO_2^{2+} , которые обозначаются как ионы O^{2-}) найденные средние значения E_i численно характеризуют электронодонорную способность E_L одного такого лиганда. В то же время для ионов CO_3^{2-} или NO_3^- , которые координированы ураном бидентатно-циклически (используют для связывания сразу два своих атома кислорода), так же как и для бидентатно-мостиковых сульфат-ионов, найденное значение $E_L = 2E_i$. Установленные на основе кристаллоструктурных данных средние значения E_i и E_L для всех вышеупомянутых лигандов приведены в табл. 23. В этой же таблице даны аналогичные характеристики электронодонорной способности атома кислорода одной группы UO_2^{2+} по отношению к атому урана соседнего иона уранила. Такой способ связывания (катион-катионное взаимодействие), при котором один ион UO_2^{2+} является монодентатным лигандом, координированным соседним атомом урана, хотя и чрезвычайно редко, но встречается в соединениях U(VI).

Таблица 23. Электронодонорные характеристики некоторых лигандов в структуре комплексов уранила

Лиганд	Тип координации лиганда атомами урана	E_i	E_L
O^{2-}	Монодентатный	3,87(11)	3,9(1)
H_2O		1,88(10)	1,9(1)
$CO(NH_2)_2$		2,07(8)	2,1(1)
UO_2^{2+}		1,73(5)	1,73(5)
NO_3^-	Бидентатно-циклический	1,53(6)	3,1(1)
CO_3^{2-}		1,72(4)	3,44(5)
SO_4^{2-}	Бидентатно-мостиковый	2,12(10)	4,2(2)

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что электронодонорная способность (E_i или E_L) некоторого лиганда определяется его типом координации к атомам урана и не зависит от КЧ самих атомов урана. Наиболее четко эта закономерность прослеживается на примере «уранильных» атомов кислорода, т. е. O^{2-} ,

которые независимо от КЧ атомов урана (6, 7 или 8) предоставляют на одну связь $U=O$ в среднем 3,9(1) электрона (см. табл. 23). Этот результат хорошо согласуется с классическим взглядом на строение групп UO_2^{2+} , согласно которому каждую связь $U=O$ в ионе уранила образуют две обобществленные электронные пары, т. е. четыре электрона.

При обсуждении факторов, определяющих «выбор» атомами $U(VI)$ конкретного КЧ из трех возможных (6, 7 или 8) в структуре определенного соединения, и анализе взаимосвязи между составом, строением и свойствами комплексов уранила будем опираться на следующие положения.

1. В водных системах, содержащих ионы уранила, сосуществуют комплексы типа $[UO_2(L)_n]^{z\pm}$, состав которых определяется природой и относительной концентрацией ацидо- и(или) электронейтральных лигандов L , их электронодонорными характеристиками (E_i или E_L) и возможными типами координации к атомам урана.

2. Электронодонорные характеристики, установленные на основе кристаллоструктурных данных (см. табл. 23), соответствуют лигандам определенного химического сорта и типа координации как в кристаллах, так и в водных растворах.

3. Наиболее устойчивыми являются такие комплексы типа $[UO_2(L)_n]^{z\pm}$, в структуре которых атомы $U(VI)$ могут образовать стабильную 18-электронную конфигурацию валентной оболочки за счет электронодонорного взаимодействия со всеми координированными лигандами L .

4. Общее число электронов в валентной оболочке атомов урана N_e в комплексах состава $[UO_2(L)_n]^{z\pm}$ определяется уравнением

$$N_e = \sum_i^n \nu_{L(i)} E_{L(i)}, \quad (23.15)$$

где ν_L — стехиометрические коэффициенты, соответствующие числу лигандов L_i со среднестатистическим значением E_L , приходящихся на один атом $U(VI)$ в составе комплекса. Так как для O^{2-} значение $E_L = 3,9$ и два «уранильных» атома кислорода сообщают предоставляют «своему» атому урана 7,8 электрона, для упрощения последующих расчетов уравнение (23.15) можно привести к уравнению вида

$$N_e = 7,8 + \sum_i^n \nu_{L(i)} E_{L(i)}. \quad (23.16)$$

В (2.16) ν_L — стехиометрические коэффициенты, указывающие число экваториальных лигандов L_i со среднестатистическим значением E_L , приходящихся на один ион уранила в составе комплекса.

5. Поскольку значения электронодонорных «констант» E_L в табл. 23 определены с погрешностями $\sigma(E_L)$, обусловленными как погрешностями рентгеноструктурного анализа, так и относительно слабыми эффектами взаимного влияния лигандов, примем, что стабильным комплексам уранила отвечает значение $N_e = 18,0 \pm 0,3$ электрона или $\Delta N_e = |18,0 - N_e| \leq 0,3$.

6. Комплексы $[UO_2(L)_n]^{z\pm}$ с $N_e \ll 18,0$ будем считать электронодефицитными, так как для них должны быть характерны реакции с увеличением КЧ_U за счет координации таких лигандов, которые позволят увеличить N_e до 18. Кроме того, для этих же комплексов в согласии с вышеописанным рядом замещения возможны и реакции с сохранением КЧ_U при замещении во внутренней координационной сфере лигандов с меньшим значением E_i лигандами с большим значением E_i . Те комплексы, для которых $N_e \gg 18,0$, будем считать электроноизбыточными. Для них должны быть характерны реакции, сопровождающиеся уменьшением N_e до 18, в частности, с уменьшением КЧ_U в результате вытеснения из внутренней координационной сферы во внешнюю некоторого лиганда с «подходящим» значением E_L .

7. Рассматривая реакции комплексообразования как многостадийный процесс, каждая стадия которого характеризуется собственной константой равновесия, принимаем, что реакции замещения, присоединения или диссоциации протекают самопроизвольно в прямом направлении (слева направо) лишь при условии, что ΔN_e образующегося комплекса меньше, чем у исходного. Если же ΔN_e образующегося комплекса больше, чем у исходного, то соответствующие реакции самопроизвольно идут в обратном направлении, т. е. справа налево.

Аквакомплексы нептуноила. В качестве другого примера работоспособности модели межатомных взаимодействий, опирающейся на рассмотрение структуры кристалла как разбиения Вороного—Дирихле, рассмотрим аквакомплексы нептуноила NpO_2^+ .

В структуре кислородсодержащих соединений для атомов $Np(V)$, так же как и для $U(VI)$, характерны координационные полиэдры состава AO_n с $n = 6, 7, 8$, в которых две из n связей

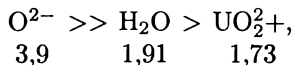
A–O (A = U(VI) или Np(V)), находящиеся в *транс*-положении друг к другу, значительно короче остальных. Поэтому при обсуждении структуры соединений Np(V) принято выделять почти линейные и симметричные ионы нептуноила NpO_2^+ , в экваториальной плоскости которых размещаются остальные $n-2$ атома кислорода соответствующего координационного полиэдра. Несмотря на значительное сходство локальных, а в ряде случаев и глобальных топологических характеристик комплексов уранила и нептуноила (например, двумерные комплексы $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и $[\text{NpO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ топологически идентичны), между ними имеются и заметные различия. Наиболее существенное из них заключается в разной склонности ионов UO_2^{2+} и NpO_2^+ к катион-катионному взаимодействию, в результате которого атомы кислорода катиона AO_2^{z+} (один или оба) из концевых по отношению к атомам актиноида A, превращаются в мостиковые. Межкатионные взаимодействия весьма характерны для Np(V) и играют очень важную роль в формировании структуры комплексов нептуноила. В то же время в структуре комплексов уранила межкатионные взаимодействия реализуются исключительно редко. Поэтому с вышеизложенных позиций попытаемся ответить на вопрос: «Почему взаимная координация диоксокатионов, крайне редко встречающаяся в соединениях уранила, характерна для соединений, содержащих ионы NpO_2^+ ?».

Анализ кристаллоструктурных данных показал, что для атомов Np(V), образующих координационные полиэдры NpO_n , объем полиэдров ВД (равный $10,2(2) \text{ \AA}^3$) не зависит от числа координированных атомов кислорода (6, 7 или 8). По аналогии с рассмотренными ранее результатами для U(VI) этот факт также можно рассматривать как следствие образования атомами нептуния однотипной 18-электронной конфигурации за счет донорно-акцепторных взаимодействий с атомами кислорода, входящими в состав координационного полиэдра NpO_n . В соответствии с электронной конфигурацией нептуния ($5f^4 6d^1 7s^2$) два из 18 электронов уже имеются у каждого атома Np(V), рассматриваемого для удобства расчетов в виде Np^{5+} . Поэтому формула (аналогичная уравнению (23.14) для U(VI)), позволяющая рассчитать число электронов E_i , поставляемых в валентную оболочку атома Np(V) атомом кислорода O_i , имеющим с ним общую грань полиэдра ВД, приобретет вид

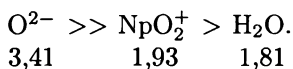
$$E_i = 0,16 \Omega_i, \quad (23.17)$$

где Ω_i — телесный угол (в % от полного телесного угла 4π ср), под которым общая грань полиэдра ВД «видна» из точки, совпадающей с положением ядра атома Np или O_i .

На основе кристаллоструктурных данных с помощью полиэдров ВД были установлены значения Ω_i , отвечающие всем межатомным взаимодействиям Np–O, и по уравнению (23.17) рассчитаны значения E_i для атомов кислорода всех лигандов, координированных атомами Np(V). Размещая обсуждаемые далее лиганды, а именно, атомы кислорода, входящие в состав самих диоксокатионов (ионы O^{2-}), молекулы воды и атомы кислорода диоксокатионов, координированных соседними атомами актиноида (лиганды — сами ионы UO_2^{2+} или NpO_2^+), с уменьшением значения E_i атома кислорода лиганда для соединений U(VI) получаем последовательность



а для соединений Np(V)



В этих рядах под формулой каждого монодентатного лиганда указано соответствующее значение $E_i = E_L$ атома кислорода этого лиганда.

В отношении полученных результатов особо подчеркнем два момента. Во-первых, значения E_i атомов кислорода лигандов установлены, по существу, без использования сведений о межатомных расстояниях U–O или Np–O, так как значения телесных углов граней полиэдров ВД определяются взаимным пространственным размещением атомов. В частности, при расчете полиэдров ВД в структуре любого кристалла линейные параметры элементарной ячейки можно одновременно увеличить (или уменьшить) в произвольное число раз. Хотя при этом все межъядерные расстояния также пропорционально увеличатся (уменьшатся), телесные углы соответствующих граней полиэдров ВД останутся неизменными, так как они инвариантны к аффинным преобразованиям пространства. Во-вторых, в рамках используемой модели парного межатомного взаимодействия установленные значения E_i атомов кислорода лигандов можно рассматривать как удвоенные значения кратности

соответствующих связей А-О. При этом в согласии с общепринятыми взглядами можно считать, что связь А-О с более высокой кратностью (с более высоким значением E_i) является более прочной, и поэтому ей должно соответствовать более короткое значение межъядерного расстояния $r(\text{А-О})$.

С учетом указанных замечаний на основании вышеприведенных рядов можно сделать следующие заключения:

1. Связи атомов U(VI) и Np(V) с лигандами O^{2-} ($E_i \approx 3,9$ и $E_i = 3,4$ электрона) по кратности (1,95 и 1,7) близки к классической двухцентровой четырехэлектронной связи А=О. Связи тех же атомов актиноидов с атомами кислорода молекул воды или соседних ионов AO_2^{z+} ($E_i \approx 1,9 \div 1,7$) по кратности (0,95 \div 0,85) близки к классической одинарной двухэлектронной связи А-О.

2. В структуре соединений U(VI) и Np(V) средние значения межъядерных расстояний должны закономерно изменяться в последовательностях: $r(\text{U}=\text{O}) \ll r(\text{U}-\text{OH}_2) < r(\text{U}-\text{OUO})$ и $r(\text{Np}=\text{O}) \ll r(\text{Np}-\text{ONpO}) < r(\text{Np}-\text{OH}_2)$.

3. В структуре соединений Np(V) межатомные расстояния типа $r(\text{Np}=\text{O})$ и $r(\text{Np}-\text{OH}_2)$ должны быть длиннее соответственно расстояний $r(\text{U}=\text{O})$ и $r(\text{U}-\text{OH}_2)$ в структуре соединений уранила, в то время как $r(\text{Np}-\text{ONpO})$, наоборот, должны быть короче, чем $r(\text{U}-\text{OUO})$.

Антибатное изменение электронодонорной способности атома кислорода лигандов O^{2-} и AO_2^{z+} при переходе от U(VI) к Np(V) (в случае O^{2-} , как и для H_2O , E_i уменьшается, тогда как для AO_2^{z+} — увеличивается) дает основание считать, что атомы кислорода диоксокатионов подобно всем остальным атомам в структуре соединения стремятся максимально реализовать свои валентные возможности. Поэтому ослабление парного взаимодействия (во фрагменте $\text{Np}=\text{O}-\text{Np}$) атома кислорода с кратно связанным атомом Np должно сопровождаться усилением взаимодействия с другим атомом Np, с которым он образует одинарную координационную связь.

Хорошее согласие между сформулированными в п. 2 и 3 заключениями и соответствующими экспериментальными данными свидетельствует о том, что кристаллохимические характеристики электронодонорной способности (E_i) лигандов разного сорта можно использовать в качестве независимой количественной оценки парных межатомных взаимодействий. Полагая, что химическое взаи-

модействие атомов, обуславливающее возникновение ближнего порядка в их взаимном пространственном размещении, подчиняется одним и тем же законам как в кристаллах, так и в растворах, принимаем, что найденные при анализе структуры кристаллов значения E_i лигандов могут быть использованы и при анализе процессов комплексообразования в растворах. Рассматривая комплексообразование как ступенчатый процесс, который в общем случае можно описать некоторой совокупностью взаимосвязанных обратимых реакций ассоциации и диссоциации типа



где L и L' — ацидо- и (или) электронейтральные лиганды одной или разной химической природы, как и ранее, будем считать, что реакции (23.18) самопроизвольно протекают в прямом направлении, если: а) электронодонорная способность E_i вытесняющих лигандов L' выше, чем у вытесняемых L ; б) в результате взаимодействия общее число электронов N_e в валентной оболочке атома (или иона) комплексообразователя A приближается к 18, т. е. $\Delta N_e = |18 - N_e|$ уменьшается.

Учитывая, что синтез практически всех обсуждаемых соединений $Np(V)$ и $U(VI)$ проводился в водных растворах, с вышеизложенных позиций разную склонность ионов NpO_2^+ и UO_2^{2+} к межкатионному взаимодействию можно объяснить тем, что молекулы воды по отношению к атомам $Np(V)$ являются более слабыми донорами электронов, чем атомы кислорода самих NpO_2^+ . Поэтому в соответствии с «условием а» связи типа $H_2O \cdots NpO_2^+$ как наименее прочные могут при благоприятных условиях (в частности, достаточно высокая концентрация конкурирующих лигандов, отсутствие стерических затруднений, выполнение «условия б») легко замещаться не только связями типа $L \cdots NpO_2^+$ (L — некоторый ацидо- или электронейтральный лиганд), но и связями $ONp=O \cdots NpO_2^+$. В случае же соединений уранила ситуация диаметрально противоположна, так как именно межкатионные связи являются наиболее слабыми). Поэтому атомы кислорода ионов UO_2^{2+} легко замещаются в координационной сфере атомов $U(VI)$ атомами кислорода молекул воды, в связи с чем межкатионные взаимодействия ионов уранила реализуются лишь вследствие действия «условия б» в структуре весьма ограниченного числа соединений (5 из приблизительно 500 структурно изу-

ченных), относящихся к классу комплексов уранила с дефицитом лигандов.

Таким образом, рассмотренные данные по комплексам нептуоила являются дополнительным свидетельством обоснованности модели межатомных взаимодействий [605–608], позволяющей без привлечения каких-либо кристаллохимических радиусов атомов не только более широко использовать уже накопленные кристаллоструктурные данные для количественной оценки взаимосвязи между составом и строением комплексов, но и прогнозировать направление реакций ступенчатого комплексообразования в растворах.

Электронодонорная способность лигандов. Рассмотренный подход позволяет на основе уже известных кристаллоструктурных данных количественно оценить электронодонорную способность лигандов разной природы и типа координации и успешно использовать полученные электронодонорные характеристики (E_i и E_L) при теоретическом анализе ряда проблем, касающихся «выбора» атомом-комплексообразователем А конкретного значения КЧ (т. е. образования комплексов AX_n с определенным значением n) и взаимосвязи между составом и строением как реально существующих, так и гипотетических комплексов. В связи с этим подчеркнем, что метод количественной оценки электронодонорной способности лигандов на основе кристаллоструктурных данных опирается на принципиально новую геометрическую модель структуры кристалла, в рамках которой атомы рассматриваются как «мягкие» (способные к деформации) сферы фиксированного объема, а структура кристалла в целом — как плотнейшая трехмерная периодическая упаковка таких атомов, тождественная разбиению Вороного—Дирихле. То обстоятельство, что эта модель приводит к выводам и заключениям, которые в целом не только хорошо согласуются с существующими классическими взглядами на специфику комплексообразования, но и позволяют с единых позиций интерпретировать совокупность экспериментальных фактов, остававшихся до последнего времени необъяснимыми, является весомым аргументом в пользу обоснованности этой модели, трактующей структуру кристалла как разбиение Вороного—Дирихле. Работоспособность использованной модели обусловлена, по-видимому, тем, что вытекающий из нее трехмерный геометрический образ химической связи А—Х в кристалле имеет значительные преимуще-

ства по сравнению с используемым в рамках общепринятой геометрической модели структуры кристалла (упаковка «жестких» сфер), в которой, по существу, единственной характеристикой химической связи А–Х является межъядерное (межатомное) расстояние $r(\text{А–Х})$.

На примере неорганических и координационных соединений уранила и нептуноила впервые показана принципиальная возможность использования электронодонорных характеристик лигандов, рассчитанных исключительно на основе кристаллоструктурных данных, для анализа взаимосвязи между составом и строением комплексов в водных растворах. То обстоятельство, что одна и та же модель межатомного взаимодействия применима как к кристаллам, так и к растворам, не является чем-то сверхъестественным. На наш взгляд, это еще раз доказывает, что ближний порядок во взаимном размещении атомов, обусловленный их химическим взаимодействием, как в кристаллических веществах, так и в комплексах, возникающих в растворах, подчиняется одним и тем же законам природы. Поэтому успешное использование кристаллоструктурных значений электронодонорных констант лигандов при решении таких вопросов, как выбор атомом-комплексообразователем А определенного значения КЧ или смещение равновесия в цепи взаимосвязанных обратимых химических реакций в определенном направлении, по-видимому, связано с адекватностью использованной модели и рассматриваемых на ее основе процессов химического взаимодействия при образовании комплексов.

Принципиальной особенностью рассмотренного способа количественной оценки электронодонорной способности лигандов является то, что не требуется привлекать сведения о каких-либо кристаллохимических радиусах атомов и выдвигать какие-либо априорные суждения о типе химической связи между ними. В то же время подчеркнем определенную условность очень важного положения рассмотренной модели, а именно, образование атомами U или Np 18-электронной конфигурации валентной оболочки. Как видно из рассмотренных ранее примеров, иллюстрирующих суть предлагаемого подхода, сделанные выводы опирались на информацию не об N_e — суммарном числе электронов валентной оболочки атома металла в том или ином комплексе, а о значении $\Delta N_e = |N_e - 18, 0|$. Иначе говоря, принятое в рамках использованной модели значение $N_e = 18$

требовалось только для первоначальной калибровки телесных углов, отвечающих конкретным лигандам (точнее, граням полиэдра Вороного—Дирихле атомов кислорода этих лигандов). Хотя формально изначально можно было выбрать иное значение N (например, Y), следствием этого явилось бы только изменение калибровочной шкалы, так как пришлось бы умножить все без исключения установленные значения E_i и E_L (см. табл. 23), а также рассчитанные на их основе N_e и ΔN_e на один и тот же переводной коэффициент $k = Y/18$. И хотя совокупность полученных результатов нельзя считать доказательством истинности или большей обоснованности принятого значения N_e , отметим, что именно при выбранном значении $N_e = 18$ полученные значения E_i для большинства лигандов оказались близки к двум, а для «уранильных» или «нептуноильных» атомомов кислорода — к четырем электронам, т. е. именно к тем значениям, которые в соответствии с классическими представлениями о химической связи требуются соответственно для образования одинарной и двойной двухцентровой химической связи.

Возможности обсуждаемого метода иллюстрируют характеристики не только комплексов уранила и нептуноила, но и многих других неорганических или координационных соединений с участием металлов-комплексобразователей Pt и Ru, включая кластеры этих элементов.

Поскольку рассмотренный метод количественной оценки электронодонорной способности лигандов позволяет применять уже накопленные к настоящему времени многочисленные кристаллоструктурные данные для решения ряда проблем координационной химии, можно надеяться, что его использование, с одной стороны, значительно повысит практическую значимость имеющихся результатов рентгеноструктурных исследований, а с другой — будет способствовать прогрессу в решении основной проблемы химии — выяснении взаимосвязи между составом, строением и свойствами соединений.

23.6. Полиэдры Вороного—Дирихле и распределение электронной плотности в структуре кристалла

Как известно, ядро с несферическим распределением положительного заряда (со спином $I > 1/2$) обладает электрическим квадрупольным моментом eQ , который может взаимодействовать с градиентом электрического поля $eq_{ij} = e\partial^2V/\partial x_{ij}^2$ (V — потенциал электрического поля), создаваемым окружающим это ядро зарядовым распределением. Экспериментально измеряемые спектры ядерного квадрупольного резонанса позволяют определить энергию этого взаимодействия, или константу квадрупольной связи (ККС), выражаемую обычно в единицах частоты как

$$\text{ККС} = e^2Qq_{zz}/h, \quad (23.19)$$

где e — заряд электрона; h — постоянная Планка. При этом каждому кристаллографически неэквивалентному квадрупольному атому в структуре кристалла отвечает определенное значение ККС. Для данного изотопа величина Q постоянна (например, для ^{121}Sb и ^{209}Bi с ядерным спином $I = 5/2$ и $I = 9/2$ соответственно $Q = -0,33$ и $Q = -0,46$ барн), и поэтому численное значение ККС пропорционально значению градиента электрического поля q_{zz} , создаваемого зарядами (внешними и собственными электронными оболочками), окружающими квадрупольное ядро в структуре молекулы или кристалла. Таким образом, для химически идентичных, но кристаллографически разных атомов соответствующие им значения ККС должны различаться тем сильнее, чем больше различия градиента электрического поля в месте нахождения ядра.

Классические методы кристаллохимического анализа, в рамках которых атомы аппроксимируются жесткими сферами некоторого радиуса, до сих пор не позволили выявить количественных корреляций между кристаллоструктурными характеристиками атомов с квадрупольным ядром и соответствующими этим атомам значениями ККС. Учитывая, что стереoaтомная модель строения кристаллов позволяет подойти к решению ряда проблем с новых позиций, обсудим возможность использования характеристик полиэдров ВД для количественной оценки значений ККС, которые характеризуют локальный градиент электрического поля в области квадрупольных атомов в структуре кристалла.

В связи с этим отметим, что одним из важных параметров, который количественно учитывает асимметрию размещения атомов окружения X вокруг некоторого атома A в структуре кристалла, является смещение D_A этого атома из центра тяжести его собственного полиэдра $ВД$. С целью упрощения еще раз рассмотрим двумерный кристалл, в структуре которого атом A химически связан с четырьмя атомами X . В том случае когда все связи $A-X$ одинаковы по длине, а валентные углы $X-A-X$ равны 90° (см. рис. 36, *a*), двумерным аналогом полиэдра $ВД$ атома A является квадрат, стороны которого нормальны к связям $A-X$ и проходят через их центры. Если при тех же углах $X-A-X$ одна связь окажется короче трех остальных (например, вследствие более высокой ее кратности), то «полиэдром» $ВД$ атома A является уже прямоугольник (рис. 36, *в*). Принципиальное различие двух указанных вариантов межатомного взаимодействия, которое существует и в трехмерном случае независимо от числа или природы атомов X и способа их размещения вокруг атома A , заключается в том, что при центросимметричном окружении (рис. 36, *a*) ядро атома A обязательно находится в геометрическом центре тяжести своего «полиэдра» $ВД$, тогда как при нецентросимметричном окружении (рис. 36, *б, в*) ядро атома A смещено относительно этого центра тяжести на величину D_A . Таким образом, в общем случае D_A — это вектор, соединяющий ядро атома с центром тяжести его полиэдра $ВД$ в структуре кристалла.

Как и ранее, будем рассматривать полиэдр $ВД$ некоторого атома A в качестве геометрического образа этого атома в конкретном кристаллическом поле. Считая, что ядро атома A является центром его положительного заряда, а центр тяжести полиэдра $ВД$ — центром отрицательного заряда электронной оболочки атома, получаем, что вектор D_A , соединяющий две эти точки, должен быть пропорционален градиенту локального электрического поля, созданного в области атома A всеми атомами X , окружающими его в структуре кристалла, а также особенностями распределения электронной плотности самого атома A . Из указанной модели следует, что между значениями D_A , которые можно рассчитать на основе рентгеноструктурных данных, и значениями ККС, которые можно определить по уравнению (23.19) из спектров ядерного квадрупольного резонанса, должна существовать линейная зависимость. Эта гипотеза о корреляции между значениями D_A и ККС была подтвержде-

на при кристаллохимическом анализе кислородсодержащих соединений Sb(III) , Sb(V) или Bi(III) [609], для которых имелись данные по ККС квадрупольных ядер ^{121}Sb и ^{209}Bi .

Существование подобных корреляций, позволяющих использовать уже имеющиеся кристаллоструктурные данные при соотношении спектров ядерного квадрупольного резонанса кислородсодержащих соединений Sb или Bi с несколькими кристаллографически неэквивалентными позициями, является еще одним независимым свидетельством в пользу стереoaтомной модели строения кристаллических веществ. Кроме того, полученный результат дает основание рассматривать вектор D_A в качестве кристаллохимического аналога дипольного момента атома в структуре кристалла, обусловленного нецентросимметричностью распределения электронной плотности вокруг ядра этого атома. С указанной точки зрения, следует, что значения D_A можно использовать также для количественной оценки стереоэффекта, вызванного наличием у атомов локализованных электронных пар (Е-пар), обуславливающих асимметричное размещение атомов окружения X вокруг атома A , имеющего такую пару. Действительно, систематический кристаллохимический анализ галоген- или халькогенсодержащих соединений, в структуре которых содержались атомы некоторых p -элементов в разных валентных состояниях, в том числе Sb(III) или Sb(V) , As(III) или As(V) , S(IV) или S(VI) , позволил установить, что общей особенностью всех неполновалентных атомов A , имеющих Е-пару в валентной оболочке, является их весьма значительное (на $0,2\text{--}0,7 \text{ \AA}$) смещение из центра тяжести собственных полиэдров ВД. В то же время для полновалентных атомов, не имеющих локализованных Е-пар, значение D_A в пределах $\sigma(D_A)$ обычно равно нулю. Например, для атомов хлора, содержащихся в структуре кристаллов в составе анионов ClO_4^- , ClO_3^- и ClO_2^- (с позиций модели Гиллеспи [601], они относятся к молекулам типа AX_4 , AX_3E и AX_2E_2), значения D_A равны соответственно $0,06(5)$, $0,55(11)$ и $0,50(3) \text{ \AA}$ [95], а для атомов Sb(V) и Sb(III) в окружении атомов фтора $D_A = 0,02(2)$ и $D_A = 0,4(1) \text{ \AA}$.

С учетом значений D_A параметры полиэдров ВД дают возможность наглядно охарактеризовать основные особенности локального распределения электронной плотности в области ядра атома A , рассматриваемого в качестве координационного центра в структуре кристаллов, в зависимости от природы атомов окружения X . Для

этого в начало полярной системы координат (точка 0 на рис. 42) помещают ядра атомов А рассматриваемой совокупности кристаллографически разных координационных полиэдров состава AX_n с изучаемым сочетанием атомов А и Х. При этом учитывают все координационные полиэдры AX_n , содержащие атомы А (независимо от их КЧ по отношению к атомам Х) в некотором фиксированном валентном состоянии (например, полиэдры $Sb^{III}F_n$, $Sb^V F_n$, $U^{VI}O_n$). С полярной осью абсцисс совмещают вектор D_A каждого полиэдра ВД рассматриваемых атомов А. Таким образом, центр тяжести любого полиэдра ВД (при условии, что $D_A \neq 0$) находится справа от точки 0 на расстоянии D_A .

Заметим, что в структуре кристаллов подавляющее большинство атомов (включая А и Х) обычно размещается по общим позициям с сайт-симметрией C_1 . Поэтому для полиэдров ВД, даже если дуальные им координационные полиэдры правильные (например, тетраэдры или октаэдры), из-за незначительных искажений реальной формы и наличия небольших граней, отвечающих невалентным взаимодействиям, как правило, $D_A \neq 0$. Для сравнительно редко встречающихся полиэдров ВД с $D_A = 0$ (например, они реализуются только для 20 из 238 сортов атомов $Sb(V)$ во фторидах, хотя все 238 координационных полиэдров, с классических позиций, считают октаэдрами $Sb^V F_6$) с полярной осью совмещают ось z кристаллографической системы координат в структуре соответствующих кристаллов. Каждой грани А-Х полиэдров ВД на получающемся (r, φ) распределении отвечает конкретная точка, положение которой определяется полярным радиусом r (его длина равна соответствующему этой грани межъядерному расстоянию А-Х) и полярным углом φ (угол между векторами D_A и $r(A-X)$, проведенными из ядра атома А, т. е. точки 0 на рис. 42).

В общем случае в результате суперпозиции полиэдров ВД m кристаллографически разных сортов атомов А, находящихся в определенном валентном состоянии и окруженных атомами Х (ядра атомов А совмещаются с началом координат, а векторы D_A полиэдров — с полярной осью), на распределении (r, φ) вокруг ядра атома А при $m \rightarrow \infty$ образуется односвязная замкнутая область, не содержащая ядер атомов Х. Кривую, ограничивающую указанную область в двух квадрантах, находящихся над полярной осью, назовем *контактной кривой*, а поверхность, возникающую при вращении контактной кривой вокруг полярной оси, условимся называть

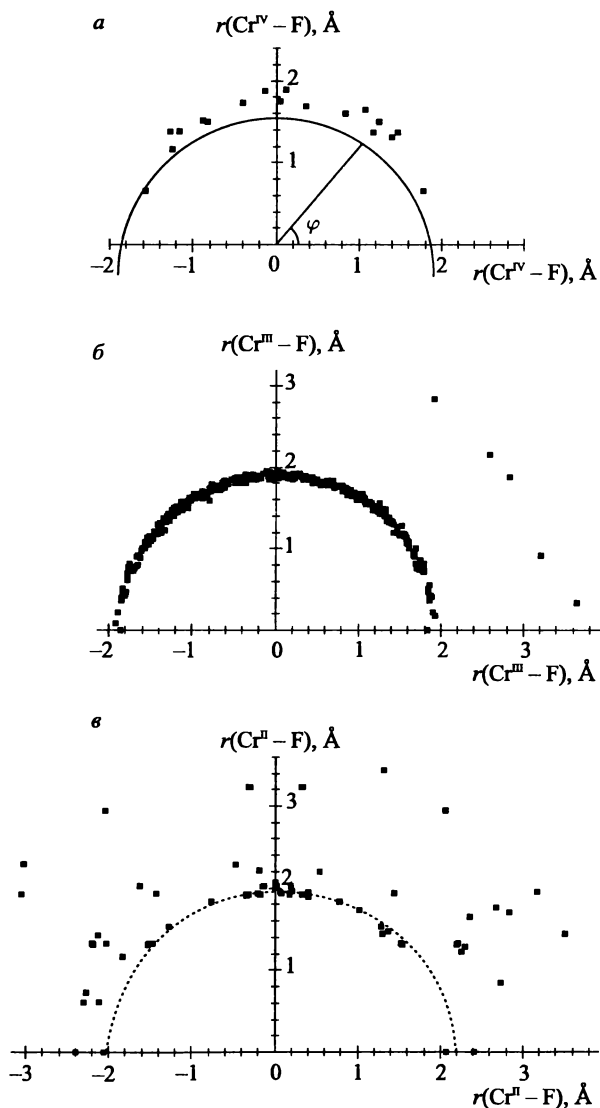


Рис. 42. Распределения (r, φ) для полиэдров ВД атомов Cr в окружении атомов фтора.

Комплексы: *a* — $\text{Cr}^{\text{IV}}\text{F}_6$ (18 граней Cr-F); *б* — $\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_6$ (413 граней Cr-F, в том числе 5 невалентных); *в* — $\text{Cr}^{\text{II}}\text{F}_6$ (85 граней Cr-F, в том числе 19 невалентных). Контактные кривые на рисунках *a* и *в* указаны пунктирной линией.

контактной поверхностью атомов А в окружении атомов Х, имея в виду, что на указанной поверхности размещаются ближайшие соседние ядра атомов Х, полиэдры ВД которых *контактируют* (имеют общие грани) с полиэдрами ВД атомов А. Иначе говоря, распределение (r, φ) можно рассматривать как половину сечения «координационной сферы» среднестатистического атома А плоскостью, проходящей через этот атом. Имеющиеся данные показывают, что характеристики контактной кривой, а следовательно, и контактной поверхности зависят в основном от валентного (электронного) состояния атомов А и природы атомов Х. В качестве иллюстрации рассмотрим фтор- и кислородсодержащие соединения хрома с учетом основных характеристик полиэдров ВД атомов хрома.

Как видно из рис. 42, б, в изученных фторидах хрома ядра 408 атомов F, входящих в состав октаэдров $\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_6$, образуют вокруг атомов хрома контактную кривую в виде полуокружности с центром в начале координат, радиус которой R_1 совпадает со средним значением межатомного расстояния $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-F}$ ($1,90 \text{ \AA}$) в структуре кристаллов. В случае же атомов Cr(IV) и Cr(II) (соответственно рис. 42, а и рис. 42, в) контактные кривые по форме близки к образующей эллипса. В обоих случаях длинная полуось эллипса R_{\parallel} совпадает с горизонтальной полярной осью, а короткая полуось R_{\perp} проходит параллельно вертикальной оси. Параметры указанных эллипсов заметно различаются: для атомов Cr(IV) $R_{\parallel} \approx 1,80 \text{ \AA}$, а $R_{\perp} \approx 1,74 \text{ \AA}$, тогда как для атомов Cr(II) $R_{\parallel} \approx 2,07 \text{ \AA}$, а $R_{\perp} \approx 1,94 \text{ \AA}$. Кроме того, если для атомов Cr(II) центр тяжести эллипса совпадает с началом полярной системы координат, то для атомов Cr(IV) он смещен вправо вдоль горизонтальной оси примерно на $0,1 \text{ \AA}$.

Аналогичная ситуация наблюдается и в структуре кислородсодержащих соединений хрома. Так, ядра атомов O, входящих в состав тетраэдров $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4$ (рис. 43, а) или октаэдров $\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6$ (рис. 43, в), образуют вокруг атомов Cr контактную кривую в виде полуокружности соответственно с радиусами $R_1 \approx 1,6$ и $R_1 \approx 1,97 \text{ \AA}$. В то же время, как и во фторидах, в случае атомов Cr(IV) и Cr(II) контактная кривая имеет форму образующей эллипса. При этом для атомов Cr(IV), находящихся в окружении кислорода (рис. 43, б), $R_{\parallel} \approx 1,80 \text{ \AA}$, а $R_{\perp} \approx 1,70 \text{ \AA}$, тогда как для Cr(II) (рис. 43, д) $R_{\parallel} \approx 2,05 \text{ \AA}$, а $R_{\perp} \approx 1,95 \text{ \AA}$.

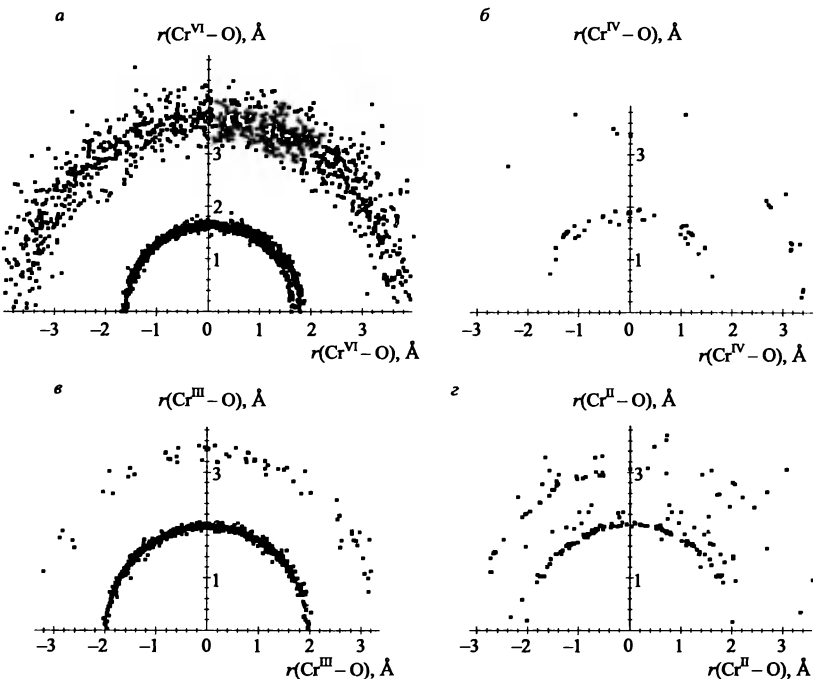


Рис. 43. Распределения (r, φ) для полиэдров ВД атомов хрома в окружении атомов кислорода [95], отвечающие 2478 контактам $\text{Cr}^{\text{VI}}-\text{O}$ (1220 связей $\text{Cr}-\text{O}$) (а), 129 контактам $\text{Cr}^{\text{IV}}-\text{O}$ (92 связи $\text{Cr}-\text{O}$) (б), 1118 контактам $\text{Cr}^{\text{III}}-\text{O}$ (1018 связей $\text{Cr}-\text{O}$) (в), 192 контактам $\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O}$ (137 связей $\text{Cr}-\text{O}$) (г).

Таким образом, в случае атомов $\text{Cr}(\text{VI})$ и $\text{Cr}(\text{III})$, координированных атомами фтора или кислорода, координационная сфера действительно представляет собой сферу, тогда как для атомов $\text{Cr}(\text{IV})$ и $\text{Cr}(\text{II})$ координационную «сферу» следует рассматривать как вытянутый эллипсоид вращения, большая ось которого совпадает с вектором D_A . Указанные изменения формы контактных поверхностей — сфера для атомов $\text{Cr}(\text{VI})$ или $\text{Cr}(\text{III})$ и эллипсоиды вращения для $\text{Cr}(\text{IV})$ и $\text{Cr}(\text{II})$ — можно трактовать как кристаллохимическое свидетельство разной симметрии распределений электронной плотности в области атомов Cr . Для атомов $\text{Cr}(\text{VI})$ и $\text{Cr}(\text{III})$ соответственно с конфигурациями $3d^0$ и $3d^3$ реализуется квазисферическое валентно-силовое поле (так как $R_{\parallel} = R_{\perp} = R_1$). В то же время для атомов $\text{Cr}(\text{IV})$ и $\text{Cr}(\text{II})$ соответственно с кон-

фигурациями $3d^2$ и $3d^4$, которые являются ян-теллеровскими центрами, снятие электронного вырождения порождает анизотропию валентно-силового поля атома Cr, проявляющуюся в различии значений $R_{||}$ и R_{\perp} . Параметр асимметрии координационной сферы $\eta = (R_{||} - R_{\perp})/R_{||}$ в кислородсодержащих соединениях и фторидах хрома равен соответственно 0,06 и 0,03 для Cr(IV), 0,05 и 0,06 для Cr(II).

На всех распределениях (r, φ) в случае кислородсодержащих соединений достаточно отчетливо видна и контактная кривая, отвечающая второй координационной сфере атомов Cr и характеризующая невалентные взаимодействия Cr...O. Во всех случаях она близка к полуокружности с центром в начале координат. Радиус этой полуокружности R_2 достаточно закономерно уменьшается при понижении степени окисления атомов и равен примерно 3,8, 3,6, 3,4, 3,2 и 3,0 Å соответственно для Cr(VI), Cr(V), Cr(IV), Cr(III) и Cr(II). В случае фторидов невалентные взаимодействия Cr...F наиболее характерны для Cr(II) ($R_2 \approx 3,3$ Å), при этом для атомов Cr(IV) они вообще не наблюдаются. Как видно из рис. 42 и 43, важной особенностью распределения (r, φ) для атомов Cr(II) является также наличие значительного числа валентных взаимодействий Cr-O или Cr-F в области между контактными кривыми для первой и второй координационных сфер атома хрома.

Систематический анализ структуры соединений, содержащих комплексы AX_n , показал, что при фиксированной природе атомов X объем полиэдров ВД($V_{ПВД}$) атомов комплексообразователей А в общем случае закономерно уменьшается с повышением их степени окисления ξ . В частности, в галоген- или кислородсодержащих соединениях урана переход $U(III) \rightarrow U(VI)$ сопровождается уменьшением $R_{СД}$ в среднем на 0,05 Å при увеличении ξ на единицу. Указанное уменьшение $V_{ПВД}$ или эквивалентных им одномерных характеристик — радиусов сферических доменов $R_{СД}$ — в согласии с широко известным фактом уменьшения эффективного ионного радиуса некоторого атома с ростом ξ можно интерпретировать как увеличение переноса электронной плотности из валентной оболочки атома А к электрооакцепторным атомам X, образующим первую координационную сферу. Такая трактовка данных хорошо согласуется и с тем фактом, что при постоянном значении ξ атомов А значения их $R_{СД}$ закономерно уменьшаются при изменении природы координированных атомов X в той же последовательности (например,

I-Br-Cl-F или Te-Se-S-O), в которой повышается электроотрицательность атома неметалла. На примере соединений, содержащих в структуре кристаллов полиэдры UO_n , UCl_m и UO_nCl_m , установлено существование взаимосвязи между составом полиэдров, степенью окисления и значением R_{CD} атомов урана, которую можно описать уравнением

$$\xi(U) = 32,6 - 4,1\lambda - 17,6 R_{CD}. \quad (23.20)$$

При выводе (23.20) были учтены экспериментальные значения R_{CD} для 42 разных типов полиэдров UO_nCl_m , отличавшихся соотношением атомов O и Cl ($\lambda = n/(n+m)$) и валентным состоянием атомов урана (учтены все комплексы с целочисленным значением $\xi(U) = 3, 4, 5, 6$ независимо от КЧ атомов урана). Существование зависимостей типа (23.20) позволяет с помощью характеристик полиэдров ВД устанавливать валентное состояние атомов в структуре кристаллов.

В качестве примера попытаемся с помощью соотношения (23.20) ответить на вопрос: «Какова степень окисления атомов урана в структуре U_3O_8 ?». Этот оксид, легко образующийся при термическом разложении многих кислородсодержащих соединений урана и устойчивый в очень широком температурном интервале, активно используется в атомной энергетике и поэтому всесторонне исследовался. Уже сравнительно давно установлено строение α - и β -модификации (устойчива выше 210°C) U_3O_8 . Однако для U_3O_8 до настоящего времени не решен вопрос о том, какая из двух предполагаемых формул — $U^{+4}U_2^{+6}O_8$ или $U^{+6}U_2^{+5}O_8$ — точнее отражает валентное состояние атомов урана в структуре кристаллов. В структурах α - и β - U_3O_8 содержится соответственно два и три кристаллографических сорта атомов урана, имеющих КЧ, равное 6 или 7. Примечательно, что хотя в α -модификации два сорта атомов урана весьма значительно отличаются друг от друга набором межатомных расстояний U-O в экваториальной плоскости пентагональных бипирамид, значения $V_{ПВД}$ или R_{CD} этих атомов практически совпадают. Этот факт позволяет считать, что атомы урана в структуре α - U_3O_8 находятся в одинаковом валентном состоянии. В отличие от α -модификации в β - U_3O_8 кристаллографически неэквивалентные атомы урана заметно различаются не только значениями $r(U-O)$, но и значениями $V_{ПВД}$ или R_{CD} , что дает основание считать эти атомы урана разновалентными. Отметим также, что

хотя величина $V_{\text{ПВД}}$ атомов урана в обеих структурах изменяется в сравнительно широком интервале (от 8,95 до 10,30 \AA^3), среднее значение $V_{\text{ПВД}}$ в α - и β - U_3O_8 практически постоянно (9,65 и 9,67 \AA^3). Этот факт свидетельствует о том, что $V_{\text{ПВД}}$ является интегральной характеристикой, весьма чувствительной к изменению валентного состояния атомов урана, так как при фиксированном химическом составе соединения увеличение степени окисления у части атомов (и связанное с этим уменьшение их $V_{\text{ПВД}}$ и $R_{\text{СД}}$) неминуемо должно сопровождаться эквивалентным уменьшением степени окисления (т. е. ростом $V_{\text{ПВД}}$ и $R_{\text{СД}}$) другой части атомов.

Вычисленные значения $\xi(\text{U})$ (так как $m = 0$, в уравнении (23.20) $\lambda = 1$) для всех атомов урана в α - и β - U_3O_8 изменяются от 4,74 до 5,83, их сумма для всех атомов урана в пересчете на одну формульную единицу U_3O_8 отличается незначительно (15,77 и 15,73) и приемлемо согласуется с теоретически ожидаемым значением, которое равно 16. Следовательно, для α - U_3O_8 формулу следует представить в виде $\text{U}_3^{+5.33}\text{O}_8$, а для β - U_3O_8 — как $\text{U}^{+6}\text{U}_2^{+5}\text{O}_8$. Этот вывод, который невозможно было получить с позиций классической кристаллохимии, согласуется с результатами квантово-химических расчетов реакций диспропорционирования электронной плотности в кислородсодержащих соединениях урана (в том числе и U_3O_8) в рамках X_α -метода рассеянных волн.

В качестве другого примера рассмотрим соединения, содержащие атомы $\text{Ti}(\text{IV})$ или $\text{Ti}(\text{III})$ в составе координационных полиэдров TiO_n . Атомы титана могут координировать от четырех до восьми атомов кислорода. Чаще всего атомы Ti имеют октаэдрическую координацию с КЧ, равным 6. Остальные КЧ (4, 5, 7 и 8) реализуются значительно реже, при этом координационные полиэдры имеют форму соответственно тетраэдра, квадратной пирамиды, пентагональной бипирамиды и тригонального додекаэдра. Увеличение КЧ атомов титана по отношению к атомам кислорода от четырех до восьми сопровождается закономерным ростом средней длины связей Ti-O примерно на 0,3 \AA (от 1,8 до 2,1 \AA для $\text{Ti}(\text{IV})$ и от 1,9 до 2,2 \AA для $\text{Ti}(\text{III})$). При фиксированном же КЧ атомов титана разность Δ между самой короткой и наиболее длинной связью в координационных полиэдрах TiO_n изменяется в очень широком диапазоне. Так, для 720 атомов $\text{Ti}(\text{IV})$ и 125 атомов $\text{Ti}(\text{III})$ с КЧ, равным 6, значения $\Delta = 1,02$ и $\Delta = 0,60 \text{\AA}$, в то время как $R_{\text{СД}}$ этих атомов равны соответственно 1,23 и 1,26 \AA .

С позиций стереoaтомной модели, первопричиной больших значений $\Delta r(\text{Ti}-\text{O})$ при практически фиксированном объеме полиэдров ВД (или $R_{\text{СД}}$) атомов Ti является их способность легко деформироваться при изменении характеристик валентно-силового поля, создаваемого в области атомов Ti всеми остальными атомами структуры кристалла. На языке классической кристаллохимии такую деформацию принято описывать как смещение атома Ti из центра его координационного полиэдра, следствием которого и является сокращение одних связей Ti-O и удлинение других. В зависимости от КЧ атома Ti и кристаллохимической роли координированных атомов кислорода такое искажение может происходить достаточно разнообразно. В частности, атом Ti(IV) может смещаться к одной из вершин своего координационного полиэдра. В этом случае (если атом кислорода концевой, а не мостиковый) в пределе образуется ион титанила с кратной связью $\text{Ti}=\text{O}$. Наиболее короткие связи с $r(\text{Ti}-\text{O}) \approx 1,58-1,70 \text{ \AA}$ как раз и отвечают соединениям, формально содержащим в своей структуре ионы TiO^{2+} , которые имеются как при КЧ_{Ti}, равным 7 (например, $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4[\text{TiO}(\text{CO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), так и при КЧ, равным 6 (структура $[\text{TiO}(\text{dmsO})_5]\text{Cl}_2$) или 5 ($\text{Cs}_2[\text{TiO}(\text{P}_2\text{O}_7)]$). Атом Ti может также сместиться в направлении центра ребра или грани своего координационного полиэдра, образуя при этом соответственно уже 2 или 3 короткие связи Ti-O. Существенно, что «выбор» направления смещения атома Ti зависит от целого ряда факторов, причем не только от химического состава соединения или КЧ атома металла, но и от термодинамических условий.

Наглядным примером такого рода может служить структура BaTiO_3 , которая была детально изучена в температурном интервале от 15 до 400 К. Как известно, при понижении температуры кристаллов титаната бария их симметрия изменяется в последовательности $m\bar{3}m \rightarrow 4mm \rightarrow mm2 \rightarrow 3m$. Во всех случаях атомы титана окружены шестью атомами кислорода, при этом только в кубической ($m\bar{3}m$) модификации реализуется идеальный октаэдр с $r(\text{Ti}-\text{O}) = 2,00 \text{ \AA}$. В устойчивой ниже 394 К тетрагональной ($4mm$) модификации атом Ti смещен к вершине октаэдра, вследствие чего образуются короткая, четыре средних и одна длинная связи (соответственно $r(\text{Ti}-\text{O}) = 1,83; 2,00$ и $2,21 \text{ \AA}$ при 290 К). В ромбической ($mm2$) модификации, которая устойчива ниже 278 К, титан смещен к ребру октаэдра. Поэтому возникают две короткие, две

средние и две длинные (1,86; 2,00 и 2,16 Å при 210 К) связи Ti–O. И, наконец, в тригональной ($3m$) модификации, существующей при $T < 193$ К, атом Ti смещен к центру грани октаэдра, в результате чего образуются три короткие и три длинные связи (1,88 и 2,14 Å при 15 К). Только в этой модификации из-за смещения атома Ti у его полиэдра ВД кроме граней Ti–O появляется одна грань Ti–Ba. Этой грани отвечает перекрывание типа Π_2 при $\Omega(\text{Ti–Ba}) \approx 0,1\%$ и $r(\text{Ti–Ba}) \approx 3,4$ Å, которое на 0,1–0,2 Å короче суммы орбитальных, слейтеровских или металлических радиусов этих атомов. Существенно, что хотя в изученных модификациях титаната бария $r(\text{Ti–O})$ изменяется от 1,83 до 2,21 Å, объем полиэдров ВД атомов Ti остается практически постоянным. Так, в 29 независимых структурах BaTiO_3 , изученных при 15–400 К, $R_{\text{СД}}$ атомов Ti изменяется всего на 0,003 Å при среднем значении 1,241 Å. В этих структурах D_A для атомов Ti не превышает 0,06 Å и в среднем составляет 0,05(1) Å. Поскольку химический состав кристаллов при вышеуказанных превращениях постоянен, тот факт, что $D_A > 3\sigma(D_A)$, дает основание считать, что движущей силой наблюдающихся изменений структуры BaTiO_3 является электронное упорядочение, происходящее в результате образования атомами Ti локализованных кратных связей, подобных таковым в ионах титанила, но менее прочных (поскольку атомы кислорода не концевые, а мостиковые) и поэтому устойчивых только при низких температурах.

Учитывая упомянутое ранее различие значений $R_{\text{СД}}$ для атомов Ti(IV) и Ti(III), остановимся на оксидах титана Ti_2O_3 (I), Ti_3O_5 (II), Ti_4O_7 (III), Ti_6O_{11} (IV), Ti_7O_{13} (V), Ti_8O_{15} (VI), Ti_9O_{17} (VII) и TiO_2 (VIII), строение которых достаточно подробно исследовано в широком интервале температур и давлений. В этих оксидах атомы Ti образуют искаженные октаэдры TiO_6 с $r(\text{Ti–O})$ в области 1,73–2,26 Å. Из-за значительной вариации $r(\text{Ti–O})$, с классических позиций, различить атомы Ti(III) и Ti(IV) в структуре оксидов II–VII невозможно. Поэтому для всех сортов атомов титана в каждом из этих соединений принято одинаковое дробное значение степени окисления между тремя и четырьмя (3,333 для II, 3,667 для IV и т. п.). В структуре Ti_2O_3 полиэдр ВД каждого атома Ti(III) обязательно имеет одну общую грань типа Ti–Ti, причем с ростом температуры от 298 до 860 К $r(\text{Ti–Ti})$ закономерно увеличивается от 2,58 до 2,72 Å, при этом соответствующие $\Omega(\text{Ti–Ti})$ уменьшаются от 2 до 1%. Зависимость (Ω, r) для 12 граней Ti–Ti описывается

уравнением типа (23.5) с коэффициентом корреляции $\rho = -0,966$, что свидетельствует о наличии упорядочения, вызванного парными взаимодействиями металл–металл, которые следует трактовать как связи Ti(III)–Ti(III) (в интервалах $T = 298 - 620$ и $621 - 868$ К им отвечали соответственно пересечения Π_3 и Π_1). В отличие от Ti_2O_3 в структуре всех модификаций TiO_2 независимо от термодинамических условий у полиэдров ВД атомов Ti(IV) нет ни одной общей грани Ti–Ti. Таким образом, атомы Ti, полиэдры ВД которых в оксидах имели общие грани с $\Omega(Ti-Ti) \geq 0,3\%$, являются атомами Ti(III), а все атомы с $0 \leq \Omega(Ti-Ti) < 0,3\%$ — атомами Ti(IV). Использование указанного критерия с учетом того, что объем полиэдров ВД атомов Ti(III) примерно на 1 \AA^3 больше, чем для Ti(IV), позволило четко и однозначно разделить все атомы металла в оксидах II–VII на Ti(III) и Ti(IV), несмотря на то, что в их структуре число кристаллографических сортов атомов Ti достигало 18 (Ti_6O_{11} при 130 К). Для взаимодействий Ti(III)–Ti(III), приводящих во всех случаях к образованию димеров Ti_2 , межатомные расстояния (2,58–2,85 Å) существенно короче расстояний в металлическом титане (в ГПУ-структуре титана, которая устойчива при $T < 1156$ К, $r(Ti-Ti) = 2,90 - 2,95 \text{ \AA}$).

Итак, стереoaтомная модель, использующая трехмерный образ атома в кристалле в виде полиэдра Вороного–Дирихле и учитывающая, что принципу максимального заполнения пространства удовлетворяют плотнейшие упаковки не только «жестких», но и «мягких» (способных деформироваться) сфер фиксированного объема, дополняет и расширяет классическую модель структуры кристалла. При этом весьма существенно, что, отказываясь от использования кристаллохимических радиусов, стереoaтомная модель позволяет ввести ряд новых параметров атомов и молекул, характеризующих их кристаллохимическую роль в организации структуры вещества и открывающих возможность количественно анализировать влияние электронного строения атомов на некоторые локальные и глобальные особенности структуры кристаллов.

Использование стереoaтомной модели позволило с новых позиций подойти к решению проблем современной химии и кристаллохимии. Характеристики атомных и молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле в последнее время активно используются и в ряде других направлений химии и физики твердого тела, которые в этой главе даже не упоминались, в частности, при изучении

формы и топологии каналов проводимости в твердых электролитах, для количественной оценки размеров многоатомных σ - и π -лигандов в металлоорганических соединениях. Поскольку использование полиэдров Вороного—Дирихле позволяет с единых позиций, причем без использования кристаллохимических радиусов и априорных суждений о типе связей между атомами, одновременно анализировать как сильные, так и слабые межатомные взаимодействия, можно ожидать, что стереоатомная модель будет активно использоваться и при решении целого ряда проблем координационной и супрамолекулярной химии [610, 611]. Поэтому не исключено, что именно на супрамолекулярном уровне организации структуры вещества, на котором главенствующую роль играют сравнительно слабые, но многочисленные нековалентные взаимодействия, стереоатомная модель не только позволит успешно решать актуальные задачи по выявлению взаимосвязей между составом, строением и свойствами химических соединений, но и получит импульсы для своего дальнейшего успешного развития.

ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

В этой главе, речь, по сути дела, пойдет о «сочетании» зонной теории и традиционного для молекул способа описания химической связи, точнее, о переходе от зонной теории к лежащим в ее основе взаимодействиям орбиталей. В дальнейшем это позволит описывать характеристики и реакционную способность молекул на поверхности на основе анализа взаимодействия соответствующих орбиталей в рамках теории возмущений. Для этого введем понятие плотности состояний и в простой форме изложим математический аппарат для разложения плотности состояний и построения плотности заселенности перекрывания, с помощью которого станет возможным переход от делокализованных кристаллических орбиталей к локальному химическому взаимодействию между атомами.

24.1. Граничные орбитали

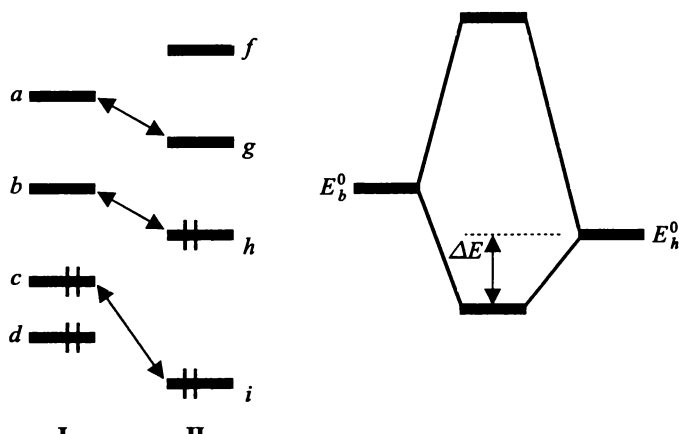
При описании характеристик отдельной молекулы и ее реакционной способности можно выделить одну или несколько молекулярных орбиталей (чаще всего две МО), в основном ответственных за свойства молекулы. Это — *граничные молекулярные орбитали*, одна из которых в типичных случаях заполнена электронами (верхняя по энергии занятая молекулярная орбиталь — ВЗМО), а другая вакантна — не заселена электронами (нижняя по энергии свободная молекулярная орбиталь — НСМО).

В модели граничных орбиталей можно описать взаимодействие между двумя частями молекулы или между двумя молекулами в нулевом приближении, выбрав для такого описания энергетические уровни соответствующих фрагментов молекулы или молекул и используя теорию возмущений. Во втором порядке теории возмущений вклад в полную энергию системы от взаимодействия между ее подсистемами I и II равен сумме вкладов от парных взаимодействий между МО отдельных фрагментов молекулы или молекул, где вклад для данной пары определяется выражением

$$\Delta E = H_{bh}^2 / |E_b^0 - E_h^0|,$$

где H_{bh} — резонансный интеграл взаимодействия орбиталей b и h ,

пропорциональный интегралу перекрытия S_{bh} , остальное ясно из приведенной схемы:



Орбитальные взаимодействия при этом следует классифицировать по числу электронов: взаимодействия обеих незанятых орбиталей, «нуль-электронные» ($a-g$), не приводящие к каким-либо энергетическим последствиям, не изменяющие полной энергии системы; взаимодействия обеих полностью заселенных орбиталей, «четырёхэлектронные» ($c-i$), отталкивательные, приводящие к повышению полной энергии системы и ее дестабилизации и, главное, взаимодействия одной занятой и одной вакантной орбиталей, «двухэлектронные» ($b-h$), связывающие, приводящие к понижению полной энергии системы и к ее стабилизации. При этом стабилизация возрастает, когда взаимодействующие орбитали близки по энергии (и к тому же — по пространственной протяженности). На приведенной схеме стабилизация больше для взаимодействий $b-h$, чем для $a-h$ и $b-i$, а также для $c-g$ по сравнению с $d-g$ и $c-f$. Если одновременно перекрытие S_{bh} значительно больше, чем перекрытия S_{ah} и S_{bi} , то донорно-акцепторное взаимодействие $b(\text{I}) \leftarrow h(\text{II})$ оказывается наиболее важным, так как для него в вышеприведенной формуле теории возмущений числитель максимален, а знаменатель минимален. Сказанное в той же мере справедливо по отношению к дативному взаимодействию $c(\text{I}) \rightarrow g(\text{II})$.

При описании орбитальных взаимодействий важно уяснить, что взаимодействие (перекрытие) нормированной разрыхляющей мо-

лекулярной орбитали

$$\Psi_i^* = [2(1 - S_{12})]^{-1/2}(\chi_{i1} - \chi_{i2})$$

данной молекулы с подходящей по симметрии орбиталью φ_j другой частицы (свободного атома, свободной молекулы, свободного радикала, атома или группы атомов на поверхности и т. д.) при любой энергии сильнее, чем в случае соответственной связывающей молекулярной орбитали

$$\Psi_i = [2(1 + S_{12})]^{-1/2}(\chi_{i1} + \chi_{i2}).$$

Это непосредственно следует из того, что в выражении (из теории возмущений) для энергии рассматриваемого взаимодействия

$$\Delta E = H_{ij}^2 / |E_i^0 - E_j^0|$$

матричный элемент H_{ij}^2 больше именно для разрыхляющей МО, а не для соответственной связывающей орбитали, поскольку из формул для этих МО видно, что коэффициенты при атомных орбиталях χ_{i1} и χ_{i2} в разрыхляющей МО Ψ_i^* существенно больше по абсолютной величине, чем аналогичные коэффициенты в соответственной связывающей МО Ψ_i [612–615].

Граничные орбитали ВЗМО (либо некоторый набор высоколежащих по энергии занятых молекулярных орбиталей) и НСМО (либо некоторый набор низколежащих по энергии незанятых молекулярных орбиталей), по существу, представляют собой истинные валентные орбитали молекулы, которые легче всего испытывают возмущение при любых взаимодействиях, играют доминирующую роль во взаимодействиях молекул, определяют химическое поведение (реакционную способность) молекулы.

Изложенный подход обладает высокими интерпретационными достоинствами, но основан на одноэлектронном приближении. Более точное описание взаимодействия орбиталей требует более сложного (многоэлектронного) приближения и, прежде всего, учета того обстоятельства, что энергетические уровни взаимодействующих подсистем I и II не остаются неизменными при переносе электронов — энергия их при потере электронов (при появлении эффективного положительного заряда) понижается и, напротив, повышается при приобретении ими лишних электронов (при появлении отрицательного эффективного заряда).

24.2. Плотность состояний

Твердое тело (равно как и его часть — поверхность) представляет собой, по существу, большую молекулу. Поэтому при описании характеристик твердого тела (или только его поверхности) необходимо учитывать очень большое число уровней, или состояний. Если в элементарной ячейке имеется n атомных орбиталей, или базисных функций ($n = \sum_i n_i$, где n_i — число орбиталей каждого i -го атома в элементарной ячейке), а в макроскопическом кристалле содержится N элементарных ячеек (N — число порядка числа Авогадро), то всего в кристалле имеется Nn уровней, часть из которых заполнена, а часть не заселена электронами. В первом приближении все эти уровни находятся в том же энергетическом интервале, что и молекулярные уровни или уровни фрагмента кристалла в виде одной элементарной ячейки. Естественно, нельзя основываться на каком-то отдельном уровне (отдельной кристаллической орбитали) из их бесчисленного множества, но можно рассматривать группы уровней. Один из многих способов группировать уровни состоит в том, что в группу включаются все уровни, находящиеся в заданном интервале энергий, т. е. имеющие энергии между E и $E + dE$. Введем понятие *плотности (электронных) состояний* и определим ее как число уровней с энергиями от E до $E + dE$ [612].

Зависимость плотности состояний (ПС) от энергии описывает число уровней для каждого интервала dE , поэтому интеграл от плотности состояний в пределах от минус бесконечности до уровня Ферми (уровень Ферми — высший занятый электронами уровень, отвечающий самой вершине, энергетическому потолку зоны) дает полное число занятых орбиталей. При умножении этой величины на два получается полное число электронов в системе. Таким образом, зависимость плотности состояний от энергии описывает распределение электронов по энергии.

В качестве первого примера рассмотрим полимер, построенный в виде «стопки» находящихся друг над другом мономерных плоскоквадратных комплексов PtH_4^{2-} . При расстояниях между мономерами 3Å наиболее сильное взаимодействие σ -типа возникает между p_z - и d_z^2 -орбиталями соседних атомов Pt. Менее сильны взаимодействия π -типа между dxz и d_{yz} соседних атомов Pt. Остальные взаимодействия малы. Эти соображения соответствуют картине плотности состояний, приведенной на рис. 44. Это очень простой пример,

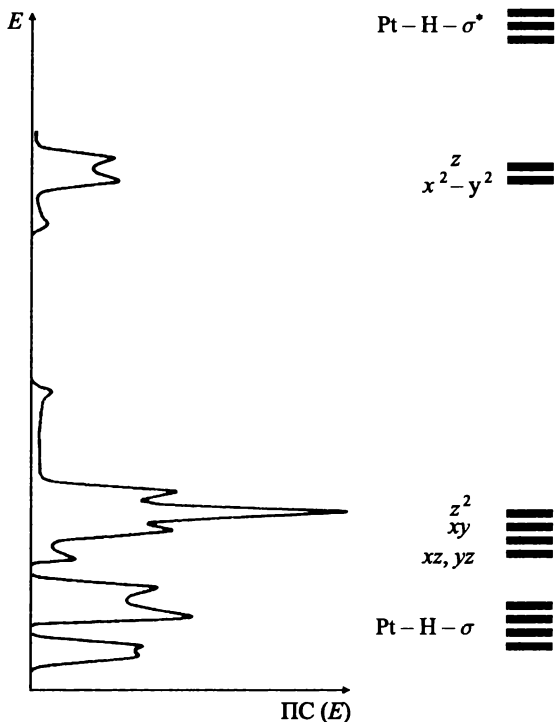


Рис. 44. Плотность состояний для стопки плоскоквадратных комплексов PtH_4^{2-} в заслоненной конформации.

поскольку в качестве звеньев полимера здесь фигурируют отдельные молекулы.

Рассмотрим подлинно трехмерную структуру — структуру рутила TiO_2 . Рутил характеризуется идеальным октаэдрическим окружением каждого атома металла лигандами — кислородными атомами, причем каждый атом O связан с тремя атомами Ti . В структуре рутила имеются бесконечные цепочки октаэдров TiO_6 с общими ребрами. Данные цепочки вытянуты в кристалле в одном направлении, при этом межъядерные расстояния между атомами металла велики. Таким образом, в кристалле рутила вообще нет мономерных структурных единиц, и рутил представляет собой бесконечную многоатомную систему. Поскольку атомы Ti занима-

ют определенные позиции (в центрах кислородных октаэдров), d -орбитали атомов Ti расщепляются на t_{2g} - и e_g -уровни в соответствии с классическим правилом расщепления орбиталей центрального атома металла в октаэдрическом поле лигандов. Примем во внимание, во-первых, что свободные атомы кислорода имеют сильно различающиеся по энергии $2s$ - и $2p$ -уровни и, во-вторых, что достаточно сильные прямые взаимодействия Ti...Ti и O...O в рутиле отсутствуют. В результате плотность состояний для рутила может быть отражена зависимостью, представленной на рис. 45.

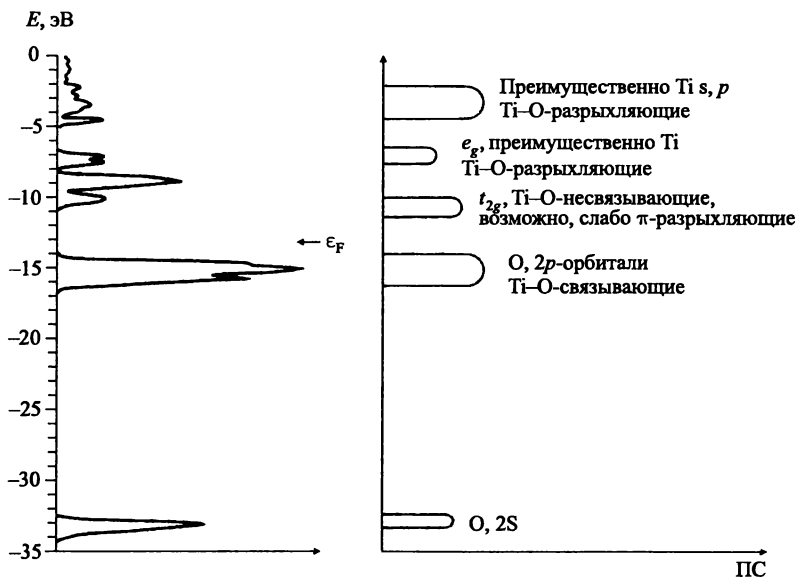


Рис. 45. Плотность состояний для кристалла рутила TiO_2 . ϵ_F — уровень Ферми.

Подчеркнем, что в обоих случаях при построении приближенных плотностей состояний не была привлечена зонная структура. Такой подход имеет предсказательную способность, позволяет интерпретировать (иногда в деталях) электронное строение кристалла и устанавливать связь электронного строения твердого тела с его локальными характеристиками, например, с поведением атомных уровней, как это описывается в теории поля лигандов.

Для описания электронного строения огромной совокупности атомов необходимо найти все орбитали данной совокупности.

Наилучший способ — использовать ее трансляционную симметрию. Рассмотрим это на простейшем примере одномерной совокупности (т. е. цепочки) атомов. Пусть узлы такой одномерной решетки пронумерованы числами $n = 0, 1, 2, \dots$ и пусть каждому узлу решетки соответствует некоторая базисная функция χ_0, χ_1, χ_2 , и т. д. Тогда симметризованные волновые функции

$$\Psi_k = \sum_n e^{ikna} \chi_n,$$

где a — расстояние между соседними узлами в решетке (размеры ее одномерной элементарной ячейки); k — индекс, обозначающий неприводимое представление группы трансляций, по которому преобразуется волновая функция Ψ . В физике твердого тела описанный процесс симметризации носит название построения *блоховских функций*. Волновая функция с $k = 0$ является максимально связывающей, а функция с $k = \pi/2$ — максимально разрыхляющей. Первая орбиталь соответствует дну полосы уровней (зоны), а вторая — потолку, или вершине, зоны. Другие значения k описывают остальные уровни зоны. Допустимые значения k лежат в интервале $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$, т. е. $|k| \leq \pi/a$. Индекс k соответствует числу узлов волновой функции: чем больше абсолютное значение k , тем больше узлов имеет волновая функция.

Для описания электронного строения твердого тела помимо кристаллических орбиталей — блоховских функций, делокализованных по всему кристаллу, а также качественных схем плотностей состояний — полезно и целесообразно получить картину локализации валентных электронов на атомах и связях, определить вклад валентных электронов в связывание (т. е. характер заселенных делокализованных МО — связывающий, несвязывающий, разрыхляющий), установить, где в реальном пространстве находятся валентные электроны и где локализованы связи. Для этого разложим плотность состояний на вклады от отдельных орбиталей или атомов.

В простейшем варианте процедура такова. Двухцентровая молекулярная орбиталь Ψ выражается линейной комбинацией двух атомных орбиталей: $\Psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$, где атомная орбиталь χ_1 относится к атому 1, а атомная орбиталь χ_2 — к атому 2. Функции χ_1 и χ_2 нормированы, но неортогональны. Распределение зарядов двух электронов, находящихся на этой делокализованной МО, определяется величиной $|\Psi|^2$, причем, функция Ψ должна быть нормирована

(два электрона на МО). Поэтому

$$2 = \int |\Psi|^2 d\tau = \int |c_1\chi_1 + c_2\chi_2|^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{12}.$$

Здесь S_{12} — интеграл перекрывания функций χ_1 и χ_2 . Величина c_1^2 относится к атому 1, величина c_2^2 — к атому 2, величина $2c_1c_2S_{12}$ связана со взаимодействием обоих атомов и называется *заселенностью перекрывания*, и эта величина симбатна порядку связи между атомом 1 и атомом 2.

Р. Малликен предложил хотя и произвольное, но «демократическое» решение: разделить $2c_1c_2S_{12}$ поровну между обоими атомами (в этом суть малликеновского анализа заселенностей). Тогда заселенность атома 1 равна $c_1^2 + c_1c_2S_{12}$, заселенность атома 2 равна $c_2^2 + c_1c_2S_{12}$. Далее следует просуммировать вклады каждой атомной орбитали на данном центре по всем занятым МО. В случае кристалла это будет суммирование по k в зоне Бриллюэна. (Напомним, что индекс k обозначает неприводимое представление группы трансляций, по которому преобразуется волновая функция, и соответствует числу узлов волновой функции; число разных значений k равно числу трансляций, или, иначе говоря, числу микроскопических элементарных ячеек, содержащихся в реальном макроскопическом кристалле, и оценкой этого числа по порядку величины является число Авогадро.) В результате получается разложение полной плотности состояний на вклады от отдельных орбиталей или от отдельных атомов. Весьма полезным может быть также разложение полной плотности состояний на вклады от отдельных молекулярных орбиталей отдельных фрагментов системы. В теории твердого тела такие вклады называют *проекциями плотности состояний*, или *локальными плотностями состояний*. Удвоенный (на каждой кристаллической орбитали находятся два электрона) интеграл от каждой проекции до уровня Ферми дает полную электронную заселенность на данной атомной орбитали или на данном атоме, отсюда можно вычислить эффективный заряд данного атома.

На рис. 46 показано разложение полной плотности электронных состояний для стопки плоскоквадратных комплексов PtH_4^{2-} в заслоненной конформации на вклады атомов Pt и H, а также на вклады p_z - и dz^2 -орбиталей атомов Pt. Низкорасположенные по энергии орбитали локализованы на более электроотрицательных лигандах (атомах водорода); выше по энергии расположены ор-

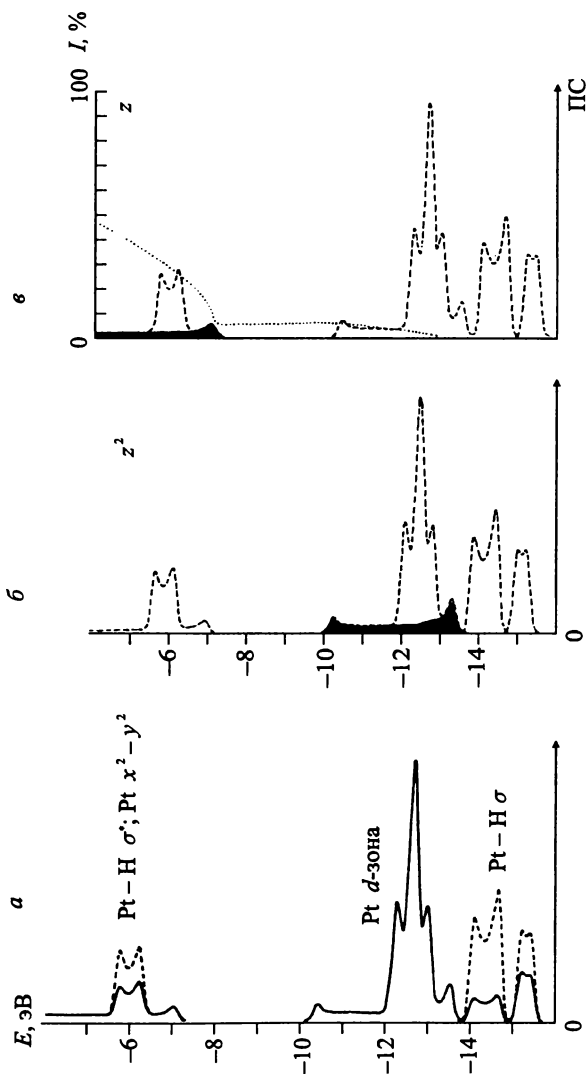


Рис. 46. Вклад атомов Pt (сплошная линия) в полную плотность состояний:

а — стопки плоскоквадратных комплексов PtH_4^{2-} в заслоненной конформации (разность между полной плотностью состояний и вкладом атомов Pt дает вклад атомов H) (штриховая линия); б — вклад dz^2 -орбиталей; в — вклад p_z -орбиталей (пунктиром показан результат интегрирования по энергии I).

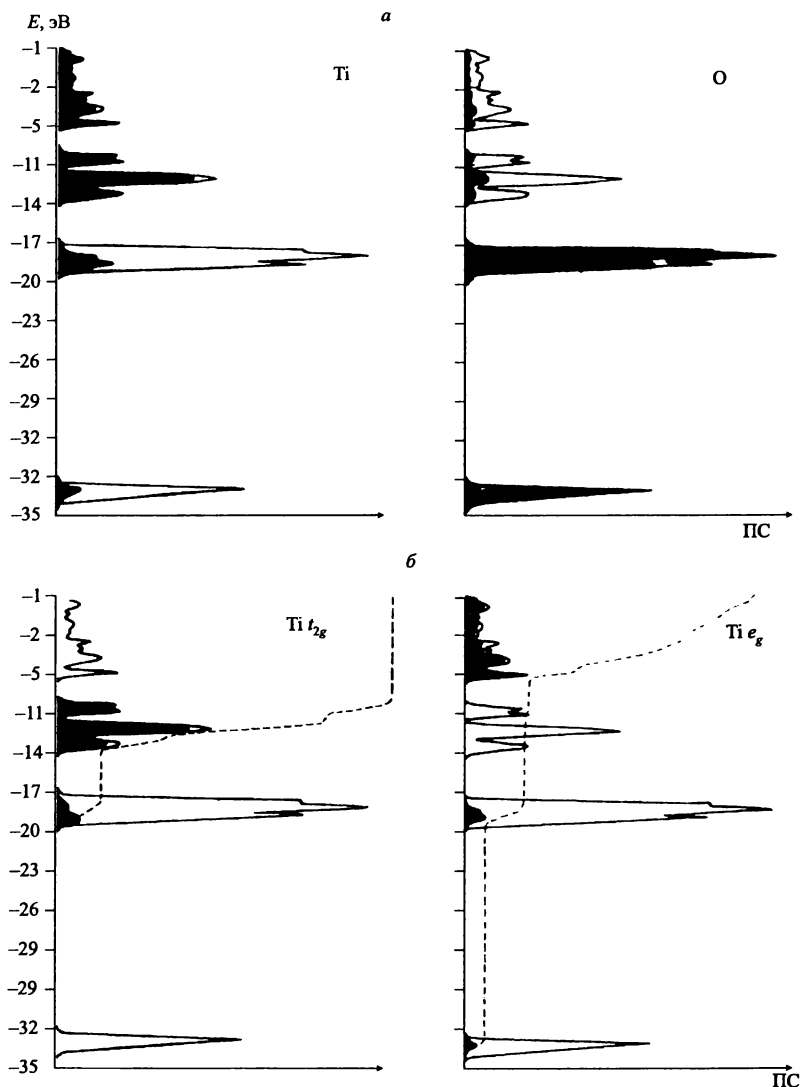


Рис. 47. Вклады атомов Ti и O в полную плотность состояний кристалла рутила TiO_2 (а) и вклады t_{2g} - и e_g -орбиталей атомов Ti (б) (штриховыми линиями показаны результаты интегрирования вкладов t_{2g} - и e_g -орбиталей атомов Ti по энергии).

битали атомов металла (Pt). pz -Компонента плотности состояний дает незначительный вклад в орбитали, лежащие у потолка dz^2 -зоны. На это указывает величина интеграла от соответствующей функции на рис. 46, в, где точками показана зависимость площади зачерненной области от энергии. В шкале 0–100% эта зависимость показывает степень заполнения рассматриваемых орбиталей вплоть до данной энергии. В частности, на уровне Ферми в цепочке комплексов PtH_4^{2-} заполнено всего несколько процентов pz -состояний. Эти результаты свидетельствуют о том, что, во-первых, с «локальной» точки зрения, донорная орбиталь dz^2 атома Pt одного мономера PtH_4^{2-} может взаимодействовать с акцепторной орбиталью pz атома Pt соседнего мономера. Перекрытие этих орбиталей достаточно большое, но энергетический эффект мал. Таким образом, взаимодействие рассматриваемых орбиталей существует, но оно слабое. Во-вторых, с точки зрения представления о делокализованных кристаллических орбиталях можно говорить о взаимодействии блоховских функций, т. е. симметризованных комбинаций pz - и dz^2 -орбиталей. При $k = 0$ и $k = \pi/2$ они не смешиваются, но при всех k , лежащих внутри зоны Бриллюэна, возникающая группа симметрии изоморфна группе C_{4v} , так что обе блоховские функции (pz - и dz^2 -типов) преобразуются по одному и тому же представлению a_1 и поэтому смешиваются, что приводит к слабому связыванию.

На рис. 47 показано аналогичное разложение полной плотности состояний для кристалла рутила TiO_2 на вклады атомов Ti и O, а также на вклады t_{2g} - и e_g -орбиталей атомов Ti. Низкорасположенные по энергии орбитали локализованы на более электроотрицательных лигандах (кислородных атомах). Выше по энергии расположены орбитали атомов металла (Ti). Вклады орбиталей t_{2g} (dxz, dyz, dxy в локальной системе координат каждого атома Ti) и e_g ($dz^2, d(x^2 - y^2)$) в полную плотность состояний весьма показательны. Прежде всего хорошо проявляется очень отчетливое разделение t_{2g} - и e_g -орбиталей. При этом орбитали e_g дают небольшой вклад в $2s$ - и $2z$ -зоны кислорода (σ -связывающие), а орбитали t_{2g} — небольшой вклад в $2z$ -зоны кислорода (π -связывающие). Таким образом, атомные орбитали металла каждого типа (t_{2g} и e_g) порождают зоны, но «память» об октаэдрическом локальном кристаллическом поле, в котором находятся атомы металла, сохраняется очень отчетливо.

24.3. Плотность заселенности перекрывания

Рассматривая локальное окружение тех или иных атомов в кристалле, нетрудно приписать связывание наличию валентных орбиталей у этих атомов, а следовательно, и зон в кристалле. Поэтому должен существовать способ описания связей в кристалле с помощью полностью делокализованных блоховских функций. Для этого следует распространить определение заселенности перекрывания на кристаллические орбитали. Напомним, что получаемая при интегрировании квадрата модуля двухцентровой молекулярной орбитали $|\Psi|^2$ величина $2c_1c_2S_{12}$ является характеристикой двухцентровой связи — эта величина определяет порядок связи; она положительна (связывание), если c_1 и c_2 имеют одинаковые знаки, и отрицательна (разрыхление), если знаки c_1 и c_2 противоположны. В случае сложной многоатомной системы соответствующая величина заселенностей перекрывания по Малликену получается суммированием вкладов $2c_1c_2S_{12}$ по всем занятым МО (если на МО находятся два электрона, она учитывается дважды) и по всем атомным орбиталям, относящимся к рассматриваемой паре атомов. При вычислении малликеновских заселенностей перекрывания $2c_i c_j S_{ij}$ для всех состояний в заданном интервале энергий получается вклад заселенностей перекрывания между двумя орбитальями (или между двумя атомами) в полную плотность состояний. Каждый такой вклад представляет собой *плотность заселенности перекрывания* (ПЗП).

На зависимостях плотности заселенностей перекрывания от энергии области положительных значений ПЗП отвечают связыванию, а отрицательных — разрыхлению. При этом само значение ПЗП зависит от числа состояний в заданном энергетическом интервале, значений интеграла перекрывания рассматриваемой пары орбиталей и коэффициентов в кристаллических орбиталях.

Интегрирование зависимости ПЗП от энергии в интервале от минус бесконечности до энергии Ферми дает полную заселенность перекрывания рассматриваемой связи. Поэтому ПС и ПЗП можно рассматривать как некие «дифференциальные» версии электронной заселенности и порядка связи в кристаллах. При интегрировании удвоенной величины ПС по энергии от минус бесконечности до уровня Ферми получается суммарное число электронов, а интеграл от ПЗП дает полную заселенность перекрывания между атомными орбитальями или между атомами, которая не тождественна поряд-

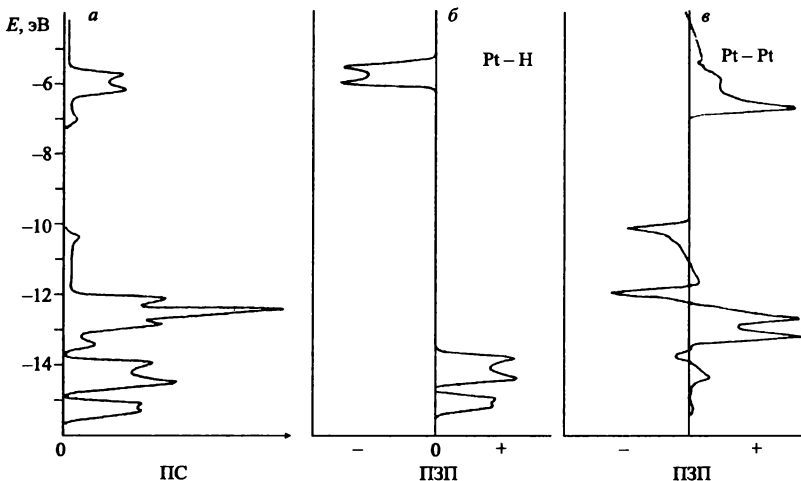


Рис. 48. Полная плотность состояний и плотности заселенности перекрытия связей Pt-N и Pt-Pt для стопки плоскокватратных комплексов PtH_4^{2-} в заслоненной конформации.

ку двухцентральной связи в молекуле, но по смыслу близка к этому индексу.

Из энергетических зависимостей ПЗП для связей Pt-N и Pt-Pt в системе плоскокватратных комплексов PtH_4^{2-} с заслоненной конформацией (рис. 48) хорошо видны связывающие и разрыхляющие свойства зон. Зоны при -14 и -15 эВ отвечают σ -связям Pt-N, а зона при -6 эВ — разрыхляющим взаимодействиям Pt-N (основной вклад в эту зону дают дестабилизированные кристаллическим полем $d(x^2 - y^2)$ -орбитали атомов Pt). Лежащие между -10 и -13 эВ d -уровни не вносят вклада в связи Pt-N, поскольку именно они обеспечивают связывание между атомами Pt. Сложная структура ПС в интервале от -10 до -13 эВ отвечает суперпозиции ПЗП для связывающих и разрыхляющих взаимодействий $\sigma(dz^2)$ -, $\pi(dxz)$ -, $\pi(dyz)$ - и $\delta(dxy)$ -орбиталей. Орбитали каждого типа порождают зону, дно которой соответствует связыванию, а потолок — антисвязыванию. Вклад δ -связывания в ПЗП мал из-за слабого перекрытия орбиталей $dxy - dxy$. Область сильного связывания Pt-Pt при -7 эВ соответствует дну pz -зоны Pt. В целом представлена ясная картина зависимости связывания Pt-N и Pt-Pt от энергии.

Соответствующие энергетические зависимости ПЗП для связей Ti-O в кристалле рутила весьма просты (рис. 49) и позволяют де-

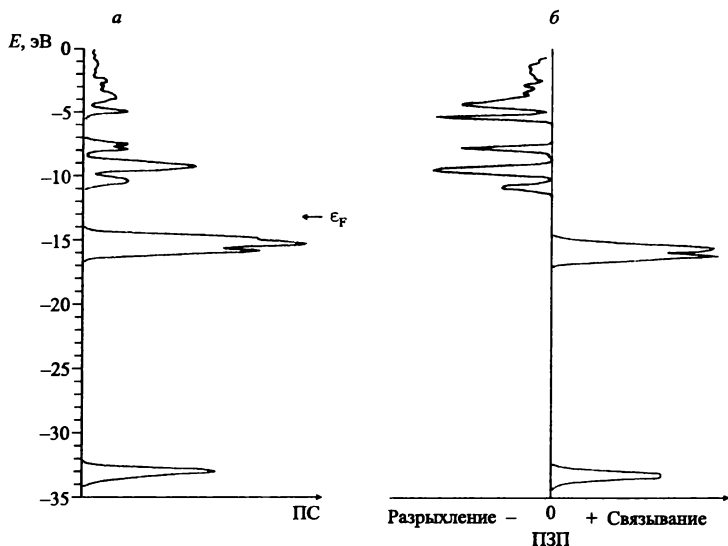


Рис. 49. Полная плотность состояний (а) и плотность заселенности перекрывания для связи Ti-O (б) в кристалле рутила TiO₂.

тально интерпретировать зонную структуру рутила. Нижние зоны кислородных атомов здесь связывающие, дестабилизированные кристаллическим полем e_g -орбитали атомов Ti порождают зону разрыхляющих кристаллических орбиталей, наконец, зона, порожденная t_{2g} -орбиталями атомов Ti, — несвязывающая относительно взаимодействий Ti-O.

24.4. Взаимодействие молекул с поверхностью

Использование ПС и ПЗП позволяет применить метод граничных орбиталей и диаграмм орбитальных взаимодействий не только к описанию образования трехмерных структур, но и к описанию связывания молекул с поверхностью твердого тела. При этом для поверхности по-прежнему следует учитывать не отдельные орбитали, локализованные пространственно и энергетически, а целые зоны.

В рамках одноэлектронной модели полное взаимодействие молекулы с поверхностью можно формально разложить на несколько «составляющих»:

1. *Двухорбитальные двухэлектронные взаимодействия.* Это важнейшие взаимодействия, приводящие к связыванию (понижению энергии системы, стабилизации). В зависимости от относительной энергии орбиталей и степени их перекрывания они представляют собой перенос электронов с занятой МО адсорбированной молекулы А к пустой зоне поверхности S или, напротив, на вакантную МО адсорбированной молекулы А от заполненной зоны поверхности S .

2. *Двухорбитальные четырехэлектронные взаимодействия.* В случае двух молекул такие взаимодействия всегда носят дестабилизирующий, отталкивательный характер, но для системы молекула-поверхность возможна и иная картина. Если энергия заполненной двумя электронами разрыхляющей МО адмолекулы А выше уровня Ферми твердого тела S , то эта МО может «сбросить» своих два электрона в пустую зону твердого тела и больше не будет дестабилизировать систему. Заполненной останется только связывающая комбинация орбиталей, и связь молекулы с поверхностью усилится.

3. *Двухорбитальные «нуль-электронные» взаимодействия* — взаимодействия незанятых орбиталей, вакантных состояний. В случае двух молекул, очевидно, такие взаимодействия не сопровождаются какими-либо энергетическими эффектами, но для системы молекула-поверхность опять-таки возможно и иное. Из-за наличия континуума энергетических уровней твердого тела результатом такого взаимодействия может быть общее понижение энергии. Действительно, энергия вакантной связывающей комбинации орбиталей может оказаться ниже уровня Ферми, и тогда заселение ее электронами из заполненной зоны твердого тела приведет к стабилизации и усилению связывания адмолекулы с поверхностью.

4. Наконец, так называемые *вторичные последствия изменения* электронной заселенности энергетических уровней твердого тела вблизи уровня Ферми. Все предшествующие взаимодействия (взаимодействия 1–3) сдвигают эти уровни вверх или вниз по энергии, причем смещающиеся уровни относятся к тем атомам поверхности, которые непосредственно взаимодействуют с адмолекулами. К тому же взаимодействия 2 и 3 меняют распределение электронов, поскольку поставляют электроны от заселенных разрыхляющих орбиталей в пустую зону (2) или переводят электроны из заполненной зоны на связывающую комбинацию орбиталей (3). Уровень Фер-

ми остается неизменным, так как твердое тело представляет собой бесконечно большой «резервуар» электронов. Поэтому электроны и образующиеся при хемосорбции адмолекул «дырки» перераспределяются по поверхности и объему твердого тела. Эти перераспределяющиеся электроны и «дырки» в зависимости от степени заполнения зон могут быть связывающими или разрыхляющими для взаимодействий тех атомов поверхности твердого тела друг с другом, которые не образуют связи с адмолекулами. Но эти компенсирующие электроны и «дырки» могут влиять также на твердотельные поверхностные атомы, непосредственно связанные с адмолекулами, — усиливать или ослаблять те собственные связи этих твердотельных поверхностных атомов друг с другом, в которых участвуют атомные орбитали, не занятые в связях с адмолекулами.

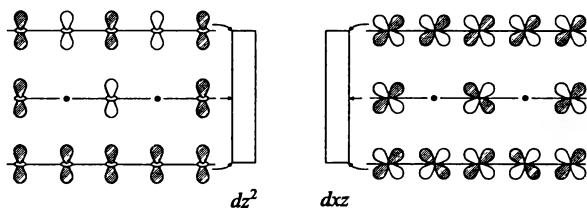
Построение качественных диаграмм обсуждаемых орбитальных взаимодействий несколько упрощается при использовании требований теории симметрии и теории возмущений. Для «бесконечных» систем волновой вектор k имеет строгий теоретико-групповой смысл: он отмечает различные неприводимые представления группы трансляций. Во взаимодействиях молекул участвуют только орбитали, принадлежащие одному и тому же неприводимому представлению точечной группы симметрии. Аналогично в твердом теле могут смешиваться только уровни с одинаковым k . Далее, в случае твердого тела вклад любого взаимодействия в полную энергию определяется тем же простым выражением, что и для молекул, а именно, $\Delta E = H_{ij}^2 / |E_i^0 - E_j^0|$. Тем не менее, большое число уровней твердого тела усложняет анализ.

В качестве простого примера рассмотрим взаимодействие метильной группы CH_3 с поверхностью металла в одно- и двухцентровой μ_2 -мостиковой координациях, т. е. с одним или одновременно с двумя поверхностными атомами металла соответственно:

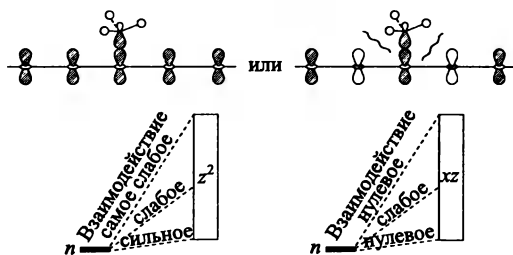


Для описания связи метильной группы с поверхностью важна только ее несвязывающая орбиталь n , которая представляет собой гибридную тетраэдрическую $sp^3(\text{C})$ -орбиталь, направленную в метильной группе в сторону, противоположную всем трем водород-

ным атомам. Именно она наиболее сильно перекрывается с одной или двумя валентными орбиталями одного или двух атомов поверхности металла. При этом энергия этой n -орбитали несколько ниже энергии дна d -зоны металла. Относящиеся к dz^2 - и dxz -типам кристаллические орбитали для дна зоны — связывающие, для середины зоны — несвязывающие, для потолка зоны — разрыхляющие относительно взаимодействий между атомами металла (M-M):

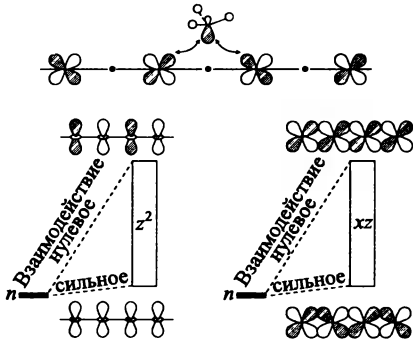


Указанная n -орбиталь метильной группы (в действительности это узкая зона) взаимодействует со всей dz^2 -зоной и всей dxz -зоной металла за исключением некоторых, выделенных по симметрии точек, в которых перекрывание орбиталей равно нулю. При одноцентровой координации метильной группы на поверхности металла взаимодействие n -орбитали с уровнями dz^2 -зоны наиболее сильное для уровней, лежащих у дна dz^2 -зоны (из-за благоприятного соотношения энергий E_i^0 и E_j^0), и ослабевает при переходе к потолку dz^2 -зоны. Взаимодействие n -орбитали с уровнями dxz -зоны нулевое для уровней, лежащих у дна или у потолка этой зоны, и слабое для уровней ее середины:

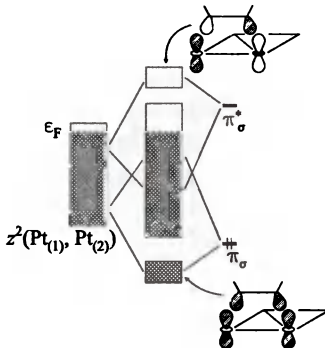


При двухцентровой μ_2 -мостиковой координации метильной группы на поверхности металла взаимодействие n -орбитали с уровнями dz^2 -зоны аналогично описанному ранее с той лишь разницей, что для уровней потолка зоны оно вообще исчезает, становится ну-

левым. Взаимодействие n -орбитали с уровнями dxz -зоны весьма сильное для уровней, лежащих у дна dxz -зоны, и падает до нуля для уровней потолка dxz -зоны:

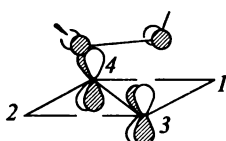


Опишем двух- и четырехцентровую адсорбцию ацетилена на поверхности Pt(III). Из разложения плотности состояний следует, что здесь наиболее важны π_σ - и π_σ^* -орбитали молекулы C_2H_2 . Они направлены к поверхности и в основном взаимодействуют с dz^2 -зоной. Однако эти π_σ - и π_σ^* -орбитали различным образом взаимодействуют с разными частями этой зоны, предпочитательно выбирая те орбитали атомов поверхности, которые имеют топологическую структуру, близкую к структуре данной орбитали молекулы адсорбата:



Так, при двухцентровой адсорбции π_σ -орбиталь сильнее взаимодействует с дном dz^2 -зоны, а π_σ^* -орбиталь — с ее потолком. Но хемосорбция не проходит бесследно для структуры зоны, она ме-

няется. Часть уровней у дна зоны, ответственных за связи М–М, выталкивается в область более высоких энергий, в то время как уровни у потолка зоны, отвечающие разрыхлению М–М, смещаются в область низких энергий. Этот сдвиг уровней вызывает ослабление связей М–М при хемосорбции. В наибольшей степени ослабляет связи между поверхностными атомами четырехцентровая хемосорбция. Она же приводит к наиболее значительному переносу электронов на π^* - и π^*_σ -орбитали и, следовательно, к ослаблению связей С–С. Это позволяет понять механизм четырехцентровой адсорбции. Ответственное за нее взаимодействие состоит в перекрывании π^* -орбитали с потолком dxz -зоны:



Две (пустые в свободной молекуле) орбитали π^*_σ и π^* взаимодействуют с кристаллическими орбиталями, в результате чего заполняются орбитали, связывающие молекулу с поверхностью, но разрыхляющие относительно взаимодействий между атомами молекулы, а также разрыхляющие относительно взаимодействий между поверхностными атомами.

Приведенные примеры прекрасно иллюстрируют возможность использования теории граничных орбиталей и одноэлектронной теории возмущений для описания поведения молекул на поверхности.

Явление хемосорбции молекулы на поверхности твердого тела и следствия этой хемосорбции (в том числе каталитическая активность) требуют для детального описания учета нескольких важных факторов, таких как индивидуальные характеристики и дефекты поверхности, степень ее покрытия адмолекулами, наличие или отсутствие на ней коадсорбатов и т. д. Одним из таких факторов является положение уровня Ферми. Во всех переходных металлах уровень Ферми расположен в d -зоне, и ее заполнение возрастает при движении вправо по переходному периоду, т. е. при увеличении числа валентных электронов в атомах М с эффективной конфигурацией $d^{x-1}s^1$. При этом d -электронный потенциал ионизации атомов М возрастает, атомные d -орбитали становятся более сжатыми, d -зона

сужается, энергетический центр тяжести d -зоны понижается. Понижение центра тяжести d -зоны и возрастание заполнения этой зоны противоположным образом влияют на положение уровня Ферми, но первый фактор превалирует, и уровень Ферми ε_F понижается (рис. 50).

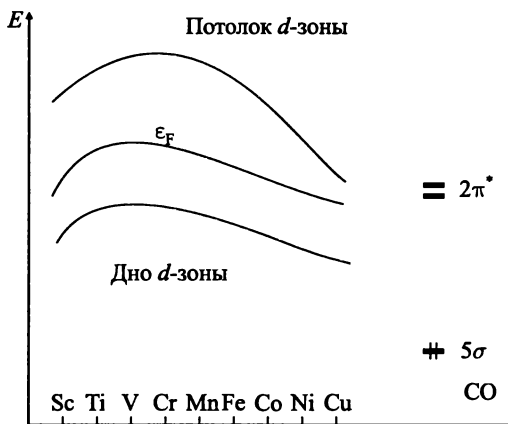


Рис. 50. Положение уровня Ферми в d -зоне.

В качестве примера рассмотрим диссоциацию молекулы CO при ее хемосорбции (углеродным атомом) на поверхностях переходных металлов. Такая хемосорбция сопровождается делокализацией зарядовой плотности 5σ -электронов молекулы CO на поверхностные атомы M и противоположной делокализацией валентных электронов атомов M на ранее вакантную $2\pi^*$ -разрыхляющую MO молекулы CO. Делокализация 2σ -электронов невелика: молекула CO теряет лишь 0,2–0,4 электронного заряда, и это ее дестабилизирует слабо. Решающим же для дестабилизации и последующей диссоциации молекулы CO на металлической поверхности является заселение электронами ее $2\pi^*$ -разрыхляющей MO. При этом электронная заселенность $2\pi^*$ -орбитали резко возрастает при переходе от Ni (0,4 электронного заряда) к Ti (1,6 электронного заряда). Причина такой тенденции ясна из рис. 50. Действительно, сильное отличие энергий 2σ -электронов молекулы CO и вакантных уровней d -зоны (выше уровня Ферми) приводит к выводу, что их взаимодействие невелико. Напротив, близость энергий $2\pi^*$ -разрыхляющей MO мо-

лекулы CO и заполненных уровней d -зоны (ниже уровня Ферми) предопределяет интенсивность их взаимодействия особенно в случае Ti, V, Cr, тем более что для этих металлов уровень Ферми оказывается даже выше по энергии, чем энергия $2\pi^*$ -орбитали, что особенно благоприятствует ее заселению электронами при их делокализации от поверхностных атомов M. При этом $2\pi^*$ -орбиталь эффективно взаимодействует с d -зоной в том смысле, что в значительной степени заполняется электронами; это и приводит к распаду молекулы CO. Отсюда следует очевидный вывод об эффективной дестабилизации и последующей диссоциации молекулы CO при ее хемосорбции на поверхностях указанных металлов, что полностью согласуется с экспериментом.

В целом все вышесказанное показывает, как можно использовать теорию граничных орбиталей и одноэлектронную теорию возмущений для анализа поведения молекул на поверхности твердого тела.

24.5. Общие замечания

Для идеализированных высокосимметричных структур легко построить кристаллические орбитали, но они, как правило, не отвечают максимальному связыванию, т. е. максимально возможному понижению полной энергии системы. Такое связывание достигается лишь при искажении простейших («архитипических», по выражению Р. Хоффманна [612]), структур. Напомним (гл. 8), что в случае свободных молекул или квазисвободных комплексов при наличии в системе двух электронов на вырожденных орбиталях (корректно это вырождение следует описывать посредством электронных термов) в указанной системе обязательно возникает сильное взаимодействие между колебательным движением ядер и электронами. Описывающая этот эффект теорема Яна—Теллера утверждает, что в системе должно существовать как минимум одно нормальное колебание, которое понижает симметрию системы, снимает вырождение и уменьшает ее полную энергию.

Причина ян-теллеровского искажения молекулярной системы, с точки зрения теории МО (иными словами, молекулярно-орбитальная интерпретация теоремы Яна—Теллера), заключается в том, что деформация, понижающая симметрию, снимает вырождение орбиталей, понижая энергию одной из них, занятой двумя

электронами, и повышая энергию другой, вакантной. Для проявления подобного эффекта не требуется точного вырождения уровней. Достаточно того, чтобы в орбитально-невыврожденной молекулярной системе были два уровня, которым при данной геометрии системы соответствуют две молекулярные орбитали с разной симметрией, но с близкой энергией. Если некоторое нормальное колебание понижает симметрию молекулярной системы так, что оба уровня в результате искажения приобретают одинаковую симметрию (преобразуются по одному и тому же неприводимому представлению), то эти уровни начинают взаимодействовать — «смешиваться» и «отталкиваться» друг от друга; при наличии в системе двух электронов результатом станет понижение ее полной энергии. Это явление — эффект Яна—Теллера второго порядка. Таким образом, смысл эффектов Яна—Теллера первого и второго порядков состоит в том, что высокосимметричная структура молекулы приводит к точному или приближенному вырождению уровней. Это вырождение снимается при искажении, понижающем симметрию; тогда понижается и энергия всей системы. Разумеется, для этого недостаточно вырождения уровней самого по себе. Необходимо еще требуемое число электронов.

Распространим эти рассуждения на твердое тело. Любая частично заполненная зона вырождена или почти вырождена. Например, в случае одномерной цепочки атомов вырождение возникает из-за соотношения $E(k) = E(-k)$ для любого k в зоне Бриллюэна; приближенное же вырождение имеет место из-за наличия квазиконтинуума уровней вообще для всех k , в том числе и для состояний вблизи уровня Ферми. Поэтому для любого кристалла с частично заполненной зоной, в принципе, возможно искажение, которое понижает энергию системы (при частичном заполнении зоны электрон-фононное взаимодействие открывает щель на уровне Ферми). Это и есть искажение Пайерлса. Можно сказать, что пайерлсовское искажение есть твердотельный аналог эффекта Яна—Теллера.

При общем подходе нетрудно представить себе, как плотности состояний и плотности заселенностей перекрывания позволяют (с помощью модели граничных орбиталей и диаграмм орбитальных взаимодействий) описать образование бесконечных трехмерных структур из атомов или многоатомных групп, а также связывание молекулы с поверхностью. Главное (и даже единственное) но-

вое обстоятельство здесь состоит в том, что в случае описания электронного строения твердого тела следует использовать не отдельные орбитали, локализованные в пространстве и имеющие строго определенные энергии, а целые зоны. Все это можно найти в уже неоднократно цитированной [612] превосходной книге Нобелевского лауреата Р. Хоффманна «Строение твердых тел и поверхностей. Взгляд химика-теоретика», некоторые разделы которой изложены в этой главе. И завершим мы эту главу точно так же, как завершает свою книгу Р. Хоффманн, — ответом на вопрос «Чем же твердое тело отличается от молекулы?».

Основной закон, определяющий структуру и молекул, и твердых тел, состоит в стремлении к *максимальному связыванию* (при одновременном учете, разумеется, эффектов межэлектронного отталкивания, межлигандного отталкивания, стерических эффектов и т. д.). Применительно к твердым телам в терминах плотности состояний можно сформулировать следующее утверждение: *стремление к максимальному связыванию в твердом теле приводит к понижению плотности состояний на уровне Ферми, смещению связывающих состояний в область низких, а разрыхляющих состояний в область высоких энергий.*

В молекулярных кристаллах и кристаллах с большой степенью ионности перекрывание повторяющихся структурных единиц мало, все зоны узкие, и в конечном счете «бесконечные» размеры системы не вносят особой специфики в характер химических связей. Иная ситуация в кристаллах с широкими зонами. В этом случае электроны практически делокализованы по всему кристаллу как в единой огромной молекуле. Но и в этом случае связи в твердом теле, как и в молекуле, можно описать в терминах локальных химических взаимодействий. Для этого необходимо привлечь такие аспекты теории химической связи в твердом теле, в которых ярко проявляется делокализация электронов по всей системе. «Молекулярная» интерпретация самих зонных структур становится возможной, если прибегнуть к помощи граничных орбиталей и диаграмм орбитальных взаимодействий. Эффекты делокализации электронов и возникновения широких зон можно проанализировать в терминах взаимодействия орбиталей на основе представлений о плотности состояний и плотности заселенностей перекрывания, указывающих на расположение электронов и связей. Таким образом, вполне корректен следующий тезис: «между молекулой и кристаллом имеет-

ся много общего; кристалл — просто молекула, очень большая, но только молекула; можно извлечь из зонной структуры кристалла ее химическое содержание, выделив доминирующие взаимодействия, которые определяют структуру и реакционную способность этой большой молекулы» [612].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
КАК СИСТЕМА ЗНАНИЙ

После прочтения этой книги читатели, наверное, согласятся с авторами в том, что теоретическую химию не следует отождествлять с квантовой химией. Несмотря на очень важную роль, которую играет квантовая химия (или, более строго, молекулярная квантовая механика) в развитии современной химии, под теорией химии нельзя понимать только квантовую теорию, потому что тогда произойдет неправомерное ограничение теоретической химии, и это лишит ее первостепенных аспектов. Сущность химии как фундаментальной системы знаний заключена в теоретических представлениях, имеющих не только неэмпирический, но и в не меньшей степени полуэмпирический и просто эмпирический характер. Это — следствие того, что химики-экспериментаторы (с точки зрения чисто физиков) решают некорректно поставленные задачи. И химия — это *искусство решения* некорректно поставленных задач со своими законами, дедуктивно не вытекающими из квантовомеханических уравнений и других физических законов.

Квантово-химическая теория универсальна и позволяет, в принципе, рассматривать все проблемы и вопросы, связанные со строением химических веществ (электронной и геометрической структурой), их устойчивостью и реакционной способностью. Но из-за больших (часто непреодолимых) математических трудностей эта теория вынужденно включает в себя упрощения (которые, как правило, тем грубее, чем сложнее рассматриваемые объекты) и тем самым остается приближенной. К тому же часто эту теорию нельзя довести до уровня рецептов и догматических истин. Сейчас, по мнению специалистов, по существу, происходит возврат к первоначальной цели квантовой химии — к интерпретации и корреляции химических явлений на основе квантовой механики. В квантово-химических исследованиях приоритет все больше начинает смещаться в сторону ответов на вопросы «почему», а не на вопросы «сколько». Вот тогда-то и возникает насущная необходимость в теоретической химии как суверенной научной дисциплине, занимающей только ей принадлежащую нишу, промежуточную между

квантовой механикой молекул и многообразными химическими явлениями. Этот мост необходим, и обязательное условие успешной работы состоит в том, чтобы построен он был в полном соответствии с канонами квантовой механики.

Есть еще один аспект в осознании сущности и места теоретической химии в естествознании, в иерархии естественнонаучных дисциплин. За последние полвека в науке появились математически строгие результаты, указывающие на то, что химия (равно как биология и какая-либо другая наука о природе) отражает специфические формы движения материи, принципиально не сводимые к одной только форме, описываемой квантовой механикой. Среди таких результатов выделяется *теорема Геделя о неполноте*.

Теорема Геделя доказывает принципиальную ограниченность дедуктивного метода получения истинных высказываний в любой формализованной теории. Эта теорема представляет собой математически строгое доказательство того, что в любой области знания чисто дедуктивный метод не позволяет получить *все* истинные утверждения. В любой области знания, как только она достигает уровня формализованной математической теории, возникает возможность построения неразрешимых в ее рамках проблем. Речь идет о реальных возможностях формализованно-дедуктивного метода познания. Основной и вполне убедительный мотив — заключение об определенной внутренней ограниченности регулярных процедур дедуктивного и вычислительного характера, невозможности представить процесс расширения знания (начиная с математики) в виде завершенной формальной системы. Отсутствие статуса абсолютного у аксиоматически-дедуктивного метода (как показали открытия Геделя) лишает этот метод гипнотического воздействия и стимулирует поиски новых способов построения теоретических представлений, новых способов умозаключений, ведущих к познанию Истины.

Исследования последнего времени приводят к выводу о принципиальной невыводимости основных химических закономерностей из уравнений квантовой механики. Нельзя получить чисто дедуктивными методами все решения уравнений математической физики, записанные для систем, уровень сложности которых соответствует химической (или какой-либо другой) форме движения материи. Это и означает, что теоретическая химия, не вступая в противоречия с квантовой механикой, должна существовать и развиваться

ся самостоятельно как система знаний, обслуживающая и осмысливающая искусство решения некорректно поставленных задач там, где методы теоретической физики теряют работоспособность.

Вместе с тем очевидно, что теоретическая химия должна чутко откликаться на концептуально новые достижения молекулярной квантовой механики, и прежде всего, на таких магистральных путях ее развития, где предметом исследований являются возбужденные состояния, реакционная способность, неадиабатические и релятивистские эффекты, решение временного уравнения Шредингера, квантовые методы Монте-Карло, топологические и алгебраические подходы.

Совершенно непредсказуемыми для теории химии могут оказаться последствия новой гипотезы о неестественности общепринятой трактовки фундаментального принципа Паули. Каноническое толкование данного принципа состоит, как известно, в том, что два электрона с одинаковыми спинами не должны находиться в одном и том же состоянии, для чего полная волновая функция системы в хартри-фоковском приближении представляется в виде слейтеровского детерминанта, гарантирующего антисимметричность этой функции относительно соответствующих перестановок тождественных фермионов — электронов. Запрет принципа Паули на конфигурации, соответствующие нахождению пары электронов с одинаково ориентированными спинами в одной области координатного пространства, тривиален даже электростатически. Но наряду с указанным принципом Паули почему-то запрещены и многие другие, причем, казалось бы, вполне допустимые конфигурации. Поэтому необходимо лишить загадочности мучительный вопрос: «А что же именно запрещает запрет Паули?». И есть надежда, что ответ на него не за горами.

У одного из самых выдающихся современных химиков — академика А. И. Русанова есть глубокое высказывание: «Противоречия, заложенные в модели, являются движущей силой развития теории». И если кому-то из читателей изложенные в нашей книге теоретико-химические концепции и модели покажутся не полностью обоснованными, не всегда адекватными, несколько идеализированными, неоправданно усложненными или, напротив, излишне упрощенными, советуем иметь в виду эту прекрасную мысль.

Как и всякая универсальная система знаний (будь то философская, естественнонаучная, историческая), изложенная в этой книге

теоретическая химия имеет свои недостатки, погрешности, изъяны, ибо Истина необъятна. Знание современной науки огромно, и обладать всеми научными знаниями, всеми знаниями о мире не может ни один человек. И все же есть надежда, что содержащееся в этой книге учение обладает тем самым потоком энергии и духа, который способен внести гармонию в архитектуру нашего знания в области теоретической химии.

Каким бы долгим ни оказался век книги (если она того заслуживает), ее воздействие всегда ограничено временем и пространством, всегда преходяще. И дело здесь не только в развитии знаний и непреложном и естественном устаревании любого сочинения, тем более — научного сочинения. Дело в том, что все написанное может оказаться неадекватным Истине. Ведь мы до сих пор не знаем — кто мы? Зачем мы? Откуда мы пришли? Куда идем? И может статься, что научная литература — это игра воображения и ума, наслаждение выдумкой, радость творения собственного мира (как художественная литература и вообще искусство — возможность испытать неиспытанное, прожить непрожитое, переиначить уже свершившееся). Но независимо от этих сомнений, ощущения несовершенства дела рук человеческих, научная книга как творение должна следовать жестким канонам современной ей науки, а авторы книги — отвечать требованиям писательской дисциплины и дисциплины мышления, профессионализма, свободного владения своим ремеслом. Надеемся, что в какой-то мере наша книга соответствует этим требованиям.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

В приближении ССП Хартри—Фока межэлектронное взаимодействие учитывают введением слейтеровских орбиталей — неантисимметризованных волновых функций, соответствующих движению отдельного электрона в центральном поле ядра, экранированного остальными электронами [616]:

$$\psi_{n^*l}(r, \theta, \varphi) = N r^{n^*-1} \exp \left[-\frac{(Z - S_{nl})r}{a_0 n^*} \right] Y_l^{ml}(\theta, \varphi), \quad (\text{П.1})$$

где N — нормировочный множитель; Z — заряд ядра; S_{nl} — постоянная экранирования; n^* — эффективное главное квантовое число; $a_0 = \hbar^2/(me^2)$ — боровский радиус; $Y_l^{ml}(\theta, \varphi)$ — угловая часть волновой функции. Волновая функция (П.1) соответствует движению электрона в центральном поле с эффективным потенциалом

$$V(r) = -\left(\frac{Z_{nl}}{r} \right) + \frac{n^*(n^* - 1)}{2r^2} \quad (\text{П.2})$$

на уровне энергии

$$E_n = -\frac{me^4 Z_{nl}^2}{2\hbar^2 n^{*2}} = -\frac{Z_{nl}^2}{2n^{*2}} \quad \text{а.е.э.}, \quad (\text{П.3})$$

где $Z_{nl} = Z - S_{nl}$ — эффективный заряд ядра; а.е.э. — атомная единица энергии, равная $(e^2/a_0) = 27,19$ эВ. Значения n^* равны 1 для К-, 2 — для L-, 3 — для M-, 3,7 — для N-, 4 — для O- и 4,2 — для P-оболочек.

Орбитали Слейтера дают хорошее приближение при вычислении уровней энергии состояний с главным квантовым числом не выше четырех и используются в качестве базисных функций в более точных расчетах. Однако для отыскания других параметров одной и той же электронной оболочки необходимо использовать иные числа экранирования и даже иные орбитали. (В этом и состоит ограниченность одноэлектронного подхода в теории многоэлектронного атома.) Так, радиусы электронных оболочек лучше описывают водородоподобные одноэлектронные волновые функции с числами экранирования, предложенными Дж. Барнсом [43]. Кроме того, в орбиталях [43] число n^* всегда совпадает с n . В табл. П1 для ряда элементов даны эффективные заряды ядер для внешних

Таблица III. Эффективный заряд ядра для электронов валентной оболочки (верхний ряд значений), вычисленный согласно [43] для атомов ряда элементов, и экспериментально измеренный [532] первый потенциал ионизации того же атома (нижний ряд значений)

H 1,00 13,60										He 1,7 24,59
Li 1,30 5,39	Be 1,95 9,32	B 2,60 8,30	C 3,25 11,26	N 3,90 14,53	O 4,55 13,62	F 5,20 17,42				Ne 5,85 21,56
Na 2,20 5,14	Mg 2,85 7,65	Al 3,50 5,99	Si 4,15 8,15	P 4,80 10,49	S 5,45 10,36	Cl 6,10 12,97				Ar 6,75 15,76
K 2,20 4,34	Ca 2,85 6,11	Sc 3,00 6,56	Ti 3,15 6,82	V 3,30 6,74	Cr 2,95 6,77	Mn 3,60 7,44	Fe 3,75	Co 3,90	Ni 4,05	
Cu 3,70 7,23	Zn 4,35 9,39	Ga 5,00 6,00	Ge 5,65 7,90	As 6,30 9,82	Se 6,95 9,75	Br 7,60 11,84				Kr 8,25 14,00
Rb 2,20 4,18	Sr 2,85 5,69	Y 3,00 6,22	Zr 3,15 6,84	Nb 2,80 6,88	Mo 2,95 7,10	Tc 3,60 7,28	Ru 3,25	Rh 3,40	Pd 2,35	
Ag 3,70 7,58	Cd 4,35 8,99	In 5,00 5,79	Sn 5,65 7,34	Sb 6,30 8,64	Te 6,95 9,01	I 7,60 10,45				Xe 8,25 12,13
Cs 2,20 3,89	Ba 2,85 5,21	La 3,00 5,58	Ce —	Pr —	Nd —	Pm —				
Sm — 5,63	Eu — 5,66	Gd — 6,16	Tb — 5,85	Dy — 5,93	Ho — 6,02	Er — 6,10				
Tu — 6,18	Yb — 6,25	Lu — 5,43	Hf 3,15 7,50	Ta 3,30 7,89	W 3,45 7,98	Re 3,60 7,88	Os 3,75	Ir 3,90	Pt 3,55	
Au 3,70 9,23	Hg 4,35 10,44	Tl 5,00 6,11	Pb 5,65 7,42	Bi 6,30 12,25	Po 6,95 8,43	At 7,60 9,20				Rn 8,25 10,75

электронов, вычисленные через числа экранирования Дж. Барнса. Первый потенциал ионизации, вычисленный по формуле (П.3) с эффективными зарядами Дж. Барнса, равен 5,74 эВ для лития (экспериментальное значение 5,39 эВ) и 1,83 эВ — для цезия (эксперимент дает 3,89 эВ). Это еще не так плохо. А для галогенов совпадение

гораздо хуже: 91,9 эВ для фтора (вместо экспериментального значения 17,42 эВ) и 21,8 эВ для астата (вместо 9,2 эВ). Кроме того, ни числа экранирования Дж. Барнса, ни экранирование по Слейтеру не предсказывают явления вторичной периодичности, тогда как экспериментальные данные о потенциалах ионизации дают четкий минимум на элементах In, Sn, Sb в сравнении с соседями по группе Ga и Tl, Ge и Pb, As и Bi соответственно.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

В табл.П2 для молекул некоторых галогенметанов представлены расчетные данные об энергии (E), необходимой для полной атомизации молекулы, и экспериментальные данные [617] об энергии

Таблица П2. Энергия атомизации (E) молекулы галогенметана и энергия (ϵ) связи ее электронов на некоторых внутренних оболочках

Соединение	E , эВ ^а	ϵ , эВ ^б			$\Delta\epsilon$, эВ
		C (1s)	F (1s)	Cl (2s)	
Свободный атом		288	690	274	
CH ₄	17,24	290,8			5,6
CH ₃ F	17,67	293,6	692,4		16,0
CHF ₃	19,38	299,1	694,1		46,8
CF ₄	20,39	3-1,8	695,0		67,6
CH ₃ Cl	16,31	292,4		277,2	16,4
CHCl ₃	14,52	295,1		277,7	36,4
CCl ₄	13,44	296,3		278,0	48,6

^а Вычислено по термодинамическим таблицам [500, 528].

^б Экспериментальные данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [617].

связи (ϵ) электронов на некоторых внутренних оболочках. Из третьего–пятого столбцов таблицы видно, что энергия связи с ядром всех остовных электронов всех атомов (C, F и Cl) увеличивается в результате их слияния в молекулу фторированного (хлорированного) метана. Суммарная энергия ($\Delta\epsilon$), выделяющаяся при образовании молекулы из атомов за счет понижения уровней энергии остовных электронов, указана в последнем столбце. Для всех молекул кроме CH₄, CH₃Cl и CH₃F аддитивно рассчитанный выигрыш энергии $\Delta\epsilon$ в два-три раза превышает экспериментальное значение энергии атомизации E . Отсюда следует, что при образовании этих молекул более половины энергии $\Delta\epsilon$ тратится на заселение валентными электронами несвязывающих МО, а выигрыш энергии от образования валентных связей не виден. И лишь в случае метана образование молекулы из атомов более или менее протекает в соответствии с парадигмой МО: для него рассчитанная средняя энергия диссоциации одной связи C–H равна $(1/4)(17,24 - 5,6) = 2,91$ эВ, что примерно согласуется с экспериментально измеренной [532] энерги-

ей диссоциации

$$\begin{aligned} & (\frac{1}{4})[E_D(\text{CH}_3-\text{H}) + E_D(\text{CH}_2-\text{H}) + E_D(\text{CH}-\text{H}) + E_D(\text{C}-\text{H})] = \\ & = (\frac{1}{4})(4,44 + 4,70 + 4,40 + 3,47) = 4,25 \text{ эВ.} \end{aligned}$$

Обращением формулы (П.3) можно найти из значений $\epsilon = 288$, $\epsilon = 290,8$ и $\epsilon = 301,8$ эВ, что для $1s$ -электрона эффективный заряд ядра равен $Z_{\text{ef}} = 4,603$ в свободном атоме углерода, $Z_{\text{ef}} = 4,625$ в молекуле CH_4 и $Z_{\text{ef}} = 4,712$ в молекуле CF_4 . Отсюда для $1s$ -электрона углерода получаем $Z_{\text{ef}}(\text{CF}_4) - Z_{\text{ef}}(\text{C}) = 0,109$. Поскольку, согласно [43], $2p$ -электрон экранирует для $1s$ -оболочки заряд, равный $0,1$, то полученный результат можно интерпретировать как полный переход одного $2p$ -электрона от атома углерода к атомам фтора при образовании молекулы CF_4 . Что касается метана, то при образовании его молекулы на $2p$ -оболочке углерода возникает лишь заряд $+0,2$.

- Абаренков И.В., Братцев В.Ф., Тулуб А.В.* Начала квантовой химии. М.: Высшая школа, 1989.
- Айзеншиц Р.* Статистическая теория необратимых процессов. М.: ИЛ, 1963.
- Баруча-Рид А.Т.* Элементы теории марковских процессов и их приложения. М.: Наука, 1969.
- Бенсон С.* Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964.
- Берсукер И.Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986.
- Берсукер И.Б.* Эффект Яна — Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М.: Наука, 1987.
- Берсукер И.Б., Полингер В.З.* Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983.
- Веселов М.Г.* Элементарная теория атомов и молекул. М.: Физматгиз, 1962.
- Вудворд Р., Хоффманн Р.* Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971.
- Гардинер К.В.* Стохастические методы в естественных науках. М.: Мир, 1986.
- Гиллесли Р., Харгиттан И.* Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир, 1992.
- Глестон С.* Теоретическая химия. М.: ИЛ, 1950.
- Годнев И.Н.* Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: ГИТТЛ, 1956.
- Грей Г.* Электроны и химическая связь. М.: Мир, 1967.
- Григорович В.К.* Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1988.
- Гроот С. де, Мазур П.* Нерелятивистская термодинамика. М.: Мир, 1964.
- Дяткина М.Е.* Основы теории молекулярных орбиталей. М.: Наука, 1975.
- Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
- Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И. и др.* Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976.
- Корольков Д.В.* Электронное строение и свойства соединений непериодических элементов. СПб.: Химия, 1992.
- Корольков Д.В.* Принцип периодичности в химии непериодических элементов. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 1992.

- Кузнецов Н.М.* Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982.
- Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998.
- Мак-Вини Р., Сатклиф Б.* Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972.
- Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж.* Химическая связь. М.: Мир, 1980.
- Маянц Л.О.* Теория и расчет колебаний молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
- Минкин В.И., Слимкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул. М.: Высшая школа, 1997.
- Неравновесная колебательная кинетика / Под ред. М. Капителли. М.: Мир, 1989.
- Пиментел Г., Спратли Р.* Как квантовая механика объясняет химическую связь. М.: Мир, 1973.
- Пирсон Р.* Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979.
- Робинсон П., Холбрук К.* Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975.
- Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
- Татевский В.М.* Строение молекул. М.: Химия, 1977.
- Тулуб А.В., Семенов С.Г.* Валентность. Л.: Знание, 1989.
- Фларри Р.* Квантовая химия. Введение. М.: Мир, 1985.
- Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
- Фудзинага С.* Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983.
- Хедвиг П.* Прикладная квантовая химия. М.: Мир, 1972.
- Хофман Р.* Строение твердых тел и поверхностей. Взгляд химика-теоретика. М.: Мир, 1990.
- Честер Дж.* Теория необратимых процессов. М.: Наука, 1966.
- Шусторович Е.М.* Химическая связь. М.: Наука, 1973.
- Шусторович Е.М.* Химическая связь в координационных соединениях. М.: Знание, 1975.

1. *Корольков Д. В.* Развитие учения о валентности. М.: Химия, 1977. С. 194.
2. *Korolkov D. V.* Theory of valency in progress / Ed. by V. I. Kuznetsov. М.: Mir, 1980. P. 210.
3. *Корольков Д. В.* Электронное строение и свойства соединений непереходных элементов. СПб.: Химия, 1992. С. 132.
4. *Korolkov D. V.* Electronic structure and properties of non-transition element compounds. New York: NOVA Sci. Publ. Inc., 1996. P. 431.
5. *Pimentel G. C.* // J. Chem. Phys. 1951. Vol. 19. P. 446.
6. *Rundle R. E.* // Rec. Chem. Progr. 1962. Vol. 23. P. 195.
7. *Спратли Р., Пиментел Г.* Как квантовая механика объясняет химическую связь. М.: Мир, 1973. С. 331.
8. *Шусторович Е. М.* Химическая связь в координационных соединениях. М.: Знание, 1975. С. 110.
9. *Musher J. I.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1969. Vol. 8. P. 54.
10. *Koutecky V. B., Musher J. I.* // Theor. Chim. Acta. 1974. Vol. 33. P. 227.
11. *Шусторович Е. М.* // Коорд. химия. 1976. Т. 2. С. 435.
12. *Корольков Д. В.* Эволюция идей Д. И. Менделеева в современной химии / Под. ред. Б. П. Никольского, Л. С. Лилича. Л.: Наука, 1984. С. 50.
13. *Шусторович Е. М., Буслаев Ю. А.* // Коорд. химия. 1975. Т. 1. С. 740.
14. *Соколов Н. Д.* // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1972. Т. 17. С. 299.
15. *Ardon M., Bino A.* Structure and bonding, 65. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 1987. P. 1.
16. *Brown I. D.* // Acta Cryst. A. 1976. Vol. 32. P. 24.
17. *Миняев Р. М., Орлова Г. В.* // Журн. структ. химии. 1985. Т. 26. С. 13.
18. *Hoffmann R., Gouterman M.* // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 36. P. 2189.
19. *Hoffmann R., Lipscomb W.* // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37. P. 2872.
20. *Kettle S. F. A., Tomlinson V.* // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 2002.
21. *Korolkov D. V., Sizova O. V.* // Int. J. Quant. Chem. 2002. Vol. 88. N 5. P. 606–613.
22. *Корольков Д. В., Сизова О. В.* // Журн. общ. химии. 2003.
23. *Olah G. A., Rasul G., Prakash G. K. S.* // J. Org. Chem. 2000. Vol. 65. N. 19. P. 5956.
24. *Базилевский М. В.* Метод молекулярных орбиталей. М.: Химия, 1969. 303 с.

25. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону.: Феникс, 1997. 560 с.
26. Fujimoto H., Kitagawa Y., Hao H. e. a. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1970. Vol. 43. P. 52.
27. Schleyer P. R., Bremer M., Schotz K. // Chem. Industry. 1987. Vol. 65. P. 60.
28. Schleyer P. R., William J. E., Blanchard K. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. Vol. 92. P. 2377.
29. Armstrong D. R., Perkins P. G., Stewart J. J. P. // J. Chem. Soc. A. 1971. P. 3674.
30. Armstrong D. R., Perkins P. G., Stewart J. J. P. // J. Chem. Soc. Dalton. 1973. P. 627.
31. Семенов С. Г. Развитие учения о валентности. М.: Мир, 1980. С. 150.
32. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965. 426 с.
33. Вяткина М. Е. Основы теории молекулярных орбиталей. М.: Наука, 1975. 191 с.
34. Корольков Д. В. Принцип периодичности в химии непериодических элементов. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1992. С. 103.
35. Костикова Г. П., Корольков Д. В. // Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 591.
36. Щукарев С. А. // Сто лет Периодического закона химических элементов. М.: Наука, 1971. С. 40–53.
37. Щукарев С. А. // Журн. неорг. химии. 1977. Т. 47. № 2. С. 246.
38. Щукарев С. А. // Там же. № 3. С. 489.
39. Щукарев С. А. Неорганическая химия: В 2 т. М.: Высшая школа, 1970. Т. 1. С. 352.
40. Мазалов Л. Н. Рентгеновские спектры и химическая связь. Новосибирск: Наука, 1982. С. 11.
41. Нефедов В. И., Вовна В. И. Электронная структура химических соединений. М.: Наука, 1987. С. 347.
42. Jorgensen C. K. // Chimia. 1971. Vol. 25. P. 4.
43. Burns G. // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 41. P. 1521–1522.
44. Клечковский В. М. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. М.: Атомиздат, 1968. 254 с.
45. Клечковский В. М. Развитие некоторых теоретических проблем периодической системы Д. И. Менделеева // Сто лет Периодического закона химических элементов. М.: Наука, 1971. С. 54–67.
46. Демков Ю. Н., Островский В. Н. // Журн. эксп. и теор. физики. 1972. Т. 62. С. 125–132.
47. Веселов М. Г. Периодический закон и квантовая механика // Сто лет Периодического закона химических элементов / Под ред. Н. Н. Семенова. М.: Наука, 1969. С. 210–221.

48. Филиппов В. Г., Горбунов А. И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72 № 7. С. 1334–1336.
49. Сабо З. Периодическая система и периодические функции // Сто лет Периодического закона химических элементов / Под ред. Н. Н. Семенова. М.: Наука, 1969. С. 244–255.
50. Коулсон Ч. Волновая механика и периодическая система // Там же. С. 205.
51. Фок В. А. Атом водорода и неевклидова геометрия // Изв. АН СССР. Сер. 7. 1935. № 2. С. 169–179.
52. Novaro O. A., Berondo M. // J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 1973. Vol. 6. Н. 761–769.
53. Barut A. O. Group structure of the periodical table // Rutherford Centennial Lect. New Zealand, 1972. 240 p.
54. Negadi T., Kibler M. // Int. J. Quant. Chem. 1996. Vol. 57. P. 53–61.
55. Фок В. А. Вмещаются ли химические свойства атомов в рамки чисто пространственных представлений? // Периодический закон и строение атома. М.: Атомиздат, 1971. С. 107–117.
56. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1983. С. 426.
57. Абаренков И. В., Братцев В. Ф., Тулуб А. В. Начала квантовой химии. М.: Высшая школа, 1989. С. 303.
58. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983. С. 461.
59. Марелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980. С. 520.
60. Korolkov D. V. // Sov. Sci. Rev. B. Chem. 1992. Vol. 17. P. 103.
61. Marc G., McMillan W. G. // Adv. Chem. Phys. 1985. Vol. 58. P. 209.
62. Костикова Г. П., Костиков Ю. П., Корольков Д. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 287. С. 671.
63. Костикова Г. П., Костиков Ю. П., Корольков Д. В. // Теор. и эксп. химия. 1986. Т. 22. С. 572.
64. Ruedenberg K. // Rev. Mod. Phys. 1962. Vol. 34. P. 326.
65. Рюденберг К. Физическая природа химической связи. М.: Мир, 1964. С. 162.
66. Dao-Kai Pan, Ze-Fu Niu, Jian-Nan Gao e. a. // Int. J. Quant. Chem. 1983. Vol. 23. P. 1945.
67. Цирельсон В. Г., Нозик Ю. З., Урусов В. С. // Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 608.
68. Словохотов Ю. Л., Антипин М. Ю., Герр Р. Г. и др. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. С. 1413.
69. Dunitz J. D., Seiler P. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol. 105. P. 7056.
70. Kraka E. Neue Wege zur Analyse der Elektronendichteverteilung in Molekülen. Köln: Univ. Köln, 1984. S. 280.

71. Скоробогатов Г. А., Дзевецкий Б. Э. // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 57. № 4. С. 597.
72. Тетерин Ю. А., Гагарин С. Г., Диков Ю. П. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. С. 921.
73. Тетерин Ю. А., Гагарин С. Г., Диков Ю. П. // Теор. и эксп. химия. 1983. Т. 19. С. 259.
74. Шусторович Е. М. Химическая связь. М.: Наука, 1973. 231 с.
75. Борисова Н. П., Семенов С. Г. // Вестн. Ленингр. ун-та. 1973. № 16. С. 119.
76. Armstrong D. R., Perkins P. G., Stewart J. J. P. // J. Chem. Soc. Dalton. 1973. P. 838.
77. Armstrong D. R., Perkins P. G., Stewart J. J. P. // Ibid. P. 2273.
78. Борисова Н. П., Семенов С. Г. // Вестн. Ленингр. ун-та. 1976. № 16. С. 98.
79. Борисова Н. П., Семенов С. Г. Квантовая химия. Кишинев: Штиинца, 1975. С. 26.
80. Семенов С. Г. Развитие учения о валентности. М.: Химия, 1977. С. 148.
81. Mayer I. // Int. J. Quant. Chem. 1984. Vol. 26. P. 151.
82. Mayer I. // Theor. Chim. Acta. 1985. Vol. 67. P. 315.
83. Mayer I. // Int. J. Quant. Chem. 1986. Vol. 29. P. 73.
84. Jug K. // Tetrahedron Lett. 1985. Vol. 26. P. 1437.
85. Семенов С. Г. // Вестн. Ленингр. ун-та. 1987. Вып. 4. С. 102.
86. Setenou S. G., Shevchenko S. M. // Croat. Chem. Acta. 1987. Vol. 60. P. 605; 1988. Vol. 61. P. 113.
87. Семенов С. Г. // Вестн. Ленингр. ун-та. 1990. Вып. 2. С. 63; 1991. Вып. 1. С. 66.
88. Семенов С. Г. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12.
89. Wiberg K. B. // Tetrahedron. 1968. Vol. 24. P. 1083.
90. Giambiasi M., Giambiasi M. S., Grepel D. R. e. a. // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 72. P. 15.
91. Тулуб А. В., Семенов С. Г. Валентность. Л.: Знание, 1989. С. 32.
92. Степанов Н. Ф., Путьшев В. И. // Рос. хим. журн. 1996. Т. 40. № 3. С. 39.
93. Evarestov R. A., Veryasov V. A. // Theor. Chim. Acta. 1991. Vol. 8. P. 95.
94. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Резников А. И. и др. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976. С. 132.
95. Папулов Ю. Г. Строение молекул. Тверь: Изд-во Тверск. ун-та, 1995. С. 200.
96. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975.

97. Степанов Н. Ф., Пупышев В. И. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Изд-во МГУ, 1991.
98. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. М.: Химия, 1986.
99. Берсукер И. Б. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 7. С. 1057.
100. Englman R. The Jahn—Teller effect in molecules and crystals. London: Wiley, 1972. P. 350.
101. Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983. С. 323.
102. Bersuker I. B. The Jahn—Teller effect and vibronic interaction in modern chemistry. New York: Plenum Press, 1984. P. 392.
103. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений: 3-е изд. Л.: Химия, 1986. С. 287.
104. Берсукер И. Б., Вехтер Б. Г., Левин А. А. // Современные проблемы квантовой химии. Строение и свойства молекул / Под ред. М. Г. Веселова. Л.: Наука, 1986. С. 212.
105. Берсукер И. Б. Эффект Яна—Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М.: Наука, 1987. С. 344.
106. Левин А. А., Клягина А. П., Долин С. П. и др. // Химическая связь и строение молекул / Под ред. В. И. Нефедова. М.: Наука, 1984. С. 67.
107. Дьячков П. Н., Левин А. А. Вибронная теория относительной стабильности изомеров в неорганических молекулах и комплексах. Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь: В 2 т. М.: ВИНТИ, 1987. Т. 2. С. 202.
108. Fukui K. // Angew. Chem. Int. Ed. 1982. Vol. 21. N 11. P. 801.
109. Вудворд Р., Хоффманн Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971. С. 207.
110. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979. С. 592.
111. Hoffmann R. // Angew. Chem. Int. Ed. 1982. Vol. 21. N 10. P. 711.
112. Albright T. A., Burdett J. K., Whangbo M.-H. Orbital interactions in chemistry. New York: A Wiley Intersci. Publ., 1985. P. 447.
113. Elchenbroich C., Salzer A. Organometallics. A concise introduction. Weinheim; New York; Basel; Cambridge: VCH Publ., 1992.
114. Inorganic metallic chemistry / Ed. T. P. Fehlner. New York; London: Plenum Press, 1992.
115. Бьков В. И., Свитин А. П. Методы расчета параметров активации молекул. Новосибирск: Наука, 1988. С. 210.
116. Shustorovich E. M. // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87. N 1. P. 14.
117. Корольков Д. В. // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. 4. 1993. Вып. 1. С. 41.
118. Берсукер И. Б. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 5. С. 1268.

119. *Bersuker I. B.* // Теор. и эксп. химия. 1978. Т. 14. № 1. С. 3.

120. *Bersuker I. B.* // Chem. Phys. 1978. Vol. 31. P. 85.

121. *Bersuker I. B.* Coordination chemistry, XX. Oxford; New York: Pergamon Press, 1980. P. 201.

122. *Свитин А. П., Будников С. С., Берсукер И. Б. и др.* // Теор. и эксп. химия. 1982. Т. 18. № 6. С. 694.

123. *Свитин А. П., Будников С. С., Берсукер И. Б. и др.* // Вестн. Ленингр. ун-та. 1983. № 4. С. 76.

124. *Дуров П. Л., Корольков Д. В., Петрановский В. П.* Кластеры и матрично-изолированные кластерные сверхструктуры. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1995.

125. *Словохотов Ю. Л., Стручков Ю. Т.* // Там же. С. 556.

126. *Костилова Г. П., Корольков Д. В.* // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1987. Т. 32. № 1. С. 55.

127. *Словохотов Ю. Л., Стручков Ю. Т.* // Там же. С. 11.

128. *Губин С. П.* Химия кластеров. М.: Наука, 1987.

129. *Соколов В. И.* // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1987. Т. 32. № 1. С. 19.

130. *Mingos D. M. P., Johnston R. L.* Theoretical models of clusters bonding. Structure and bonding. Theoretical approaches. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 1987. Vol. 68.

131. The chemistry of metal cluster complexes / Eds. D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams. Amsterdam: VCH Publ., 1990.

132. *Mingos D. M. P., Wale D. J.* Introduction to cluster chemistry. Prentice-Hall International Inc., 1990.

133. *Elchenbroich C., Salzer A.* Organometallics. Metal-metal bonds and transition metal atom clusters. Weinheim; New York; Basel; Cambridge: VCH Publ., 1992.

134. *Mingos D. M. P.* // Inorganometallic chemistry / Ed. T. P. Fehlner. New York; London: Plenum Press. 1992.

135. *Gonzalez-Moraga G.* Cluster chemistry. Introduction to transition metal and main group element clusters. Berlin: Springer Verlag, 1993.

136. *Clusters of atoms and molecules.* Springer Ser. Chem. Physics / Ed. H. Haberland. Heidelberg: Springer Verlag, 1994. Vol. 52.

137. *Корольков Д. В.* // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 8. С. 595.

138. *Клягина А. П.* // Там же. С. 612.

139. *Maverick A., Gray H. B.* // Pure Appl. Chem. 1980. Vol. 52. N 10. P. 2339.

140. *Bard A. J., Fox M. A.* // Acc. Chem. Res. 1995. Vol. 28. N 3. P. 141.

141. *Nocera D. G.* // Ibid. N 5. P. 209.

142. *Синг Дж. Л.* Классическая динамика / Пер. с англ.; под ред. Л. С. Полака. М.: Физматгиз, 1963.

143. *Макки Дж.* Лекции по математическим основам квантовой механики / Пер. с англ.; под ред. А. А. Кириллова. М.: Мир, 1965.
144. *March N. H.* // *Contemp. Physics.* 1983. Vol. 24. N 4. P. 373.
145. *Силин В. П.* Введение в кинетическую теорию газов. М.: Наука, 1971.
146. *Бенсон С.* Основы химической кинетики / Пер. с англ.; под ред. Н. М. Эмануэля. М.: Мир, 1964. С. 130.
147. *Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф.* Специальные функции (формулы, графики, таблицы) / Пер. с нем.; под ред. Л. И. Седова. М.: Наука, 1968. С. 60.
148. *Смирнов В. И.* Курс высшей математики: В 5 т. М.: ГИТТЛ, 1956. Т. II.
149. *Черчиньяни К.* Теория и приложения уравнения Больцмана / Пер. с англ.; под ред. Р. Г. Баранцева. М.: Мир, 1978. С. 461.
150. Неравновесные явления: Уравнение Больцмана / Под ред. Дж. Л. Либовица, Е. У. Монтролла / Пер. с англ.; под ред. А. В. Бобылева, Д. Н. Зубарева. М.: Мир, 1986. С. 272.
151. *Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике* / Под ред. Л. С. Полака. М.: Наука, 1969. С. 260.
152. *Ziff R. M.* // *Phys. Rev. (A).* 1981. Vol. 23. N 2. P. 916.
153. *Ernst M. H.* // *Physics Report.* 1981. Vol. 78. N 1. P. 2.
154. *Ziff R. M., Stell G., Cummings P. T.* // *Physica (A).* 1982. Vol. 111. P. 288.
155. *Бобылев А. В.* // *Теор. и мат. физика.* 1984. Т. 60. № 2. С. 280.
156. *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей / Пер. с англ.; под ред. Е. В. Ступоченко. М.: ИЛ, 1961. С. 34, 851.
157. *Бугаенко Л. Т., Кузьмин М. Г., Полак Л. С.* Химия высоких энергий. М.: Химия, 1988.
158. *Климонтович Ю. Л.* Кинетическая теория неидеального газа и неидеальной плазмы. М.: Наука, 1975.
159. *Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. С. 146.
160. *Eliason M. A., Hirschfelder J. O.* // *J. Chem. Phys.* 1959. Vol. 30. P. 1426.
161. *Lin S. H., Lau K. H., Eyring H.* // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 55. P. 5657.
162. *Бейтмен Г., Эрдейи А.* Таблицы интегральных преобразований: В 2 т. / Пер. с англ. Н. Я. Виленкина. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 124.
163. *Исследования с молекулярными пучками* / Пер. с англ.; под ред. А. М. Бродского, В. Б. Леонаса. М.: Мир, 1969.
164. *Кулагин Ю. А., Сериков Р. И., Симановский И. В. и др.* Препринт ФИАН им. П. Н. Лебедева, 1999. № 25. 50 с.

165. *Гуров К. П.* Основания кинетической теории. Метод Н. Н. Боголюбова. М.: Наука, 1966.
166. *Гуриков Ю. В.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 11. С. 2420.
167. *Боголюбов Н. Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946.
168. *Айзеншиц Р.* Статистическая теория необратимых процессов / Пер. с англ.; под ред. Ю. А. Суринова. М.: ИЛ, 1963.
169. *Groot С. de, Mazur П.* Неравновесная термодинамика / Пер. с англ.; под ред. Д. Н. Зубарева. М.: Мир, 1964.
170. *Башижиров А. Г., Зубарев Д. Н.* // Теор. и мат. физика. 1969. Т. 1. № 3. С. 407.
171. *Risken Н.* The Fokker—Plank equation. Methods of solution and applications. Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer Verlag, 1984.
172. *Englefield M. J.* // Physica (A). 1990. Vol. 167. P. 877.
173. *Хуанг К.* Статистическая механика / Пер. с англ.; под ред. Ю. А. Церковникова. М.: Мир, 1966. С. 219.
174. *Uehling E. A., Uhlenbeck G. E.* // Phys. Rev. 1933. Vol. 43. N 7. P. 552.
175. *Фудзита С.* Введение в неравновесную квантовую статистическую механику / Пер. с англ.; под ред. Д. Н. Зубарева, Н. М. Плакиды. М.: Мир, 1969.
176. *Andersen H. C., Oppenheim I.* // Ann. Phys. 1968. Vol. 48. P. 1.
177. *Dresden M., Feiock F.* // J. Stat. Phys. 1972. Vol. 4. N 2/3. P. 111.
178. *Политюков В. П.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 6. С. 1357.
179. *Дирак П. А. М.* Принципы квантовой механики / Пер. с англ.; под ред. В. А. Фока. М.: Физматгиз, 1960. С. 63.
180. *Скоробогатов Г. А., Дзевецкий Б. Э.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 6. С. 1332.
181. *Skorobogatov G. A.* // Phys. Lett. (A). 1975. Vol. 53. N 1. P. 72.
182. *Фирсова Н. Е., Скоробогатов Г. А.* // Журн. эксп. и теор. физики. 1978. Т. 75. № 7. С. 17.
183. *Gulian A. M., Zharkov G. F.* Nonequilibrium electrons and phonons in superconductors. New York: Kluwer Acad. / Plenum Publ., 1999. 600 p.
184. *Ахмедиев Н. Н., Анкевич А.* Солитоны / Пер. с англ. Н. В. Островской. М.: Физматгиз, 2003. 304 с.
185. *Гинзбург В. Л.* // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 4. С. 429–454.
186. *Гинзбург В. Л.* // ЖЭТФ. 1951. Т. 21. № 9. С. 979–991.
187. *Ginzburg V. L.* // Japan. J. Appl. Phys. 1987. Vol. 26. Suppl. 26–3. P. 2046; Proc. 18th Int. Conf. On Low Temp.
188. *Зоммерфельд А.* Термодинамика и статистическая физика / Пер. с нем. В. Л. Бонч-Бруевича, В. Б. Сандомирского. М.: ИЛ, 1955. С. 190.
189. *Ахиезер А. И., Берестецкий В. Б.* Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1969.

190. *Einstein A.* // *Z. Physik.* 1917. Bd 18. S. 121.
191. *Гольдбергер М., Ватсон К.* Теория столкновений / Пер. с англ. М. К. Поливанова, А. Т. Филиппова. М.: Мир, 1967. С. 418, 449.
192. *Greaves E. D., Sajo-Bohus L., Groening H.* // *Il Nuovo Cimento (D).* 1987. Vol. 9. N 10. P. 1303.
193. *Kamenov P. S., Petrakiev A.* // *Compt. Rend. l'Acad. Bulgare Sci.* 1993. T. 46. N 9. P. 37.
194. *Kamenov P. S., Petrakiev A., Apostolov A.* // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. (A).* 1994. Vol. 353. P. 615.
195. *Baldwin G. C., Solem J. C., Gol'danskii V. I.* // *Rev. Mod. Phys.* 1981. Vol. 53. N 4 (1). P. 687.
196. *Куттель Ч.* Элементарная статистическая физика / Пер. с англ.; под ред. С. В. Вонсовского. М.: ИЛ, 1960. С. 220.
197. *Скоробогатов Г. А.* // *Вестн. Ленингр. ун-та.* 1987. № 18. С. 43.
198. *Скоробогатов Г. А., Дзевецкий Б. Э.* // *Хим. физика.* 1993. Т. 12. № 4. С. 473.
199. *Вертхейм Г.* Эффект Мессбауэра. Принципы и применения / Пер. с англ.; под ред. В. В. Скляревского. М.: Мир, 1966. С. 172.
200. *Высоцкий В. И., Кузьмин Р. Н.* Гамма-лазеры. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1989.
201. *Skorobogatov G. A., Dzevitskii B. E.* // *Laser Physics.* 1995. Vol. 5. N 2. P. 258.
202. *Skorobogatov G. A., Dzevitskii B. E.* // *Hyperfine Interactions.* 1997. Vol. 107. P. 401.
203. *Skorobogatov G. A.* // *Proc. Int. Conf. LASERS'96. Portland, OR, USA: STS Press, McLean,* 1997. P. 255.
204. *Боголюбов Н. Н. (мл.), Шумовский А. С.* Сверхизлучение. Дубна: ОИЯИ, 1987. 88 с.
205. *Исмаилов Р. А., Казаков А. Я.* // *Журн. эксп. и теор. физики.* 1999. Т. 116. С. 858–869.
206. *Клышко Д. Н.* Физические основы квантовой электроники. М.: Наука, 1986. 294 с.
207. *Андреев А. В., Арутюнян Р. В., Ильинский Ю. А.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. физ., астр.* 1979. Т. 20. № 5. С. 47–53.
208. *Preparata G.* QED coherence in matter. Singapore: World Sci. Publ. Co., 1995. 236 p.
209. *Enz C. P.* // *Helv. Phys. Acta.* 1997. Vol. 70. P. 141–153.
210. *Somu S., Widom A., Srivastava Y. N.* // *arXiv: cond-mat/0007374.* 24 Jul. 2000. 7 p.
211. *Фомин А. И., Вадивасова Т. Е., Сосновцева О. В. и др.* // *Изв. вузов.* 2000. Т. 8. № 4. С. 103–112.
212. *Скоробогатов Г. А., Дзевецкий Б. Э.* // *Вестн. С.-Петербур. ун-та. Сер. 4: Физика, химия.* 2003. Вып. 4. С. 37–45.

213. *Скоробогатов Г. А., Еремич В. В., Дзевецкий Б. Э.* // Изв. РАН. Сер. физич. 2004. Т. 68. № 9. С. 1296-1300.

214. *Скоробогатов Г. А.* // Химия традиционная и парадоксальная / Под ред. Р. В. Богданова. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1985. С. 289.

215. *Скоробогатов Г. А., Дзевецкий Б. Э.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 566.

216. *Скоробогатов Г. А.* // На перекрестках химии / Под ред. Р. В. Богданова. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. С. 148.

217. *Энгельгардт В. А.* // Природа. 1994. № 12. С. 36.

218. *Boyd R. K.* // Chem. Rev. 1977. Vol. 77. N 1. P. 93.

219. *Седунов Ю. С.* // Изв. АН СССР. Сер. Физика атмосферы и океана. 1965. Т. 1. № 7. С. 722.

220. *Овербек Дж.* Наука о коллоидах: В 2 т. Необратимые системы / Под ред. Г. Р. Кройта / Пер. с англ.; под ред. В. П. Мишина. М.: ИЛ, 1955. Т. 1. С. 390.

221. *Pareto V.* Cours d'economie politique. Lausanne-P. 1897. Vol. 2.

222. *Прайс Д.* Наука о науке / Пер. с англ.; под ред. В. Н. Столетова. М.: Прогресс, 1966. С. 281.

223. *Трубников Б. А.* // Природа. 1993. № 11. С. 3.

224. *Коняева А. С., Скоробогатов Г. А.* // Автоматика и телемеханика. 1980. № 11. С. 85.

225. *Naran E. G. P., Vining D. R.* // Geogr. Anal. 1973. Vol. 5. P. 296.

226. *Гинзбург В. Л.* Теоретическая физика и астрофизика. М.: Наука, 1975.

227. *Бережко Е. Г., Елишин В. К., Ксенофонтов Л. Т.* // Журн. эксп. и теор. физики. 1996. Т. 109. № 1. С. 3.

228. *Бялко А. В.* // Природа. 1993. № 11. С. 14.

229. *Богданов Р. В.* // Химия традиционная и парадоксальная / Под ред. Р. В. Богданова. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1985. С. 245.

230. *Розоноэр Л. И.* // Автоматика и телемеханика. 1973. № 5. С. 115.

231. *Смирнов В. И.* // Труды ЦАО. Вып. 92. М. 1969. С. 3.

232. *Смирнов В. И.* // Труды ЦАО. Вып. 47. М. 1963. С. 33.

233. *Смолуховский М.* Броуновское движение. М.: ОНТИ, 1936. С. 332.

234. *Davidson B.* // Proc. Phys. Soc. (A). 1951. Vol. 64. P. 881.

235. *Scott W. T.* // J. Atmosph. Sci. 1967. Vol. 25. N 1. P. 54.

236. *Левин Л. М., Седунов Ю. С.* // Изв. АН СССР. Сер. Физика атмосферы и океана. 1967. Т. 3. № 4. С. 419.

237. *Кулагин Ю. А., Сериков Р. И., Симаковский И. В. и др.* Препринт ФИАН им. П. Н. Лебедева. 1999. № 46. 22 с.

238. *Богданов А. А.* Всеобщая организационная наука. Тектология. СПб.: Изд-во М. И. Семенова, 1913-1917. Т. 1-2.

239. Bertalanffy L. General system theory. Foundations, development, applications. New York: Brasiller, 1969.
240. Месарович М., Такагара Я. Общая теория систем: Математические основы / Пер. с англ.; под ред. С. В. Емельянова. М.: Мир, 1978. С. 312.
241. Принципы самоорганизации / Пер. с англ.; под ред. А. Я. Лернера. М.: Мир, 1966.
242. Акофф Р., Эмери Ф. О целеустремленных системах / Пер. с англ.; под ред. И. А. Ушакова. М.: Сов. радио, 1974.
243. Малиновский А. А. // Природа. 1987. № 7. С. 5.
244. Энгельс Ф. Анти-Дюринг / Пер. с нем.; под ред. В. М. Познера. М.: ОГИЗ, 1948.
245. Перевозников Е. Н., Скворцов Г. Е. // Журн. техн. физики. 1982. Т. 52. № 12. С. 2353.
246. Скворцов Г. Е. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 17. С. 15.
247. Честер Дж. Теория необратимых процессов / Пер. с англ.; под ред. Д. Н. Зубарева. М.: Наука, 1966.
248. Хир К. Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы / Пер. с англ.; под ред. А. Г. Башкирова. М.: Мир, 1976.
249. Зубарев Д. Н. // Статистическая физика и квантовая теория поля / Под ред. Н. Н. Боголюбова. М.: Наука, 1973. С. 81.
250. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977.
251. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / Пер. с англ.; под ред. Ю. А. Чизмадзева. М.: Мир, 1973.
252. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов / Пер. с англ.; под ред. Н. С. Акулова. М.: ИЛ, 1960.
253. Гапонов-Грехов А. В., Рабинович М. И. // Природа. 1981. № 2. С. 54.
254. Чириков Б. В. // Природа. 1982. № 7. С. 15.
255. Lengyel S. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. N3. P. 1617.
256. Бахарева И. Ф. Нелинейная неравновесная термодинамика. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1976.
257. Гардинер У. (мл.), Диксон-Льюис Г., Целнер Р. и др. Химия горения / Пер. с англ., под ред. И. С. Заслонко. М.: Мир, 1988.
258. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978.
259. Ершов А. П., Купершток А. Л. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 3. С. 76.
260. Петров Е. А., Сакович Г. В., Брыляков П. М. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 4. С. 862.

261. Мишин Г. И., Бедин А. П., Ющенкова Н. И. и др. // Журн. техн. физики. 1981. Т. 51. № 11. С. 2315.
262. Ющенкова Н. И. // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. Вып. 21. С. 1283.
263. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия / Пер. с англ.; под ред. Р. Ф. Васильева. М.: Мир, 1968.
264. Правильов А. М. Фотопроцессы в молекулярных газах. М.: Энергоатомиздат, 1992.
265. Окабе Х. Фотохимия малых молекул / Пер. с англ.; под ред. М. Г. Кузьмина. М.: Мир, 1981. С. 56.
266. Ораевский А. Н., Щеглов В. А. // Журн. эксп. и теор. физики. 1970. Т. 59. Вып. 3. С. 845.
267. Ораевский А. Н., Пименов В. П., Щеглов В. А. // Журн. эксп. и теор. физики. 1972. Т. 62. Вып. 1. С. 89.
268. Калининченко М. И., Трофимов В. А. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 6. С. 735.
269. Харцьев В. Е. // Журн. эксп. и теор. физики. 1968. Т. 54. Вып. 3. С. 867.
270. Борович Б. Л., Зуев В. С., Крохин О. Н. // Журн. эксп. и теор. физики. 1973. Т. 64. Вып. 4. С. 1184.
271. Скоробогатов Г. А. // Письма в ЖТФ. 1975. Т. 1. Вып. 10. С. 452.
272. Летохов В. С. Нелинейные селективные процессы в атомах и молекулах. М.: Наука, 1983.
273. Galasso V. // Chem. Phys. 1992. Vol. 161. P. 189.
274. Грунвальд Э., Дивер Д., Кин Ф. Мощная инфракрасная лазерохимия / Пер. с англ.; под ред. А. А. Соловьянинова. М.: Мир, 1981. С. 114.
275. Акулин В. М., Алимпиев С. С., Карлов Н. В. и др. // Журн. эксп. и теор. физики. 1977. Т. 72. Вып. 1. С. 88.
276. Stine J. R., Nold D. W. // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. N 19. P. 3733.
277. Takeuchi K., Inoue I., Nakane R. e.a. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76. N 1. P. 398.
278. Angelie C., Capitini R., Girard P. // Laser Chem. 1987. Vol. 7. N 5/6. P. 305.
279. Ma P., Sugita K., Arai S. // Chem. Phys. Lett. 1987. Vol. 137. N 6. P. 590.
280. Laser Report / Ed. by E. Bender. 1982. Vol. 18. N 8. P. 1.
281. Бащенко С. Н., Захаренко О. А., Мельченко С. В. и др. // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 67. № 1. С. 194.
282. Агеев В. П., Горбунов А. А., Конов В. И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 4. С. 732.
283. Вейко В. П., Либенсон М. Н. Лазерная обработка. Л.: Лениздат, 1973.

284. *Афанасьев Ю. В., Басов Н. Г. и др.* // Журн. эксп. и теор. физики. 1979. Т. 77. №6. С. 2539.
285. *Borrell P., Cobos C. J., Croce de Cobos A. E. e.a.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985. Bd 89. S. 337.
286. *Slage I. R., Gutman D., Davies J. W. e. a.* // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92. N 9. P. 2455.
287. *Багдасарьян Х. С.* // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 3. С. 719.
288. *Первухин О. К.* // Вестн. Ленингр. ун-та. 1990. № 11. С. 58.
289. *Первухин О. К.* // Там же. С. 44.
290. *Первухин О. К.* // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. 4. 1992. № 18. С. 48.
291. *Karal R.* // J. Phys. Chem. 1978. Vol. 68. N 4. P. 1903.
292. *Karal R., Shin K. J.* // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70. N 12. P. 5623.
293. *Баруча-Рид А. Т.* Элементы теории марковских процессов и их приложения / Пер. с англ.; под ред. А. Н. Ширяева. М.: Наука, 1969.
294. *McQuarrie D. A.* // J. Appl. Probl. 1967. Vol. 4. P. 413.
295. *Van Kampen N. G.* // Adv. Chem. Phys. / Ed. by I. Prigogine, S. A. Rice. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley & Sons, 1976. Vol. 34. P. 245.
296. *Гардинер К. В.* Стохастические методы в естественных науках / Пер. с англ.; под ред. Р. Л. Стратоновича. М.: Мир, 1986.
297. *Nakanishi T.* // J. Phys. Soc. Japan. 1972. Vol. 32. N 5. P. 1313.
298. *Сеге Г.* Ортогональные многочлены / Пер. с англ.; под ред. Я. Л. Геронимуса. М.: Физматгиз, 1962.
299. *Градиштейн И. С., Рыжик И. М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Физматгиз, 1962.
300. *Гнеденко Б. В.* Курс теории вероятностей. М.: Физматгиз, 1961.
301. *Кац М.* Вероятность и смежные вопросы в физике / Пер. с англ. Р. А. Минлоса. М.: Мир, 1965.
302. *Матвеев Н. М.* Методы интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1955.
303. *Камке Э.* Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям / Пер. с нем. С. В. Фомина. М.: Физматгиз, 1961.
304. *Gardiner C. W., Chaturvedi S.* The poisson representation: A new technique for chemical master equations. Univ. Waikato. Hamilton, New Zealand, 1976.
305. *Lavenda B. H., Figueiredo W.* // Int. J. Theor. Physics. 1989. Vol. 28. N 4. P. 391.
306. *Lavenda B. H.* // Ibid. N 6. P. 619.
307. *Lavenda B. H., Figueiredo W.* // Z. Naturforsch. 1989. Bd 44a. S. 273.
308. *Brau C. A.* // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47. N 3. P. 1153.
309. *Gibbs J. H.* // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 57. N 10. P. 4473.

310. *Seshadri V., West B. J., Lindenberg K.* // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. N2. P. 1145.
311. *West B. J., Lindenberg K., Seshadri V.* // Ibid. P. 1151.
312. *Redner S., Kang K.* // Phys. Rev (A). 1984. Vol. 30. N6. P. 3362.
313. *Жуков Е. А., Заслонко И. С., Мукосеев Ю. К.* // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 1. С. 87.
314. *Berlin Yu. A., Cordier P., Delaire J. A.* // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 73. N9. P. 4619.
315. *Fain B.* // J. Stat. Phys. 1981. Vol. 25. N3. P. 475.
316. *Edelstein A. L., Agmon N.* // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 99. N7. P. 5396.
317. *Blomberg C.* // J. Stat. Phys. 1981. Vol. 25. N1. P. 73.
318. *Эйрлинг Г., Лин С. Г., Лин С. М.* Основы химической кинетики / Пер. с англ.; под ред. А. М. Бродского. М.: Мир, 1983.
319. *Oref I.* // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 93. N9. P. 3465.
320. *Oref I., Tardy D. C.* // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 91. N1. P. 205.
321. *Гайдученя Л. В., Заслонко И. С., Мукосеев Ю. К. и др.* // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 4. С. 443.
322. *Wegscheider R.* // Z. Phys. Chem. 1902. Bd 39. S. 257.
323. *Hirniak J.* // Z. Phys. Chem. 1911. Bd 75. S. 675.
324. *Rakowski A.* // Z. Phys. Chem. 1906. Bd 57. S. 321.
325. *Skrabal A.* // Sitzungber. Akad. Wiss. Wien. Abt. II b. 1935. Bd 143. S. 619.
326. *Skrabal A.* Homogenkinetik. Dresden; Leipzig: Th. Steinkopf, 1941.
327. *Заградник Р.* // Успехи химии. 1961. Т. 30. Вып. 10. С. 1272; Chem. listy. 1959. Vol. 53. P. 56.
328. *Abel E.* // Monatsh. 1951. Bd 82. S. 377.
329. *Abel A., Halla F.* // Ibid. S. 637.
330. *Lotka A. J.* // Z. Phys. Chem. 1910. Bd 72. S. 508.
331. *Lotka A. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1920. Vol. 42. P. 1595.
332. *Volterra V.* Theorie mathematique de la lutte pour la vie. Paris: Gauthier-Villars Ed., 1931.
333. *Вольтерра В.* Математическая теория борьбы за существование / Пер. с франц.; под ред. Ю. М. Свирижева. М.: Наука, 1976.
334. *Винер Н.* Кибернетика или управление и связь в животном и машине / Пер. с англ.; под ред. Г. Н. Поварова. М.: Сов. радио, 1968.
335. *БСЭ.* 2-е изд. М.: ГНИ БСЭ. 1951. Т. 9. С. 61.
336. *Белоусов В. П.* // Сб. рефератов по радиационной медицине за 1958 г., М.: Медгиз, 1959. С. 145.
337. *Энгельс Ф.* Людвиг Фейербах и конец классической немецкой философии. М.: Политиздат, 1952. С. 5.
338. *Ленин В. И.* Материализм и эмпириокритицизм. М.: Политиздат, 1953. С. 93.

339. БСЭ. 3-е изд. М.: Сов. Энциклопедия. 1975. Т. 20. С. 364.
340. Жаботинский А. М. Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974.
341. Prigogine I. Introduction to thermodynamics of irreversible processes. New York: Interscience, 1961.
342. Glansdorf P., Prigogine I. Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations. New York: Wiley-Interscience, 1971.
343. Nicolis G., Portnov J. // Chem. Rev. 1973. Vol. 73. N 4. P. 365.
344. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
345. Liesegang R. E. // Naturwis. Wochenschr. 1896. Bd 11. S. 353; Photog. Archiv. 1896. Bd 21. S. 221.
346. Liesegang R. E. Geologische Diffusionen. Dresden; Leipzig: Th. Steinkopf, 1913.
347. Knopf A. // U.S. Geol. Surv. Bull. 1908. N 358.
348. Stern K. H. Bibliography of liesegang rings: 2-nd ed. U.S. GPO, Washington D.C.: U.S. Dept. of Commerce Misc. Publ., 1967. Vol. 292.
349. Ostwald W. Lehrbuch der Allgemeinen Chemie. Leipzig: Engleman, 1897. S. 778.
350. Шемякин Ф. М., Михалев П. Ф. Физико-химические периодические процессы. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1938.
351. Prager S. // J. Chem. Phys. 1956. Vol. 25. P. 279.
352. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Салганик Р. Л. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 140. № 6. С. 1281.
353. De Cogan D., Henini M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1987. Vol. 83. P. 837.
354. Keller J. B., Rubinow S. I. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 74. P. 5000.
355. Chandrasekhar S. Hydrodynamic and hydromagnetic stability. Oxford: Clarendon, 1961.
356. Benard H. // Rev. Gen. Sci. Pure Appl. 1900. Vol. 11. P. 1211, 1309.
357. Кузьменко Г. И. Применение теории простых марковских процессов в физической химии: Автореф. дис... д-ра хим. наук. М.: Моск. гос. ун-т, 1982.
358. Кузьменко Г. И. // Изв. вузов. Сер. Физика. 1969. № 5. С. 56.
359. Christiansen J. A., Wulff I. // Z. Physik. Chem. 1934. Bd 26. S. 187-194.
360. Schaafs W. // Kolloid Z., 1958. Bd 161. S. 115.
361. Schaafs W. // Kolloid Z., 1964. Bd 199. S. 145.
362. Venzl G., Ross J. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 77. P. 1302.
363. Витт А. А., Шемякин Ф. М. // Журн. общей химии. 1935. Т. 5. С. 814.
364. Smith D. A. // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. P. 3102.
365. Brechet Y., Kirkaldy J. S. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. P. 1499.

366. *Chopard B., Luthi P., Droz M.* // J. Stat. Phys. 1994. Vol. 76. P. 661.
367. *Munro W. P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1935. Vol. 57. P. 1053.
368. *Newitt D. M., Thornes L. S.* // J. Chem. Soc. 1937. P. 1656.
369. *Семенов Н. Н.* Цепные реакции. М.; Л.: ОНТИ, Госхимиздат, 1934.
370. *Day R. A., Pease R. N.* // J. Amer. Chem. Soc. 1940. Vol. 62. P. 2234.
371. *Badwell J., Hinshelwood C.N.* // Proc. Roy. Soc. 1951 Vol. A 205. P. 375.
372. *Франк-Каменецкий Д. А.* // Докл. АН СССР. 1939. Т. 25. С. 672.
373. *Франк-Каменецкий Д. А., Сальников И. Е.* // Журн. физ. химии. 1943. Т. 17. С. 79.
374. *Франк-Каменецкий Д. А.* // Труды Всесоюз. симп. по колеб. процессам в биологич. и химич. системах (Пушино-на-Оке, 1966 г.). М.: Наука, 1967. С. 171.
375. *Гриффитс Дж.* // Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда, М. Бургера / Пер. с англ.; под ред. А. М. Жаботинского. М.: Мир, 1988. Гл. 15. С. 569.
376. *Семенов Н. Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
377. *Нейман М. Б.* // Успехи химии. 1938. Т. 7. С. 341.
378. *Вольтер Б. В., Сальников И. Е., Скрябин Б. Н.* // Труды Всесоюз. симп. по колеб. процессам в биологич. и химич. системах (Пушино-на-Оке, 1966 г.). М.: Наука, 1967. С. 207.
379. *Белоусов Б. П.* // Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда, М. Бургера / Пер. с англ.; под ред. А. М. Жаботинского. М.: Мир, 1988. С. 648.
380. *Bray W. C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1921. Vol. 43. P. 1262.
381. *Bray W. C., Caulkins A. L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1931. Vol. 53. P. 44.
382. *Bray W. C., Liebafsky H. F.* // Ibid. P. 38.
383. *Liebafsky H. F.* // Ibid. P. 896, 2074.
384. *Liebafsky H. F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1932. Vol. 54. P. 3499, 3504.
385. *Rice F. O., Reif O. M.* // J. Phys. Chem. 1927. Vol. 31. P. 1352.
386. *Peard M. G., Cullis C. F.* // Trans. Faraday Soc. 1951. Vol. 47. P. 616.
387. *Бургер М., Буйдошо Э.* // Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда, М. Бургера / Пер. с англ.; под ред. А. М. Жаботинского. М.: Мир, 1988. Гл. 16. С. 608.
388. *Трой В.* // Там же. Гл. 4. С. 167.
389. *Field R. J., Noyes R. M.* // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 60. P. 1877.
390. *Hasting S. P., Murray J. D.* // SIAM J. Appl. Math. 1975. Vol. 28. P. 678.
391. *Корзухин М. Д., Жаботинский А. М.* // Молекулярная биофизика. М.: Наука, 1965. С. 52.

392. Скоробогатов Г. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. С. 403.
393. Edelson D. // Int. J. Chem. Kinetics. 1981. Vol. 13. P. 1175.
394. Фарроу С. // Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда, М. Бургера / Пер. с англ.; под ред. А. М. Жаботинского. М.: Мир, 1988. Гл. 5. С. 193.
395. Noyes R. M., Field R. J. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1974. Vol. 25. P. 95.
396. Minorsky N. Nonlinear oscillations. Princeton; New York: Van Nostrand, 1962.
397. Lefever R., Nicolis G. // J. Theor. Biol. 1971. Vol. 30. P. 267.
398. Tyson J. J. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58. P. 3919.
399. Жаботинский А. М., Заикин А. Н., Корзунин М. Д. и др. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. С. 584.
400. Field R. J., Koros E., Noyes R. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. P. 8649.
401. Muranyi S., Forsterling H.-D. // Z. Naturforsch. 1989. Bd 45a. S. 135.
402. Ibson P., Scott S. K. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. Vol. 82 (2). P. 223.
403. Антипин В. А., Паршин Г. С., Казаков В. П. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 23.
404. Luo Y., Epstein I. R. // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 85. P. 5733.
405. Citri O., Epstein I. R. // J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91. P. 6034.
406. Ouyang Q., Kepper P. de // Ibid. P. 6040.
407. Druliner J. D., Greller L. D., Wasserman E. // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95. P. 1519.
408. Beck M. T., Nagy I. P., Szekely G. // Int. J. Chem. Kinetics. 1991. Vol. 23. P. 881.
409. Nagypal I., Epstein I. R. // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. P. 6285.
410. Varga M., Koros E. // Ibid. P. 4373.
411. Coffman K. G., McCormick W. D., Noszticzius Z. e. a. // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 86. P. 119.
412. Noszticzius Z., McCormick W. D., Swinney H. L. // J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91. P. 5129.
413. Коваленко А. С., Тихонова Л. П., Яцимирский К. Б. // Теор. и эксп. химия. 1988. Т. 24. С. 661.
414. Стрижак П. Е., Иващенко Т. С., Яцимирский К. Б. // Докл. АН СССР. 1992. Т. 322. С. 107.
415. Gray P. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. Bd 84. S. 309.
416. Rychla J., Delfosse L., Baillet C. e. a. // Chem. Papers. Slovak Acad. Sci. 1986. Vol. 40. P. 427-433.
417. Borderie B., Lafabre D., Micheau J. C. e. a. // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96. P. 2953.

418. *Скоробогатов Г. А., Комаров В. С.* // Журн. техн. физики. 1977. Т. 47. С. 429.
419. *Быков В. И., Скоробогатов Г. А.* // Теор. и эксп. химия. 1990. Т. 26. С. 157.
420. *Duysens L. N. M., Arnesz J.* // Biochim. Biophys. Acta. 1957. Vol. 24. P. 19.
421. *Ghosh A., Chance B.* // Biochem. and Biophys. Res. Comms. 1964. Vol. 16. P. 174.
422. *Chance B., Hess B., Betz A.* // Ibid. P. 182.
423. *Frenkel R.* // Biochem. and Biophys. Res. Comms. 1965. Vol. 21. P. 497.
424. *Higgins J.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1964. Vol. 51. P. 989.
425. *Сельков Е. Е.* // Труды Всесоюз. симп. по колеб. процессам в биологич. и химич. системах (Пушино-на-Оке, 1966 г.). М.: Наука, 1967. С. 7; 81; 93.
426. *Белюстина Л. Н., Кожина Г. А.* // Там же. С. 67.
427. *Уолтер Ч.* Кинетика ферментативных реакций / Пер. с англ.; под ред. В. А. Яковлева. М.: Мир, 1969.
428. *Lebender D., Schneider F. W.* // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 7533.
429. *Азладзе К. И., Давыдов В. А., Михайлов А. С.* // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. С. 601.
430. *Krug H.-J., Brandtstädter H., Pohlmann L.* // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 10237.
431. *Huh D.-S., Kim Y.-J. e. a.* // PCCP, 2003. Vol. 5. P. 3188.
432. *Koldunov V. V., Koponov D. S., Voeikov V. L.* // Biophotonics and Coherent Systems: Proc. 2nd Alexander Gurwitsch Conference / Ed. by L. Belousov e. a. Moscow Univ. Press. 2000. P. 231.
433. *Koper M. T. M., Schuijff A.* // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 8135.
434. *Schell M., Ross J.* // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 85. P. 6489.
435. *Zaikin A. N., Zhabotinsky A. M.* // Nature. 1970. Vol. 225. P. 535.
436. *Коваленко А. С., Яцимирский К. Б., Тихонова Л. П. и др.* // Теор. и экспер. химия. 1985. Т. 21. С. 669.
437. *Афонин М. А., Комаров Е. В.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. С. 388.
438. *Plesser T., Muller S. C., Hess B.* // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 7501.
439. *Perez-Munuzuri V., Aliev R., Vasiev B. e. a.* // Nature. 1991. Vol. 353. P. 740.
440. *Nagy-Ungvaray Z., Tyson J.J., Muller S.C. e. a.* // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 8677.
441. *Krug H. J., Brandtstadter H., Pohlmann L.* // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 10327.

442. *Zykov V. S., Engel H.* // Phys. Rev. (E). 2002. Vol. 66. P. 016206–1.
443. *Zykov V. S., Bordiougov G. e. a.* // Phys. Rev. (E). 2003. Vol. 68. P. 016214–1.
444. *Zykov V. S., Bordiougov G. e. a.* // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92. P. 018304–1.
445. *Заславский Г. М., Сагдеев Р. З.* Введение в нелинейную физику: от маятника до турбулентности и хаоса. М.: Наука, 1988.
446. *Donder T. de.* L'affinite / Revised Edition by P. Van Rysselberghe. Paris: Gauthier-Villars, 1936.
447. *Prigogine I.* From being to becoming: Time and complexity in the physical sciences. San Francisco: W. H. Freeman and Co., 1980. P. 95.
448. *Кузовков В. Н.* // Теор. и эксп. химия. 1988. Т. 24. С. 1.
449. *Baier G., Sahle S.* // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100. P. 8907.
450. *Thom R.* Structural stability and morphogenesis, reading. Massachusetts: Benjamin, 1975.
451. *Noyes R. M.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. Bd 84. S. 295.
452. *Argoul F., Arneodo A., Roux J.C.* // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 86. P. 3325.
453. *Ruoff P.* // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96. P. 9104.
454. *Argoul F., Arneodo A., Richetti P.* // Phys. Lett. (A). 1987. P. 269.
455. *Pojman J. A., Leard D. C., West W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. P. 8298.
456. *Misra G. P., Washington R. P., Pojman J. A.* // J. Phys. Chem. 1998. Vol. 102. P. 612.
457. *Lindberg D., Turner J. S., Barkley D.* // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. P. 3238.
458. *Richetti R., Roux J. C., Argoul F. e. a.* // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 86. P. 3339.
459. *Barkley D., Ringland J., Turner J. S.* // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87. P. 3812.
460. *Erneux T., Laplante J. P.* // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. P. 6129.
461. *Laplante J. P., Erneux T., Georgiou M.* // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 94. P. 371.
462. *Coveney P. V., Chaudry A. N.* // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97. P. 7448.
463. *Mertens F., Imbihl R., Mikhailov A.* // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 99. P. 8668.
464. *Chaudry A. N., Coveney P. V., Billingham J.* // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100. P. 1921.
465. *Mertens F., Imbihl R., Mikhailov A.* // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 101. P. 9903.
466. *Синай А. Г.* // Природа. 1981. №3. С. 72.
467. *Пригожин И. Р.* // Природа. 1993. №12. С. 13.

468. *Lorenz E.N.* // J. Atmosph. Sci. 1963. Vol. 20. P. 130.

469. *Скоробогатов Г. А., Каменский А. В.* // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4. 2005. Вып. 1. С. 124.

470. *Lebedeva M. I., Vlachos D. G., Tsapatsis M.* // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92. P. 088301.

471. *Lebedeva M. I., Vlachos D. G., Tsapatsis M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. Vol. 43. P. 3073.

472. *Whitten K. W., Gaily K. D., Davis R. E.* General chemistry with qualitative analysis. 4th Ed. Ontario: Sounders College Publ., 1992. 1233 p.

473. *Adamson A. W.* A textbook of physical chemistry. New York; San Francisco; London: Acad. Press, 1979. 977 p.

474. *Куреев В. А.* Курс физической химии. М.; Л.: ГХИ, 1951. 704 с.

475. *Бродский А. И.* Современная теория электролитов. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 256 с.

476. *Schlögl F.* // Z. Physik. 1972. Bd 253. S. 147–161.

477. *Мирзоев Ф. Х., Шелепин Л. А.* Препринт ФИАН им. П. Н. Лебедева. 2001. № 33. 52 с.

478. *Скоробогатов Г. А.* // Вестн. Ленингр. ун-та. 1975. № 4. С. 72.

479. *Logan J., Kac M.* // Phys. Rev. (A). 1976. Vol. 13. N 1. P. 458.

480. *Seeberg O.* // J. Stat. Phys. 1972. Vol. 4. N 2/3. P. 83.

481. *Nicolis G., Prigogine I.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1971. Vol. 68. N 9. P. 2102.

482. *Kuramoto Y.* // Progr. Theor. Phys. 1973. Vol. 49. N 5. P. 1782.

483. *Леонтович М. А.* // Журн. эксп. и теор. физики. 1935. Т. 5. Вып. 3–4. С. 211.

484. БСЭ. 3-е изд. М.: Сов. Энциклопедия. 1972. Т. 8. С. 23.

485. *Мишнев О. Г.* // Изв. вузов. Сер. Физика. 1977. № 6. С. 139.

486. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Физматгиз, 1945.

487. *Мишнев О. Г.* // Изв. вузов. Сер. Физика. 1976. № 1. С. 138.

488. *Галжин В. А.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 5. С. 1087.

489. *Портнов Л. П., Филиппов А. И., Горбунов Г. Г. и др.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 3. С. 656.

490. *Колмогоров А. И., Леонтович М. А.* // Phys. Z. Sowjetunion. 1933. Bd 4. S. 1.

491. *Русанов А. И., Кунь Ф. М.* // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. № 2. С. 386.

492. *Кунь Ф. М., Русанов А. И.* // Phys. Lett. (A). 1969. Vol. 29. N 6. P. 337.

493. *Кунь Ф. М., Русанов А. И.* // Теор. мат. физика. 1970. Т. 2. № 2. С. 265.

494. *Глестон С.* Теоретическая химия / Пер. с англ.; под ред. Б. Б. Кудрявцева. М.: ИЛ, 1950. 632 с.

495. *Исихара А.* Статистическая физика / Пер. с англ.; под ред. Д. Н. Зубарева, А. Г. Башкирова. М.: Мир, 1973. 427 с.
496. *Годнев И. Н.* Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: ГИТТЛ, 1956. 420 с.
497. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике для научных работников и инженеров / Пер. с англ.; под ред. И. Г. Арамановича. М.: Наука, 1968. 720 с.
498. *Соколов А. А., Лоскутов Ю. М., Тернов И. М.* Квантовая механика. М.: Просвещение, 1965. 639 с.
499. *Храмов Ю. А.* Физики: Биографический справочник: 2-е изд. М.: Наука, 1983. 400 с.
500. *Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. М.: Наука, 1979. Т. 2. Кн. 2. 344 с.
501. *Тахистов В. В., Пашина Т. А., Исмагилов Н. Г. и др.* // Журн. орг. химии. 1995. Т. 31. Вып. 12. С. 1786–1792.
502. *Ponomarev D., Takhistov V.* // J. Mol. Structure. 1997. Vol. 435. N 2. P. 259–274.
503. *Скоробогатов Г. А., Дымов Б. П., Чуйков-Пу Е. П.* // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. Вып. 2. С. 238–248.
504. *Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. e. a.* Gaussian 94, Revision E. 2. Pittsburgh PA: Gaussian Inc. 1995.
505. *Csaszar A. G., Allen W. D.* // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104. N 7. P. 2746–2748.
506. *Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F. e. a.* // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. N 10. P. 11623–11629.
507. *Pople J. A., Schlegel H. B., Krishnan R. e. a.* // Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp. 1981. N 15. P. 269–278.
508. *Johnson B. G., Gill P. M. W., Pople J. A.* // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 98. N 7. P. 5612.
509. *Scott A. P., Radom L.* // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. N 41. P. 16502–16513.
510. *Curtiss L. A., Raghavahari K., Trucks G. W. e. a.* // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 94. N 12. P. 7221.
511. *Mayer P. M., Parkinson C. J., Smith D. M. e. a.* // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108. N 2. P. 604–615.
512. *Luke B. T., Loew G. H., McLean A. D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1987. Vol. 109. N 5. P. 1307–1317.
513. *Woznick B. J.* // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 40. N 10. P. 2860–2864.
514. *Ellinger Y., Rassat A., Subra R. e. a.* // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 62. N 1. P. 1–9.
515. *Chen Y., Rauk A., Tschuikow-Roux E.* // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95. N 24. P. 9900–9908.

516. *Paddison S. J., Tschuikow-Roux E.* // J. Phys. Chem. 1998. Vol. 102. N 30. P. 6191–6199.
517. *Martell J. M., Boyd R. J., Shi Z.* // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. N 28. P. 7208–7215.
518. *Jacox M. E.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. Vol. 13. N 4. P. 945–1068.
519. *Chen V., Rauk A., Tschuikow-Roux E.* // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 93. N 2. P. 1187–1195.
520. *Hase W. L., Schlegel H. B., Balbyshev V. e. a.* // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. N 13. P. 5354–5361.
521. *Скоробогатов Г. А., Дымов Б. П., Погосян Ю. И. и др.* // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. Вып. 1. С. 79–89.
522. *JANAF thermochemical tables. Second edition / Project Directors: D. R. Stull, H. Prophet. NSRDS-NBS 37. Washington, 1971.*
523. *Hudgens J. W., Johnson R. D., Timonen R. S. e. a.* // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95. N 11. P. 4400–4405.
524. *Pedley J. B., Naylor R. D., Kirby S. P.* // Thermochemical Data of Organic Compounds. 2nd ed. New York; London: Chapman and Hall, 1986. 792 p.
525. *Carson A. S., Laye, P. G., Pedley J. B. e. a.* // J. Chem. Thermodyn. 1994. Vol. 26. N 10. P. 1103–1109.
526. *Berkowitz J., Ellison G. B., Gutman D.* // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. N 11. P. 2744–2765.
527. *Curtiss L. A., Raghavachan K., Redfern P. C. e. a.* // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106. N 3. P. 1063–1079.
528. *Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. М.: Наука, 1978. Т. 1. Кн. 2. 495 с.
529. *Ellermann T.* // Chem. Phys. Lett. 1992. Vol. 189. N 2. P. 175–181.
530. *Lim K. P., Michael J. V.* // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 5. P. 3919–3928.
531. *Kutaran S. S., Su M.-C., Lim K. P. e. a.* // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. N 18. P. 7541–7549.
532. *Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Наука, 1974. 353 с.
533. *Смирнова Н. А.* Методы статистической термодинамики в физической химии: 2-е изд. М.: Высшая школа, 1982. 458 с.
534. *Мейсон Э., Сперлинг Т.* Вириальное уравнение состояния / Пер. с англ.; под ред. В. В. Сычева. М.: Мир, 1972. 280 с.
535. *Смирнова Н. А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 335 с.
536. *Mayer J. E.* // J. Chem. Phys. 1937. Vol. 5. N 1. P. 67–73.

537. *Mayer J. E., Harrison S. F.* // J. Chem. Phys. 1938. Vol. 6. N. 2. P. 87–100.
538. *Harrison S. F., Mayer J. E.* // Ibid. P. 101–104.
539. *Frenkel J.* // J. Chem. Phys. 1939. Vol. 7. N. 7. P. 538–547.
540. *Fuchs K.* // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1941. Vol. 179. N. 977. P. 194–201.
541. *Montroll E. W., Mayer J. E.* // J. Chem. Phys. 1941. Vol. 9. N. 8. P. 626–637.
542. *Русапов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
543. *Parrish D. D., Herm R. R.* // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51. N. 12. P. 5467–5481.
544. *Birely J. H., Entemann E. A., Herm R. R. e. a.* // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51. N. 12. P. 5461–5466.
545. *Леонас В. Б., Русин Л. Ю.* // Журн. Всесоюз. хим. об-ва. 1973. Т. 18. С. 98–106.
546. *Kinsey J. L., Kwei G. H., Herschbach D. R.* // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64. N. 5. P. 1914–1924.
547. *Litvak H. E., Gonzalez Urena A., Bernstein R. B.* // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 61. N. 10. P. 4091–4105.
548. *Gonzalez Urena A., Bernstein R. B., Phillips G. R.* // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 62. N. 5. P. 1818–1823.
549. *Tien H. L., Ryali S. B., Gale P. J. e. a.* // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 93. N. 3. P. 213–216.
550. *Polymeropoulos E. E., Brickmann J.* // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 92. N. 1. P. 59–63.
551. *Kappes M. M., Kunz R. W., Schumacher E.* // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 91. N. 6. P. 413–418.
552. *Fan Y. B., Donaldson D. J.* // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96. N. 1. P. 19–21.
553. *Kim K. S., Mhin B. J., Choi U. -S. e. a.* // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97. N. 9. P. 6649–6662.
554. *Kim J., Kim K. S.* // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. N. 14. P. 5886–5895.
555. *Lee H. N., Suh S. B., Lee J. Y. e. a.* // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 112. N. 22. P. 9759–9772.
556. *Yantheas S. S., Burnham C. J., Harrison R. J.* // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 116. N. 4. P. 1493–1499.
557. *Краснов К. С., Филиппенко Н. В., Бобкова В. А. и др.* Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник / Под ред. К. С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
558. *Lee S. A., Anderson A.* // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 262. P. 337–342.

559. *Калмыков Г. И.* // Теор. и мат. физика. 2002. Т. 130. № 3. С. 508–528.
560. *Floris F. M., Martinez J. M., Tomasi J.* // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 116. N. 13. P. 5448–5459.
561. *Берман Л. Д.* Химическая энциклопедия: В 5 т. / Ред. И. Л. Кнунянц и др. М.: Сов. Энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 274–276.
562. *Коган В. Б.* // Там же. С. 84–87.
563. *Анисимов С. И., Жаховский В. В.* // Письма ЖЭТФ. 1993. Т. 57. С. 91.
564. *Алексеев И. Е., Бондаревский С. И., Еремин В. В. и др.* // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 1995. Вып. 4. С. 63–65.
565. *Алексеев И. Е., Бондаревский С. И., Еремин В. В.* // Радиохимия. 1998. Т. 40. № 5. С. 440–443.
566. *Нефедов В. Д., Текстер Е. Н., Торопова М. А.* Радиохимия. М.: Высшая школа, 1987. 272 с.
567. *Скоробогатов Г. А.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. № 5. С. 1132–1136.
568. *Андреев А. Ф., Лифшиц И. М.* // Журн. эксп. и теор. физики. 1969. Т. 56. С. 2056–2060.
569. *Гейликман Б. Т.* Исследования по физике низких температур М.: Атомиздат, 1979. 213 с.
570. *Русанов А. И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 280 с.
571. *Rusanov A. I.* // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. N 22. P. 10157–10163.
572. *Русанов А. И.* // Докл. РАН. 2003. Т. 390. № 1. С. 62–65.
573. *Planck M.* // Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. 1908. N 32. P. 633–647.
574. *Браун Р.* Фазовые переходы. М.: Мир, 1967. 288 с.
575. *Trusler J. P. M.* // Equation of state for fluids and fluid mixtures. P. 1 / Ed. by J. V. Sengers e. a. Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 35.
576. *Hill T. L.* Statistical mechanics. New York: McGraw Hill, 1956.
577. *Rusanov A. I.* // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 121. N 4. P. 1873–1877.
578. *Shaha M. N., Basu S. N.* // Philos. Mag. 1918. Vol. 36. P. 199.
579. *Carnahan N. F., Starling K. E.* // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51. N 2. P. 635–636.
580. *Порай-Кошиц М. А.* Основы структурного анализа химических соединений. М.: Высшая школа, 1989. 192 с.
581. *Современная кристаллография* / Б. К. Вайнштейн, В. М. Фридкин, В. Л. Инденбом. М.: Наука, 1979. Т. 2. 359 с.
582. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия: В 3 т. М.: Мир, 1988.
583. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов М.: Мир, 1977. 471 с.

584. *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.

585. *Pauling L.* The nature of the chemical bond. New York: Cornell Univ. Press, 1960. 644 p.

586. *Порай-Кошиц М. А., Кукина Г. А., Шевченко Ю. Н.* // Проблемы кристаллохимии. 1991. М.: Наука, 1991. С. 6.

587. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.

588. *Конвей Дж., Слоэн Н.* Упаковки шаров, решетки и группы: В 2 т. М.: Мир, 1990.

589. *Асланов Л. А.* Структуры веществ. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1989. 161 с.

590. *Серезжкин В. Н., Блатов В. А., Шевченко А. П.* // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 3. С. 163.

591. *Blatov V. A., Shevchenko A. P., Serezhkin V. N.* // Acta Crystallogr. 1995. Vol. A51. N 6. P. 909.

592. *Блатов В. А., Серезжкин В. Н.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 2. С. 302.

593. *Blatov V. A., Serezhkin V. N.* // Russian J. Inorg. Chem. 2000. Vol. 45. Suppl. 2. p. S105.

594. *Блатов В. А., Шевченко А. П., Серезжкин В. Н.* // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 7. С. 483.

595. *Серезжкин В. Н., Буслаев Ю. А.* // Журн. неорг. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1178.

596. *Серезжкин В. Н., Михайлов Ю. Н., Буслаев Ю. А.* // Журн. неорг. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.

597. *Slater J. C.* // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 41. N 10. P. 3199.

598. *Waber J. T., Cromer D. T.* // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 42. P. 4116.

599. *Сайто К., Хаякава С., Такеи Ф. и др.* Химия и периодическая таблица. М.: Мир, 1982. С. 133.

600. *Peresypkina E. V., Blatov V. A.* // Acta Crystallogr. 2000. Vol. 56B. N 3. P. 501.

601. *Гиллести Р., Харгиттаи И.* Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир, 1992. 296 с.

602. Комплексные соединения урана / Под ред. И. И. Черняева. М.: Наука, 1964. 502 с.

603. *Щелоков Р. Н.* Химия платиновых и тяжелых металлов. М.: Наука, 1975. 110 с.

604. *Маррел Д., Кеттл С., Теддер Д.* Химическая связь. М.: Мир, 1980. 382 с.

605. *Серезжкина Л. Б., Серезжкин В. Н.* // Журн. неорг. химии. 1996. Т. 41. № 3. С. 427.

606. *Серезжкина Л. Б., Серезжкин В. Н.* // Там же. С. 438.

607. *Серезжина Л. Б., Серезжин В. Н.* // Радиохимия. 1996. Т. 38. № 2. С. 117.
608. *Серезжина Л. Б., Серезжин В. Н.* // Коорд. химия. 1996. Т. 22. № 5. С. 362.
609. *Серезжин В. Н., Серезжина Л. Б., Пушкин Д. В. и др.* // Докл. РАН. 2001. Т. 379. № 4. С. 497.
610. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск.: Наука, 1998. 334 с.
611. *Гарновский А. Д., Васильченко И. С., Гарновский Д. А.* Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Ростов-на-Дону: ЛаПО, 2000. 355 с.
612. *Хофман Р.* Строение твердых тел и поверхностей. Взгляд химика-теоретика. М.: Мир, 1990. 216 с.
613. *Shustorovich E.* // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87. P. 14.
614. *Shustorovich E.* // Surf. Sci. Rep. 1986. Vol. 6. P. 1.
615. *Shustorovich E., Baetzold R. C.* // Science. 1985. Vol. 227. P. 876.
616. *Slater J. C.* // Phys. Rev. 1930. Vol. 36. P. 57–64.
617. *Thomas T. D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1970. Vol. 92. N 14. P. 4184–4189.

- Автоволны 417
 Адамантан 42
 Активация молекул
 — — вибронные эффекты 218
 — — синергический эффект 216
 — — электронные эффекты
 при координации 213
 Активность 433, 486
 Анализ заселенностей малликенов-
 ский 590
 — нормальных мод 181
 Ансамбль Гиббса канонический
 330, 476
 Аттрактор странный 426
 Бифуркация 418
 Бороводороды полиэдрические 49
 Брюсселятор 409
 Валентность атома 156
 — — ионная составляющая 166
 — — ковалентная
 составляющая 166
 — — молекулярно-орбитальная
 теория 153
 — радикала 166
 Взаимное влияние лигандов 192
 Взаимодействия вибронные
 — — концепция 179
 — — природа 184
 — — теория 185
 — орбитальные 202
 — — граничные молекулярные
 орбитали 203
 — — концепция 204
 — — сохранение орбитальной
 симметрии 205
 — трехцентровые
 (трехорбитальные) 19, 20
 — — двухэлектронные 18, 20
 — — четырехэлектронные 19
 Волна бегущая 417
 Газ ван-дер-ваальсов 502
 Гамма-лазер 323
 Граница качества 348
 Границы раздела фаз 487
 Диаграммы корреляционные 127
 Дисперсия 380
 Домен атомный 512
 Закон Бугера — Ламберта — Бера
 363
 — действия масс 296, 356
 — Стефана — Больцмана 321
 — Штарка — Эйнштейна 364
 Заселенности атомные 59
 Заселенность перекрывания 594
 Зона Бриллюэна 586, 593
 Излучение индуцированное 319
 Индексы Вайберга 155
 Интеграл групповой Майера 479
 — конфигурационный 479
 — столкновений 281
 — двухчастичный 282
 — квантовый 310
 — линеаризованный 291, 359
 — трехчастичный 295
 Искажение пайерлсовское 503, 605
 Катастрофа 417
 Кибернетика 394
 Кластеры
 — геометрическая структура 243
 — геометрия лигандного
 окружения 240
 — гигантские 243

- *клозо-, нидо-, аратно-, гифо-*полиэдры 229
- магические числа 230, 242, 243
- реакции 255
- реакционная способность 254
- электронная структура связей М—М 248
- электронно-возбужденные состояния 250
- электронное строение 227
- Кольца Лизеганга 397, 426
- Комплексы гетеролигандные 192
- Константа квадрупольной связи 569
- скорости 296
- Константы вибронные 185, 186
- Конфигурация молекулы ядерная 170
- Концентрация 325, 375
- Концепция *d*-орбиталей 26, 76
- кайносимметрии 61
- кинетическая 140
- Скворцова 348
- Коэффициент активности 486
- феноменологический 330
- Кратность двухцентровой связи 154, 162
- Кривая контактная 514
- Критерий истины 395
- Метод Боголюбова 299, 446
- Лагранжа 332
- Леонтовича 446
- Энского — Чепмена 292
- Модель Бейдера 509
- Вольтерра 393
- Лоренца 425
- Лотки 392
- стереоатомная 503
- Молекулы изоэлектронные 133
- максвелловские 290
- нежесткие 174
- псевдоизоэлектронные 134
- электронодефицитные 21
- электроноизбыточные 20
- Натяжение поверхностное 488
- Начало термодинамики второе 256, 353
- — первое 288
- Ожидание математическое 379
- Орбитали атомные валентные 152
- — — вакантные 152
- — — варианты взаимного перекрывания 584
- — — заселенность электронами 152
- — остовные 140
- — — концепция 140
- — — релаксация 145
- граничные 202
- — верхняя занятая мол. орбиталь, ВЗМО 203, 583
- — нижняя свободная мол. орбиталь, НСМО 203, 583
- Орегонатор 407
- Осаждение индуцированное 427, 434
- Пересечения парные 530
- Переход фазовый 487
- Петергофатор 429
- вырожденный 431
- Плотность заселенности перекрывания 594
- состояний 583
- — разложение 590
- — локальная 594
- электронная 146
- — распределение в кристаллах 594
- — деформационная 147
- — промолекулы 147, 148
- Поверхность контактная 524
- потенциальной энергии 170
- — — вычисление 171

- — — концепция 175
 — — — сечение по координате
 реакции 172
 — — — симметрия 172
 Полиморфизм металлов 542
 Полиэдры Вороного—Дирихле 514
 — атомные 522
 — определение 515
 — параметры 527
 Постоянная трения 307
 Потенциал адиабатический 180
 — термодинамический 354
 — химический 354
 Правило 18 электронов 555
 — непересечения 173
 — Полинга 506
 — четности 82
 Представление модельное 289
 Приближение адиабатическое 169
 Примесоны 497
 Принцип аномальности 349
 — детального равновесия 320, 334
 — изолобальности 207
 — изоэлектронности 123
 — кэппинга 236
 — Ле-Шателье 349
 — максимума энтропии 353
 — минимума внутренней
 энергии 353
 — наименьшей диссоциации 359
 — симметрии Кюри 358
 — сохранения орбитальной
 симметрии 205
 Произведение растворимости 431
 Псевдопотенциал 67
 Псевдоэффект Яна — Теллера 185
 Равновесие термодинамическое
 283
 Радикалятор 410
 Радиусы атомные орбитальные
 Слейтера 527
 — — — Уэбера—Кромера 525
 Разложение групповое Майера
 485
 Распределение равновесное 283
 — — Бозе — Эйнштейна 313
 — — конкурентов 337
 — — Максвелла — Больцмана 284
 — — Парето 336
 — — Ферми — Дирака 313
 — — экспоненциальное 334
 — электронной плотности, анизотропия 164
 Рассеяние трехбозонное
 стимулированное 316
 Реактор прочный 403
 Реакции эндоэргонические 268
 Реакция Белоусова —
 Жаботинского 396
 Ревербератор 417
 Редукционизм 394
 Рекомбинация газофазная 368, 375
 — жидкофазная 369
 Сверхизлучение атомов 323
 — ядерное 323
 Сверхпроводимость 317
 Связь водородная 28
 — — квантово-химическое
 описание 38
 — — природа 39
 — — условия образования 29, 30
 — — энергия 30–32
 — гипервалентная 18
 — — концепция 26
 — — природа 19
 — — прочность 19, 25
 — — условия образования 25
 — — σ -типа 21
 — — π -типа 21
 — двухцентровая 18, 155
 — — порядок 162
 — ковалентная 18
 — — природа 21, 22
 — — прочность 18, 25

- обратная 394
- — отрицательная 340
- — положительная 340
- орбитально-избыточная 19
- Сила термодинамическая 357
- Система гликолиза 408
- дисперсная 342
- логическая 279
- материальная 348
- открытая 349
- полидисперсная 447
- распределенная 326
- ресурсообменивающаяся 327
- Соотношение взаимности (Онсагера) 357
- Эйнштейна второе 320
- — первое 320
- Состояние равновесное 283
- стационарное 319
- Сродство 360
- Строение молекул вибронное 188
- Сумма большая статистическая 476
- Суммы по состояниям 454
- Сферы пересекающиеся 524
- Схема кинетическая кольцевая 390
- модельная 289
- Рассела — Саундерса 59
- Температура критическая 487
- Теорема Больцмана 285
- вириала 95
- Геделя 608
- Теория вибронная 179
- вторичной периодичности 84
- кайносимметрии 61
- кинетическая (Больцмана) 281
- Корзухина 407
- Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса 387
- реакции, линейная 349
- систем 349
- устойчивости (Ляпунова) 410
- Турбулентность 418
- Углеводороды насыщенные карбонные 42
- Упаковки плотнейшие 524
- Уравнение вириала 480
- кинетическое 281, 332
- — Больцмана 281
- — — линейризованное 291, 359
- — обобщенное 304
- — ресурсодинамики 332
- — Уленбека — Юлинга 309
- коагуляции 342
- Колмогорова — Феллера 437, 447
- Ландау — Гинзбурга 317
- модельное 290
- непрерывности 287
- основное кинетическое 437
- Сакура — Тетроде 456
- Смолуховского 342
- состояния вещества 498
- — Ван-дер-Ваальса 482, 502
- — Планка 500
- — Русанова второе 501
- — — нулевое 500
- — — первое 501
- — — производящее 499
- управляющее (master equation) 380, 385, 437
- — Паули 388
- Фоккера — Планка 305
- Шредингера — Гинзбурга 317
- фундаментальное 355
- Уровень Ферми 586
- Устойчивость молекулы конфигурационная 170
- Фактор действия 349
- структурный 349
- Фотодиссоциация 363
- Фрагменты изолобальные молекулярные 208
- Фугитивность 477

- Функции блоховские 183
Функция Больцмана 285
— грубозернистая 325
— корреляционная 307, 385
— крупнозернистая 325
— многочастичная 299
— одночастичная 281, 325
— производящая 376
— — семиинвариантная 378
— равновесная 283, 334
- Центр ведущих 417
Цикл предельный 394, 420
- Числа экранирования Барнса 612
— — Слейтера 611
- Число координационное 505
- Электроны кайносимметричные 63
Энергия свободная Гельмгольца 476
— — Гиббса приведенная 473
Эффект инертной пары 90
— кластерный 258
— Пайерлса 604
— Реннера 179
— Яна — Теллера 179, 604
Эффекты вибронные 188
- Явление вторичной периодичности 84
Явления суперкритические 417

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к первому изданию. РАЗМЫШЛЕНИЯ ДВУХ «НЕСОГЛАСНЫХ» ТЕОРЕТИКОВ	3
Предисловие ко второму изданию	8
Введение. ПРЕДМЕТ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	11
Часть I. ПРИНЦИПЫ И КОНЦЕПЦИИ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
Глава 1. КОНЦЕПЦИЯ КОВАЛЕНТНЫХ И ГИПЕРВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ	17
1.1. Двух- и трехцентровые связи в молекулах непере- ходных элементов	—
1.2. Природа водородной связи	28
1.3. Распределение валентной электронной плотности в кар- касных и полиэдрических молекулах	42
Глава 2. КОНЦЕПЦИЯ КАЙНОСИММЕТРИИ	53
2.1. Особые свойства элементов, открывающих <i>s</i> -, <i>p</i> -, <i>d</i> - и <i>f</i> - семейства	—
2.2. Электроны атомных <i>1s</i> -, <i>2p</i> -, <i>3d</i> -, <i>4f</i> -орбиталей	59
Глава 3. ТЕОРИЯ ПРИНЦИПА ПЕРИОДИЧНОСТИ	71
3.1. Электронное строение соединений переходных и непере- ходных элементов	72
3.2. Делокализованные и локализованные валентные элект- ронные взаимодействия	78
3.3. Правило четности и границы его применимости	82
3.4. Вторичная периодичность. Новая теория	84
3.5. Периодическая система химических элементов как упоря- доченное множество	94
3.6. Правило последовательного заполнения (<i>n + l</i>)-групп	96
3.7. Количественная формулировка Периодического закона ..	111
3.8. Новая теория периодической системы	114
Глава 4. ПАРАДИГМА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ И ПРИНЦИП ИЗОЭЛЕКТРОННОСТИ	121
4.1. Корреляционные диаграммы	122
4.2. Изозлектронные молекулы	128
Глава 5. КОНЦЕПЦИЯ ОСТОВНЫХ ОРБИТАЛЕЙ. ТЕОРЕМА ВИРИАЛА	136
5.1. Валентное приближение в теории МО и теорема вириала ..	—

5.2. Стабилизация внутренних уровней атомов в молекуле.....	144
Глава 6. ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНОСТИ	151
6.1. Кратность двухцентровой связи и валентность атома в молекуле.....	—
6.2. Молекулярно-орбитальная теория.....	154
6.3. Анизотропия распределения валентной электронной плотности.....	164
6.4. Валентность радикала.....	166
6.5. Валентность атомов и периодическая система.....	167
Глава 7. ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ	169
7.1. Адиабатическое приближение.....	—
7.2. Сечения ППЭ и правило непересечения.....	171
Глава 8. КОНЦЕПЦИЯ ВИБРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ	178
8.1. Эффект и псевдоэффект Яна — Теллера.....	—
8.2. Вибронные взаимодействия.....	183
8.3. Вибронные эффекты и молекулярное строение. Вибронное строение молекул.....	188
8.4. Взаимное влияние лигандов.....	192
8.5. Электронные перестройки и изменение ядерной конфигурации.....	197
Глава 9. КОНЦЕПЦИЯ ОРБИТАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ. ПРИНЦИП СОХРАНЕНИЯ ОРБИТАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ И ПРИНЦИП ИЗОЛОБАЛЬНОСТИ	202
9.1. Граничные орбитали.....	—
9.2. Принцип сохранения орбитальной симметрии.....	204
9.3. Изолобальное соответствие.....	207
Глава 10. АКТИВАЦИЯ МОЛЕКУЛ	212
10.1. Координация молекул и электронные эффекты.....	213
10.2. Вибронная теория активации.....	217
Глава 11. КОНЦЕПЦИИ И МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ КЛАСТЕРОВ	226
11.1. Принципы электронного строения кластеров.....	227
11.2. Физическая природа связей М—М в кластерах.....	244
11.3. Электронно-возбужденные состояния кластеров.....	250
11.4. Реакционная способность кластеров.....	254
11.5. Активация молекул при координации с M_n -группами кластеров.....	258
11.6. Кластерный катализ.....	261

Глава 12. ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ. ЭНДОЭРГОНИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ	264
12.1. Промотирование реакций	—
12.2. Фотокаталитические редокс-реакции.....	268
12.3. Механизмы превращений многоэлектронных возбужденных состояний	274
 Часть II. ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ	
Глава 13. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА ДЛЯ ГАЗА БЕЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	281
13.1. Равновесное состояние. Распределение Максвелла	283
13.2. <i>H</i> -теорема Больцмана. Закон возрастания энтропии	285
13.3. Уравнения гидрогазодинамики. Уравнение неразрывности	286
13.4. Первое начало термодинамики	288
13.5. Приближенные решения	289
Глава 14. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПЛОТНОГО ГАЗА И ПРИ НАЛИЧИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ДЕДУКТИВНЫЙ МЕТОД БОГОЛЮБОВА	295
14.1. Учет трехчастичных столкновений.....	—
14.2. Учет химической реакции	296
14.3. Метод Боголюбова	299
14.4. Уравнение Фоккера — Планка	305
Глава 15. КВАНТОВОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА (УРАВНЕНИЕ УЛЕНБЕКА — ЮЛИНГА)	309
15.1. Уравнение Уленбека — Юлинга	—
15.2. Равновесное распределение. Квантовая статистика	312
15.3. Балансовая трактовка уравнения Уленбека — Юлинга... ..	314
15.4. Равновесное электромагнитное излучение. Стимулированное излучение	318
Глава 16. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ БОЛЬЦМАНА ДЛЯ РЕСУРСОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	325
16.1. Грубозернистая функция распределения	—
16.2. Балансовый вывод кинетических уравнений больцмановского типа	330
16.3. Равновесное экспоненциальное распределение	334
16.4. Неэкспоненциальные равновесные распределения	336
16.5. Физико-химические дисперсные системы	341

Глава 17. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ С ПОЗИЦИИ ТЕОРИИ СИСТЕМ	348
17.1. Физико-химические системы.....	—
17.2. Термодинамика.....	352
17.3. Фотохимия.....	362
17.4. Фактор концентрации.....	367
Глава 18. СТОХАСТИЧЕСКАЯ ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА. УРАВНЕНИЯ КОЛМОГОРОВА — ФЕЛЛЕРА	371
18.1. Мономолекулярный распад.....	372
18.2. Бимолекулярная рекомбинация.....	375
18.3. Эйнштейновская схема для равновесия между излучением и веществом.....	381
18.4. Теория мономолекулярных реакций.....	386
Глава 19. ХИМИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ	390
19.1. Формальная кинетика гомогенных колебательных реакций.....	—
19.2. Кольца Лизеганга.....	397
19.3. Колебательное горение углеводородов: механизм Франк-Каменецкого (Вольтерра).....	402
19.4. Реакции Белоусова — Жаботинского. Теорема Корзухина.....	404
19.5. Пространственно-неоднородные периодические реакции.....	413
19.6. Стохастическая колебательная кинетика: бифуркации, катастрофы, химический хаос.....	417
19.7. Стимулированное осаждение: механизм образования пространственно-периодичных структур.....	426
19.8. Стимулированное осаждение: обобщение понятия произведения растворимости.....	431
Глава 20. ОСНОВНОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ. ИНДУКТИВНЫЙ МЕТОД ЛЕОНТОВИЧА	437
20.1. Управляющее уравнение Колмогорова — Феллера для однокомпонентного пространственно-однородного газа.....	—
20.2. Управляющее уравнение Колмогорова — Феллера для полидисперсной системы.....	447
Часть III. АНСАМБЛИ ЧАСТИЦ И КООПЕРАТИВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	
Глава 21. ГАЗОВАЯ ФАЗА	454
21.1. Статистическая термодинамика идеального газа.....	—
21.2. Пример численного расчета термодинамических функций.....	465

Глава 22. ЖИДКАЯ ФАЗА	476
22.1. Статистическая термодинамика реального газа	—
22.2. Статистическая термодинамика плотного газа	483
22.3. Структурный подход	489
22.4. Уравнения состояния А. И. Русанова	498
Глава 23. СТЕРЕОАТОМНАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	503
23.1. Основные модели структуры кристаллов	504
23.2. Полиэдры Вороного — Дирихле	514
23.3. Метод пересекающихся сфер	524
23.4. Особенности полиморфизма металлов	542
23.5. Полиэдры Вороного — Дирихле и правило 18 электронов	555
23.6. Полиэдры Вороного — Дирихле и распределение электронной плотности в структуре кристалла	569
Глава 24. ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ	583
24.1. Граничные орбитали	—
24.2. Плотность состояний	586
24.3. Плотность заселенности перекрывания	594
24.4. Взаимодействие молекул с поверхностью	596
24.5. Общие замечания	603
Послесловие. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК СИСТЕМА ЗНАНИЙ	607
Приложение 1	611
Приложение 2	614
РЕКОМЕНДУЕМАЯ УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА	616
ЛИТЕРАТУРА	618
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	644