

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИК

Постоянная	Обозначение	Числовое значение
Атомная единица массы	а. е. м.	1 а. е. м. = = 1,6605656 · 10 ⁻²⁷ кг
Объем моля идеального газа (1 атм, 0 °С)	V_m	22,41383 л · моль ⁻¹
Число Авогадро	N_A	6,022137 · 10 ²³ моль ⁻¹
Элементарный заряд электрона	e	1,6021892 · 10 ⁻¹⁹ Кл
Постоянная Фарадея	$F = eN_A$	9,648456 · 10 ⁴ Кл · моль ⁻¹
Универсальная газовая постоянная	R	8,31441 Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹ = = 1,9872 кал · К ⁻¹ · моль ⁻¹ = = 0,082057 л · атм · К ⁻¹ · моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	$k = R/N_A$	1,380662 · 10 ⁻²³ Дж · К ⁻¹ = = 0,861735 · 10 ⁻⁴ эВ · К ⁻¹
Постоянная Планка	h	6,626176 · 10 ⁻³⁴ Дж · с = = 6,626176 · 10 ⁻²⁷ эрг · с
	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	1,0545887 · 10 ⁻³⁴ Дж · с = = 1,0545887 · 10 ⁻²⁷ эрг · с = = 6,5806 · 10 ⁻¹⁶ эВ · с
Скорость света в вакууме	c	2,99792458 · 10 ⁸ м · с ⁻¹
Радиус боровской орбиты	a_0	5,2917706 · 10 ⁻⁹ см = = 0,52917706 Å
Масса электрона	m_e	9,109340 · 10 ⁻²⁸ г = = 5,4858026 · 10 ⁻⁴ а. е. м.
Масса протона	m_p	1,672614 · 10 ⁻²⁴ г = = 1,007276470 а. е. м.
Масса атома водорода	$m(^1\text{H})$	1,007825036 а. е. м.

ХИМИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Постоянная	Обозначение	Числовое значение
Энергетический эквивалент а. е. м.		$1,492443 \cdot 10^{-10}$ Дж = = 931,5016 МэВ
Энергия покоя электрона	$m_e c^2$	0,5110034 МэВ
Энергия покоя протона	$m_p c^2$	938,2796 МэВ
	$1 \text{ эВ} \cdot N_A$	$96,48455 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} =$ $= 23,045 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$
Магнетон Бора	μ_B	$9,274078 \cdot 10^{-24}$ Дж \cdot Тл $^{-1}$
Ядерный магнетон	μ_N	$5,050824 \cdot 10^{-27}$ Дж \cdot Тл $^{-1}$
Постоянная Ридберга	$R_\infty = E_h / (2hc_0)$	$1,0973731534 \cdot 10^7$ м $^{-1}$

ЕДИНИЦЫ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-4} \text{ мкм} = 10^{-1} \text{ нм}$$

$$1 \text{ дин} = 10^{-5} \text{ Н} = 1,02 \cdot 10^{-9} \text{ кгс}$$

$$1 \text{ атм} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1,01 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2 = 1,03 \text{ кгс/см}^2$$

$$1 \text{ торр} = 1 \text{ мм рт. ст.} = 1,33 \cdot 10^2 \text{ Па} = 1,33 \text{ гПа} = 13,6 \text{ мм вод. ст.}$$

$$1 \text{ эрг} = 10^{-7} \text{ Дж} = 1,02 \text{ кгс} \cdot \text{м} = 2,39 \cdot 10^{-8} \text{ кал} = 6,24 \cdot 10^{11} \text{ эВ}$$

$$1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж} = 4,129 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{атм}$$

$$1 \text{ эВ} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 96,487 \text{ кДж/моль}$$

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ кг/м} \cdot \text{с}^2 = 1 \text{ Н/см}^2$$

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я73

К68

Рецензенты:

гл. научный сотрудник Института химической физики РАН, д-р хим. наук,
профессор *В. И. Веденев*;
зав. кафедрой неорганической химии СПбГТИ, д-р хим. наук,
профессор *С. А. Симанова*

ИЗДАТЕЛЬ

52133

209

БИБЛИОТЕКА

ВОСТОК

«ЛИАПОВО»

Корольков Д. В.

К68

Основы теоретической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Д. В. Корольков, Г. А. Скоробогатов. — М.: Издательский центр «Академия», 2004. — 352 с.

ISBN 5-7695-1442-6

Пособие содержит традиционные (для своего названия) разделы, посвященные строению атомов и молекул, периодическому закону и Периодической системе элементов, природе химических связей, основным понятиям химической термодинамики и кинетики, химическому равновесию, обменным и окислительно-восстановительным процессам. Изложены также принципы и концепции, составляющие теоретический арсенал современной химии, теории неравновесных процессов от законов линейной неравновесности до концепций смены качества.

Для студентов старших курсов, магистров, аспирантов, докторантов, будет полезно научным сотрудникам и преподавателям химических факультетов классических, педагогических, технологических, технических университетов, институтов и академий.

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я73

© Корольков Д. В., Скоробогатов Г. А., 2004

© Образовательно-издательский центр «Академия», 2004

© Оформление. Издательский центр «Академия», 2004

ISBN 5-7695-1442-6

К настоящему времени опубликованы сотни монографий и учебников по физической химии, десятки — по химической физике, но по теоретической химии авторам известны только три книги [1 — 3], в которых отражены представления как о *равновесной*, так и о *динамической* и *неравновесной* химии.

Теоретическая химия включает все основные химические понятия, а также начала, принципы, основы, *общие* для разных ветвей химической науки. Главное ее содержание — обобщенные концепции, составляющие учение об устойчивости и реакционной способности химических соединений.

Центральное место в теоретической химии занимает взаимосвязь строения и свойств молекулярных систем. В квартете «состав — строение — свойства — функции» наиболее важно определить, какими должны быть молекулярная архитектура и электронная структура вещества, чтобы обеспечить заданные комплекс свойств и функционирование. Решение этой задачи исключительно актуально для биохимии, включая химию памяти и химию мышления, а также для медицины, где структура физиологически-активных соединений определяет их функциональные эффекты в живом организме.

Теоретическая химия описывает явления как на микро-, так и на макроуровне, и представляет четырехуровневую систему знаний: повсеместно используемые в химии квантовомеханические теории изолированных атомов и молекул в основных и электронно-возбужденных состояниях, теории конденсированного состояния; термодинамические теории равновесных свойств макрообъектов и вычисления этих свойств методами квантовой химии; кинетические теории неравновесных процессов; собственно химические теоретические обобщения.

В первой, наиболее простой для усвоения, части книги приведены основополагающие сведения о стехиометрии, количественных расчетах химических соединений и химических реакций, о материальном балансе. Описание разных типов химических процессов включает и колебательные, что делает более полной картину концентрационных изменений в химических системах.

Вторая часть учебного пособия посвящена основополагающим сведениям из квантовой химии. Введением в нее служат теория электронного строения свободных атомов, периодический закон и Периодическая система химических элементов. Главное содержание этой части составляют основы теории молекулярных орбиталей, а также учение о химических связях и валентности атомов в молекулах и кристаллах. В описание химических связей разных видов включены гипервалентные связи, и на этой основе дана современная интерпретация одного из важнейших явлений химического мира — водородных связей. В главе, посвященной комплексным соединениям, излагаются принципы строения кластерных комплексов. Учение об устойчивости и реакционной способности молекул и комплексов включает концепции вибронных и орбитальных взаимодействий, сведения об активации молекул. Изложены также принципы изоэлектронности и изолабальности.

Главные разделы третьей части, содержащей теорию химических систем, — равновесная и неравновесная химическая термодинамика, химическая кинетика газофазных реакций, учение о химическом равновесии (в газовой и жидкой фазах), учение об окислительно-восстановительных реакциях. В главах, посвященных теориям неравновесных процессов, описаны главные кинетические уравнения (в том числе — основное кинетическое уравнение), химические колебания, эндоэргонические реакции и фотостимулированные редокс-процессы, дано введение в стохастическую формальную кинетику.

Современная химия представляет фундаментальную ветвь естествознания, весьма строгую в математическом отношении. Поэтому изложение ее теоретических основ непременно включает математический аппарат, необходимый для объяснения этих представлений.

Материал книги дает читателю полное, ясное и одновременно строгое представление об основах современной теоретической химии, стержневыми положениями которой являются учения о строении молекул и химических процессах. Содержание книги составляют теоретические разделы общепрофессиональных дисциплин образовательной программы по специальности 011000 «Химия» (физическая, неорганическая, органическая, квантовая химия, строение вещества, кристаллохимия) с акцентом на теоретические разделы таких *специализаций* как химия координационных соединений, твердого тела, наноструктурных веществ, химическая термодинамика и кинетика, катализ, радиохимические процессы, молекулярная спектроскопия. Курс «Основы теоретической химии» входит также в цикл естественно-научных дисциплин государственно-образовательного стандарта 654800 «Химическая технология».

Авторы глубоко благодарны рецензентам: главному научному сотруднику Института химической физики РАН, доктору химических наук, профессору Владимиру Ивановичу Веденееву и сотрудникам кафедры неорганической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института, руководимой доктором химических наук, профессором Светланой Александровной Симановой: их критические замечания и советы позволили изложить материал более строго, последовательно и ясно.

Часть I

ХИМИЧЕСКИЙ БАЛАНС

Глава 1

СТЕХИОМЕТРИЯ

1.1. История атомно-молекулярного учения

Стехиометрия — учение о количественных соотношениях элементов в соединениях (*стехиометрия соединений*) либо в химически взаимодействующих реагентах (*стехиометрия реакций*). Соотношения, в которых вещества вступают в химические реакции, называются *стехиометрическими*, если они соответствуют законам стехиометрии. Аналогично соединение называют *стехиометрическим*, если оно имеет «правильный» стехиометрический состав.

Термин «стехиометрия» (греч. *stoicheion* — первый принцип и *metron* — мера) ввел И. Рихтер в 1793 г. Все законы стехиометрии обусловлены атомно-молекулярной структурой вещества. В англоязычной литературе создателем атомной теории считается Дж. Дальтон, который в 1803 г. ввел понятие *атомного веса* и составил первую таблицу атомных весов элементов. Но это не вполне соответствует истине, ибо идею об *атомах* ввел древнегреческий мыслитель Демокрит за 400 лет до н.э. В 1661 г. понятие о *химическом элементе* ввел Р. Бойль — убежденный приверженец атомной теории. В 1738 г. Д. Бернулли в «Гидродинамике» предложил модель биллиардных шаров для атомов, изложил смысл газового закона Бойля—Мариотта и ввел начала кинетической теории, объясняя теплоту движением мельчайших частиц газа. В 1750 г. М. В. Ломоносов в «Размышлениях о причине теплоты и холода» писал о тепловых «колесовращательных движениях» молекул, т. е. о возбуждении их внутренних степеней свободы, четко дифференцируя атомы и молекулы. А. Лавуазье, который впервые использовал весы в химическом эксперименте, независимо от М. В. Ломоносова открыл закон сохранения вещества и в 1777 г. доказал, что элементами являются металлы и кислород, но не оксиды с флогистоном. В 1801 г. Ж. Пруст открыл *закон постоянства состава* химических веществ. А в 1803 г. Дж. Дальтон ввел соединительные веса элементов, названные впоследствии *эквивалентами* (закон паев). *Закон*

кратных отношений Дальтона и его таблица атомных весов завершили этап становления научной химии.

Однако, как это часто бывало в науке, Дж. Дальтон со своим огромным авторитетом притормозил на 50—60 лет дальнейшее развитие атомно-молекулярного учения, не понимая, что чистый элемент не обязан состоять из атомов, но может состоять из молекул (например, H_2 или O_2), составленных из атомов этого элемента (H или O, соответственно), и поэтому выступив решительно против *молекулярной гипотезы* Авогадро (1811), согласно которой в равных объемах всех газов содержатся одинаковые числа молекул, но не атомов, как это утверждали Дж. Дальтон, Й. Берцеллиус и большинство наиболее уважаемых химиков на основании *закона объемных отношений* Гей-Люссака (1808). Только после смерти Дж. Дальтона (1844) и Й. Берцеллиуса (1848) идеи А. Авогадро восстановил С. Канницаро, который на 1-м Международном конгрессе химиков в Карлсруэ (1860) предложил именем Авогадро назвать число молекул в 1 грамм-молекуле газа: $N_A = (6,022045 \pm \pm 0,000031) \cdot 10^{23}$.

Однако еще 45 лет после этого конгресса реальность атомов и молекул отвергалась ведущими учеными: физиком Э. Махом, химиком В. Оствальдом, механиком А. Пуанкаре. Но равновесное распределение молекул по скоростям (Максвелла — Больцмана) было известно с 1866 г., а кинетическое уравнение Больцмана со «столкновительным интегралом» было построено в 1872 г. И. Лошмидт еще в 1865 г. рассчитал диаметр молекулы воздуха, Ф. Кекуле и А. М. Бутлеров уже с начала 1860-х гг. рисовали структурные формулы органических молекул, а Д. И. Менделеев в 1870 г. открыл периодический закон, где положение элемента определялось массой его атомов.

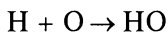
Однако существование атомов было признано лишь в 1906 г. после появления работ А. Эйнштейна и М. Смолуховского, в которых броуновское движение было проанализировано с молекулярно-кинетической точки зрения [4, С. 13—27, 133—165]. А. Эйнштейн и М. Смолуховский цитировали Л. Больцмана — одного из главных борцов с махизмом. (В те годы не менее активно с махизмом боролся В. И. Ленин [5].)

Итак, спустя 250 лет после трудов Р. Бойля и 100 лет после открытий Дж. Дальтона атомистическая теория восторжествовала. С этого момента стехиометрия приобрела статус стандартной науки с надежным теоретическим обоснованием. Правда, еще осталось учение о *бертоллидах* — веществах, не удовлетворяющих дальтоновскому принципу кратных соотношений, в отличие от *дальтоновидов*, удовлетворяющих этому принципу. Но открытие *наноструктур* позволило наиболее прогрессивным исследователям [6, 7] сделать заключение, что никаких бертоллидов в природе нет. Просто вследствие неумения выполнить *направленный* химический

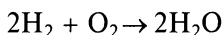
синтез в «обычном» эксперименте получают твердые растворы разных наноструктур, которые и принимают за бертоллиды.

1.2. Стехиометрия соединений

До признания концепции А. Авогадро химики буквально с трудом понимали друг друга. К примеру, уже А. Лавуазье установил, что водород и кислород соединяются в весовом отношении 1:8. По Дальтону, эквивалент водорода равен единице, а кислорода — восьми (что принимает и современная химия). Но Дж. Дальтон не различал четко атомы и молекулы, а потому реакцию водорода с кислородом записывал так:



Молекула воды, по Дальтону и Берцеллиусу, имела состав HO. Однако А. Авогадро на основании правильно интерпретированного закона объемных отношений Гей-Люссака реакцию образования воды из элементов записывал следующим образом:



А. Авогадро исходил из того экспериментального факта, что объем гремучей смеси после реакции уменьшается не в два, а всего лишь в полтора раза. (Дж. Дальтону этот факт почему-то не казался убедительным.)

Если уж такая путаница существовала в отношении воды — этого простейшего соединения двух самых изученных элементов, то что же творилось в те времена с формулами прочих химических веществ!

Еще пример. Согласно данным количественного анализа этан состоит (по массе) на 20 % из водорода и на 80 % — из углерода. Поскольку атомные массы водорода и углерода $A_{\text{H}} = 1$ и $A_{\text{C}} = 12$ а. е. м. (атомных единиц массы), соответственно, состав этана в атомных долях

$$\begin{aligned} a_{\text{H}} &= m_{\text{H}}/A_{\text{H}} = 20:1 = 20 \text{ отн. ед.}, \\ a_{\text{C}} &= m_{\text{C}}/A_{\text{C}} = 80:12 = 6,667 \text{ отн. ед.} \end{aligned}$$

Отсюда

$$a_{\text{H}}/a_{\text{C}} = 3, \quad (1.1)$$

т. е. в соответствии с законом кратных отношений Дальтона для состава молекулы этана получаем CH_3 . Следовательно, по Дальтону, молекулярная масса этана

$$M_{\text{этан}} = A_{\text{C}} + 3A_{\text{H}} = 15 \text{ а. е. м.} \quad (1.2)$$

Однако измерения молекулярной массы этана в соответствии с законом Авогадро дали значение

$$M_{\text{этан}} = 30 \text{ а. е. м.} \quad (1.3)$$

Согласно этому, истинная формула молекулы этана C_2H_6 .

Итак, для отыскания правильной стехиометрической формулы некоторого соединения необходимо знать не только его процентный весовой состав составляющих его элементов, не только атомные массы всех этих элементов, но еще и молекулярную массу соединения, измеренную в специальном эксперименте. В наше время, когда хорошо изучены валентные формы всех элементов, правильную формулу часто можно написать сразу, без экспериментального измерения молекулярной массы соединения. Например, в приведенном примере этан состава C_2H_6 содержал бы свободную четвертую валентность углерода, т. е. не мог бы быть стабильным и химически довольно инертным веществом. Так что современный химик сразу записал бы для этана формулу C_2H_6 , а не C_2H_5 :



Формулы типа (1.4) называются *структурными*. С их помощью современный химик очень быстро находит правильную стехиометрическую формулу вещества, исходя из его весового элементного состава. Например, из весового состава этилена следует, по Дальтону,

$$a_{\text{H}}/a_{\text{C}} = 2 \quad (1.5)$$

Но современный химик не будет для этилена записывать формулу C_2H_2 и даже не будет производить измерения его молекулярной массы. Вместо этого он запишет структурную формулу, отвечающую составу (1.5), но не содержащую ненасыщенных валентностей:



из которой следует, что этилен имеет стехиометрическую формулу C_2H_4 .

Конечно, многие элементы имеют переменную валентность. А если молекула состоит из трех и более элементов, то число вариантов построения структурной формулы оказывается огромным. Поэтому при построении структурных формул вновь синтезируемых соединений химики не только не пренебрегают измерениями их молекулярных масс, но используют и дополнительные методы (ЯМР-, ЯГР-, ИК-спектроскопии и др.), выявляют в исследуемой молекуле характерные группировки атомов, определенные связи и т. д. Особенно эффективна в этом отношении ЯМР-спектроскопия [8], которая сразу дает информацию о числе первичных, вторичных, третичных или четвертичных атомов углерода в молекуле и обо всех группировках типа $\text{N}=\text{N}$, NH_2 , SH , CO , COOH и т. п.

До сих пор речь шла о веществах, состоящих из дискретных молекул. Если вещество или смесь веществ находится в газовой или жидкой фазе, то всегда можно выделить дискретные молекулы, из которых это вещество состоит, даже если молекулы несут электрический заряд. Но с понижением температуры любое вещество, кроме гелия, затвердевает. И вот тут могут реализоваться два принципиально разных способа организации структуры твердого вещества.

В одном предельном случае образуются *молекулярные кристаллы* (либо моно-, либо поликристаллической структуры). В молекулярном кристалле все-таки можно говорить о дискретных молекулах, как о некоторых нерасторжимых ансамблях атомов. Такое явление типично для затвердевших органических соединений. Например, если взять смесь изотопных молекул 50 % ($^{13}\text{CH}_3\text{—C}^{18}\text{OON}$) + 50 % ($^{12}\text{CH}_3\text{—C}^{16}\text{OON}$), закристаллизовать ее, а затем снова расплавить, то получим ту же смесь. Значит, имеется нерасторжимый ансамбль атомов $\text{H}_3\text{C—COOH}$, который сохраняется в любом агрегатном состоянии уксусной кислоты и который мы принимаем за ее молекулу. Кстати, вышеупомянутые эксперименты с молекулами, содержащими одновременно два изотопных атома (*кратно-меченые соединения* [9]), являются универсальным и надежным способом контроля за целостностью молекул. Такой эксперимент часто может доказать нерасторжимость и неорганических молекул. Например, кратко-меченая вода состава 50 % D^{18}OH + 50 % H^{16}OH после кратковременной конденсации, замораживания, размораживания и быстрого испарения почти не изменит своего изотопного состава: масс-спектрометрический анализ не обнаружит появления «перекрестных» молекул D^{16}OH и H^{18}OH .

Но для большинства неорганических соединений конденсация и, тем более, кристаллизация сопровождаются качественно иным явлением — образованием *ионных соединений*, ионных кристаллов, в которых нерасторжимые в газовой фазе молекулы мгновенно распадаются на противоположно заряженные ионы, которые в конденсированной фазе сами играют роль нерасторжимых молекул, и лишь с близкой к нулевой вероятностью воссоединяются в исходную нейтральную молекулу при испарении кристалла. Например, над расплавленным хлоридом лития пар этой соли состоит из комбинации (меняющейся с температурой) молекулярных соединений LiCl , Li_2Cl_2 , Li_3Cl_3 . И если взять пар брутто-состава 50 % $^6\text{Li}^{37}\text{Cl}$ + 50 % $^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$, охладить его до затвердевания, а затем снова нагреть до испарения, то состав газа окажется чисто комбинаторным [9] (если пренебречь изотопными эффектами [10]): 25 % $^6\text{Li}^{35}\text{Cl}$ + 25 % $^6\text{Li}^{37}\text{Cl}$ + 25 % $^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ + 25 % $^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$, вследствие того, что и в жидком, и в затвердевшем хлориде лития все молекулы LiCl , Li_2Cl_2 , Li_3Cl_3 теряют индивидуальность и распадаются на положительно заряженные *катионы* Li^+ и отрицательно заря-

женные анионы Cl^- . В кристаллическом хлориде лития каждый катион Li^+ окружен шестью равноценными анионами Cl^- и, напротив, каждый анион Cl^- окружен шестью равноценными катионами Li^+ . В кристалле не сохраняется никакой информации о том, с каким из шести соседних противоположных ионов был соединен в газовой фазе данный ион.

Такая обезличенность ионов в большинстве неорганических кристаллов приводит к качественно новому явлению, отсутствующему у молекулярных кристаллов: в ионном кристалле часть ионов можно заменить другими близкими по свойствам (*изоморфными*) ионами, но кристалл не будет вести себя как смесь двух веществ, а станет как бы единым соединением, хотя и с несколько измененными свойствами. Например, чистый LiCl плавится при 607°C , чистый KCl — при 772°C , а расплавленная смесь 10 мол. % LiCl + 90 мол. % KCl затвердевает как единое соединение при 560°C [11]. Можно составить любую композицию LiCl + KCl , и каждая из них будет иметь свойства некоего вещества со свойствами, промежуточными между свойствами LiCl , KCl и эвтектики (40 мол. % LiCl + 60 мол. % KCl). К примеру, из четырех компонентов Zn^{2+} , Cd^{2+} , S^{2-} , Se^{2-} можно сплавить единый халькогенид при любом их соотношении. Поэтому брутто-состав смешанного халькогенида $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ может иметь любые значения в диапазонах x от 0 до 1 и y от 1 до 0. Такие вещества, не подчиняющиеся дальтоновому принципу кратных соотношений и прустовому закону постоянства состава, были названы Н. С. Курнаковым *бертоллидами* (в память о Клоде Бертолле — главном оппоненте Жозефа Пруста).

Однако за последние 20 лет даже в этой устоявшейся области химии произошли крупные изменения. Согласно концепции В. Б. Алесковского [6, 7, 12], в природе никаких бертоллидов нет, есть только дальтониды. А то, что химики до сих пор получали под именем бертоллидов, — это сложные смеси (твердые растворы) индивидуальных надмолекулярных структур (*наноструктур*). Если, например, халькогенид $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ синтезировать старым способом, то даже для заданного состава x и y никогда не удастся получить два одинаковых образца в одной и той же лаборатории на одной и той же установке. Причина — в факториально (пропорционально $N!$) быстром росте разнообразия структур в образце $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$, содержащем N атомов, где $N \geq 10^{19}$ даже если образец халькогенида весит всего 1 мг. Напротив, если выполнить *информационно-химический* (управляемый) синтез, то при любых x и y можно получить желаемый халькогенид $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ с воспроизводимыми уникальными свойствами. Каждый такой образец является дальтоном. К примеру, для $x = y = 0,5$ в лаборатории В. Б. Алесковского могут изготовить халькогенидный монокристалл, в котором слой Zn^{2+} чередуется со слоем S^{2-} , затем — слоем Cd^{2+} ,

затем слоем Se^{2+} и т. д. Но для тех же $x = y = 0,5$ могут изготовить и другой образец халькогенида, в котором два слоя Zn^{2+} чередуются с двумя слоями Se^{2+} , затем слоем Cd^{2+} , S^{2-} , Cd^{2+} , S^{2-} и т. д. А можно и в одном слое цепочку Zn^{2+} чередовать с цепочкой Cd^{2+} и т. д. Число вариантов превышает число атомов во Вселенной, но каждый образец будет дальтони́дом с определенными (воспроизводимыми) свойствами.

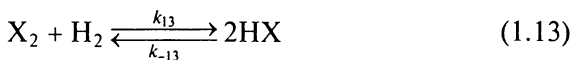
1.3. Стехиометрия реакций

Стехиометрические формулы позволяют адекватно, однозначно и коротко представлять химический состав вещества. Для столь же короткого и однозначного описания химических реакций используют *химические уравнения* или, иначе, *уравнения баланса*. В левой части химического уравнения (брутто-схемы) содержатся формулы всех исходных веществ, а в правой — всех продуктов. Например,

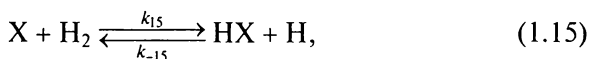
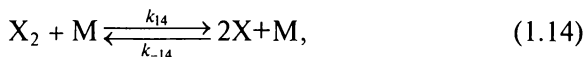


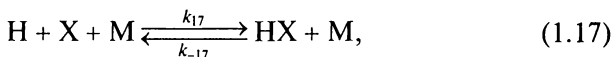
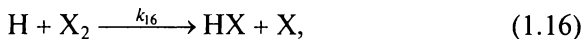
Числа перед молекулярными формулами (*стехиометрические коэффициенты*) подбираются так, чтобы количество атомов каждого элемента в левой и правой частях равенства было одинаковым. Это — следствие *закона сохранения вещества* в химических реакциях.

Поскольку *химическая реакция* — процесс уменьшения концентраций начальных реагентов и возрастания концентраций конечных продуктов, то для ее математического описания используют аппарат дифференциальных уравнений. Однако применить этот аппарат невозможно, если не известен *механизм брутто-реакции*, т. е. совокупности *элементарных реакций*. Например, реакция галогена X с водородом может протекать либо по молекулярному механизму:



либо по цепному:





где k — константа скорости соответствующей элементарной реакции. Иод взаимодействует с водородом преимущественно по молекулярному механизму, а хлор и бром реагируют с водородом по цепному механизму [13].

Кинетические уравнения для схемы (1.13):

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[\text{X}_2]}{dt} &= k_{-13} [\text{HX}]^2 - k_{13} [\text{X}_2][\text{H}_2], \\ \frac{d[\text{H}_2]}{dt} &= k_{-13} [\text{HX}]^2 - k_{13} [\text{X}_2][\text{H}_2], \\ \frac{d[\text{HX}]}{dt} &= 2k_{13} [\text{X}_2][\text{H}_2] - 2k_{-13} [\text{HX}]^2, \end{aligned} \right\} \quad (1.18)$$

где $[\text{Z}]$ означает концентрацию компонента Z , моль/л либо молекул/см³. Систему n обыкновенных дифференциальных уравнений (ДУ) типа (1.18), в которой правые части не зависят явно от переменной t , называют *стационарной* системой ДУ для n искомым переменных x_1, \dots, x_n . Согласно теории дифференциальных уравнений, *первым интегралом* стационарной системы n обыкновенных ДУ для n искомым функций $x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t)$ называется [14] функция $\psi(t, x_1, x_2, \dots, x_n)$, которая при замене x_1, x_2, \dots, x_n любым частным решением этой системы ДУ обращается тождественно (относительно t) в постоянную:

$$\psi_i(t, x_1, x_2, \dots, x_n) = C_i \quad (1.19)$$

Совокупность n первых интегралов $\psi_i (i = 1, 2, \dots, n)$ разрешима относительно искомым функций x_i по крайней мере в некоторой области D значений t [14], т.е. знание n первых интегралов для системы n обыкновенных ДУ означает знание полного решения этой системы ДУ. Поэтому совокупность n первых интегралов называют *общим интегралом* решаемой системы ДУ в области D . Если же имеется лишь информация об $m < n$ первых интегралов, то m искомым функций $x_1(t), x_2(t), \dots, x_m(t)$ можно выразить как алгебраические функции от остальных $x_{m+1}(t), \dots, x_n(t)$ и, в результате, понизить порядок интегрируемой системы ДУ с n до $n - m$.

Вернемся к системе ДУ (1.18), для которой будем рассматривать задачу Коши с начальными данными

$$[\text{X}_2]_{t=0} = [\text{X}_2]_0, \quad [\text{H}_2]_{t=0} = [\text{H}_2]_0, \quad [\text{HX}]_{t=0} = 0 \quad (1.20)$$

Складывая и вычитая левые и правые части ДУ (1.18) в разных комбинациях, получаем более простые ДУ:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} ([\text{HX}] + 2[\text{X}_2]) &= 0, \\ \frac{d}{dt} ([\text{HX}] + 2[\text{H}_2]) &= 0, \\ \frac{d}{dt} ([\text{HX}] + [\text{H}_2] + [\text{X}_2]) &= 0, \\ \frac{d}{dt} ([\text{H}_2] - [\text{X}_2]) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (1.21)$$

Из (1.20) и (1.21) следует:

$$\left. \begin{aligned} [\text{HX}]_t + 2[\text{X}_2]_t &= 2[\text{X}_2]_0, \\ [\text{HX}]_t + 2[\text{H}_2]_t &= 2[\text{H}_2]_0, \\ [\text{HX}]_t + [\text{H}_2]_t + [\text{X}_2]_t &= [\text{H}_2]_0 + [\text{X}_2]_0, \\ [\text{H}_2]_t - [\text{X}_2]_t &= [\text{H}_2]_0 - [\text{X}_2]_0. \end{aligned} \right\} \quad (1.22)$$

Казалось бы, мы получили четыре первых интеграла, что избавляет от необходимости интегрировать какое-либо ДУ. Но это не так — из интегралов (1.22) независимы только два, например верхних:

$$\left. \begin{aligned} [\text{X}_2]_t &= [\text{X}_2]_0 - \frac{1}{2}[\text{HX}]_t, \\ [\text{H}_2]_t &= [\text{H}_2]_0 - \frac{1}{2}[\text{HX}]_t. \end{aligned} \right\} \quad (1.23)$$

Видно, что для решения системы (1.18) необходимо проинтегрировать одно ДУ, скажем, для функции $[\text{HX}]_t$:

$$\frac{d[\text{HX}]}{dt} = 2k_{13} \left([\text{X}_2]_0 - \frac{1}{2}[\text{HX}] \right) \left([\text{H}_2]_0 - \frac{1}{2}[\text{HX}] \right) - 2k_{-13} [\text{HX}]^2, \quad (1.24)$$

после чего по формулам (1.23) можно отыскать $[\text{X}_2]_t$, $[\text{H}_2]_t$.

Изложенное иллюстрирует то, что балансовые уравнения так называемой стехиометрии реакций — всего лишь следствие от первых интегралов соответствующих систем кинетических ДУ. Например, третье уравнение (1.22) можно переписать так:

$$([\text{H}_2]_0 - [\text{H}_2]_t) + ([\text{X}_2]_0 - [\text{X}_2]_t) = [\text{HX}]_t, \quad (1.25)$$

или, не вспоминая ни о каких дифференциальных уравнениях, символическим равенством



Обе формулы — (1.25), (1.26) означают, что вместо двух исчезнувших молекул $\text{H}_2 + \text{X}_2$ появляются две молекулы HX . Но набор

первых интегралов богаче информацией по сравнению с простейшей стехиометрической записью (1.26). Так, верхнее уравнение (1.23) означает баланс по атомам галогена X, а нижнее — по атомам водорода H. Если сохраняется баланс по каждому элементу, то имеем баланс по обоим элементам, т.е. соотношения (1.25) или (1.26).

Кинетические ДУ для цепного механизма (1.14) — (1.17):

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[X]}{dt} &= 2k_{14}[M][X_2] - 2k_{-14}[M][X]^2 + k_{-15}[HX][H] - \\ &- k_{15}[H_2][X] + k_{16}[X_2][H] - k_{17}[M][H][X] + k_{-17}[M][HX], \\ \frac{d[H]}{dt} &= k_{15}[H_2][X] - k_{-15}[HX][H] - k_{16}[X_2][H] - \\ &- k_{17}[M][H][X] + k_{-17}[M][HX], \\ \frac{d[X_2]}{dt} &= k_{-14}[M][X]^2 - k_{14}[M][X_2] - k_{16}[X_2][H], \\ \frac{d[H_2]}{dt} &= -k_{15}[H_2][X] + k_{-15}[HX][H], \\ \frac{d[HX]}{dt} &= k_{15}[H_2][X] - k_{-15}[HX][H] + k_{16}[X_2][H] + \\ &+ k_{17}[M][H][X] - k_{-17}[M][HX]. \end{aligned} \right\} \quad (1.27)$$

Складывая и вычитая левые и правые части, получаем:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} ([X] + 2[X_2] + [HX]) &= 0, \\ \frac{d}{dt} ([H] + 2[H_2] + [HX]) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (1.28)$$

из которых для начальных условий (1.20) следуют два независимых первых интеграла:

$$\left. \begin{aligned} [X]_t + 2[X_2]_t + [HX]_t &= 2[X_2]_0, \\ [H]_t + 2[H_2]_t + [HX]_t &= 2[H_2]_0, \end{aligned} \right\} \quad (1.29)$$

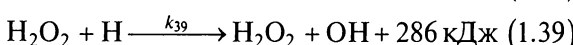
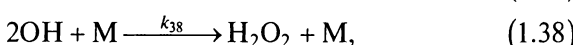
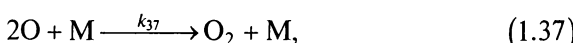
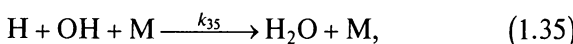
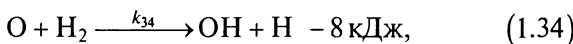
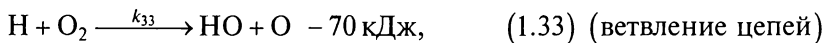
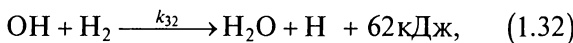
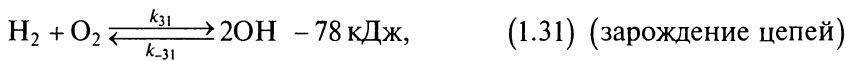
выражающих закон сохранения атомов элемента X и атомов водорода H соответственно. По завершении реакции концентрации промежуточных лабильных частиц X и H оказываются нулевыми: $[X] = [H] = 0$, а для конечной концентрации $[HX]$ из (1.29) следует

$$\left. \begin{aligned} [HX]_\infty &= 2([X_2]_0 - [X_2]_\infty), \\ [HX]_\infty &= 2([H_2]_0 - [H_2]_\infty), \\ ([H_2]_0 - [H_2]_\infty) + ([X_2]_0 - [X_2]_\infty) &= [HX]_\infty. \end{aligned} \right\} \quad (1.30)$$

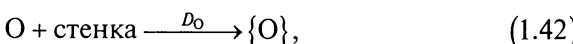
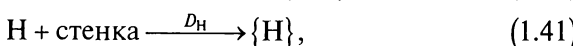
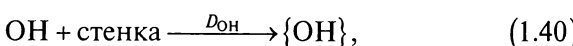
Нижнее равенство (1.30) является частным случаем формулы (1.25), т. е. может быть кратко символически записано в виде (1.26)

Итак, стехиометрическая брутто-запись (1.26) или, конкретнее, (1.11), (1.12), отражают закон сохранения атомов в реакции молекулярного галогена с молекулярным водородом. Это — важнейшая, но ничтожная часть всей информации о химическом процессе. В рассматриваемом случае с двумя совершенно разными механизмами (1.13) и (1.14) — (1.17) сопоставляется один и тот же брутто-процесс (1.26). Из (1.18) и (1.27) видно, что разным механизмам соответствуют совершенно разные законы временной эволюции концентраций и даже разные наборы всех компонентов. Но в стехиометрической записи (1.26) это принципиально не может быть отражено.

Стехиометрическая запись брутто-процесса обладает обманчивой простотой, и нет алгоритма для вывода из брутто-процесса всего набора элементарных стадий. Это возможно лишь через экспериментальное исследование брутто-процесса. Например, простейшая реакция (1.10), которую изучал еще А. Лавуазье, оказалась совокупностью девяти [13], а согласно [15], — 46 элементарных реакций. Минимальная кинетическая схема брутто-процесса (1.10), позволяющая количественно описать основные параметры и особенности взаимодействия водорода с кислородом:



(гомогенный
обрыв цепей)



(гетерогенный
обрыв цепей)

где D_z — коэффициент диффузии частиц Z , $\{Z\}$ — поверхностная концентрация компонента Z . Кинетические ДУ для газофазной части этой схемы имеют следующий вид:

$$\left. \begin{aligned}
\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} &= k_{38} [\text{M}][\text{OH}]^2 - k_{39} [\text{H}][\text{H}_2\text{O}_2], \\
\frac{d[\text{H}]}{dt} &= k_{32} [\text{H}_2][\text{OH}] - k_{33} [\text{O}_2][\text{H}] + k_{34} [\text{H}_2][\text{O}] - k_{35} [\text{M}][\text{OH}][\text{H}] - \\
&- 2k_{36} [\text{M}][\text{H}]^2 - k_{39} [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}] + D_{\text{H}} \frac{\partial^2 [\text{H}]}{\partial \bar{r}^2}, \\
\frac{d[\text{OH}]}{dt} &= 2k_{31} [\text{O}_2][\text{H}_2] - 2k_{-31} [\text{OH}]^2 - k_{32} [\text{H}_2][\text{OH}] + k_{33} [\text{H}][\text{O}_2] + \\
&+ k_{34} [\text{H}_2][\text{O}] - k_{35} [\text{M}][\text{H}][\text{OH}] - 2k_{38} [\text{M}][\text{OH}]^2 + \\
&+ k_{39} [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}] + D_{\text{OH}} \frac{\partial^2 [\text{OH}]}{\partial \bar{r}^2}, \\
\frac{d[\text{O}]}{dt} &= k_{33} [\text{O}_2][\text{H}] - k_{34} [\text{H}_2][\text{O}] - 2k_{37} [\text{M}][\text{O}]^2 + D_{\text{O}} \frac{\partial^2 [\text{O}]}{\partial \bar{r}^2}, \\
\frac{d[\text{H}_2]}{dt} &= k_{-31} [\text{OH}]^2 + k_{36} [\text{M}][\text{H}]^2 - k_{31} [\text{H}_2][\text{O}_2] - k_{32} [\text{H}_2][\text{OH}] - \\
&- k_{34} [\text{H}_2][\text{O}], \\
\frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= k_{-31} [\text{OH}]^2 - k_{31} [\text{H}_2][\text{O}_2] - k_{33} [\text{O}_2][\text{H}] + k_{37} [\text{M}][\text{O}]^2, \\
\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} &= k_{32} [\text{H}_2][\text{OH}] + k_{35} [\text{M}][\text{H}][\text{OH}] + k_{39} [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}].
\end{aligned} \right\} (1.43)$$

Казалось бы, система (1.43) должна иметь два первых интеграла, соответствующих закону сохранения атомов водорода и кислорода:

$$\left. \begin{aligned}
2[\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{OH}] + [\text{O}] + 2[\text{O}_2] + [\text{H}_2\text{O}] &= 2[\text{O}_2]_0; \\
2[\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{OH}] + [\text{H}] + 2[\text{H}_2] + 2[\text{H}_2\text{O}] &= 2[\text{H}_2]_0.
\end{aligned} \right\} (1.44)$$

Однако непосредственная проверка, исходя из (1.43), не подтверждает наличия соотношений (1.44). Последние выполняются лишь при пренебрежении диффузией к стенке свободных радикалов OH, H, O, либо в предположении, что радикалы на стенке быстро рекомбинируют до H₂O, H₂ и O₂ соответственно и снова оказываются в газовой фазе, так что доля адсорбированных радикалов OH, H и O ничтожна по сравнению с полным содержанием элементов H и O. Но даже и в таком случае из (1.44) еще нельзя получить стехиометрическое равенство (1.10). Необходимо допустить, что в форме промежуточных лабильных форм H₂O₂, OH, H и O находится лишь ничтожная доля исходного водорода и кислорода. Строго такое допущение выполняется лишь по окончании брутто-процесса (1.10). Тогда (1.44) упрощается:

$$\left. \begin{aligned} 2([\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2]_\infty) &= [\text{H}_2\text{O}], \\ ([\text{H}_2]_0 - [\text{H}_2]_\infty) &= [\text{H}_2\text{O}]. \end{aligned} \right\} \quad (1.45)$$

Вот теперь два соотношения (1.45) можно записать в форме одного равенства

$$2([\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2]_\infty) + ([\text{H}_2]_0 - [\text{H}_2]_\infty) = 2[\text{H}_2\text{O}], \quad (1.46)$$

которое эквивалентно стехиометрическому уравнению (1.10). Формулы (1.46) и (1.10) означают равенство числа атомов как кислорода, так и водорода до и после реакции, а также то, что из трех объемов прореагировавшего кислорода с водородом получаются два объема парообразной воды.

Из подробного рассмотрения реакций (1.10) — (1.12) ясно, что каждое из остальных стехиометрических равенств (1.7) — (1.9) представляет краткую запись соответствующего процесса, прошедшего до его полного завершения, когда все промежуточные лабильные формы исчезли, превратившись в конечные продукты, представленные в правых частях равенств (1.7) — (1.9).

Конечно, в реальности химические процессы редко протекают до конца и именно по написанной для него стехиометрической схеме. В таком случае говорят о *выходе* целевого продукта *от теоретического* [11]. Такая терминология представляется некорректной, ибо адекватная теория и должна предсказывать правильную величину выхода вместе с выходом всех побочных (нежелательных для экспериментатора) продуктов. Поэтому более правильно говорить о *выходе* целевого продукта *от стехиометрического*, т. е. о выходе от максимального возможного, допускаемого стехиометрическим равенством.

Глава 2

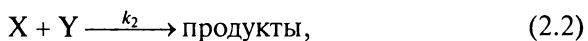
КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ РАСЧЕТЫ РЕАГЕНТОВ

2.1. Формальная химическая кинетика

В конце гл. 1 было указано, что химическая реакция в редких случаях идет абсолютно точно в соответствии со своей стехиометрической схемой. Во-первых, реакция может не дойти до конца; во-вторых, помимо основного процесса возможны не предусмотренные стехиометрией побочные реакции; наконец, в-третьих, и при технической реализации процесса, и в лабораторном эксперименте часто требуется знать временной ход расходования исходных реагентов и наработки конечных продуктов. Все эти задачи решаются методами *формальной химической кинетики* (ФХК).

Для гомогенных реакций подход ФХК заключается, прежде всего, во введении *концентраций* $[X_i]$ всех участвующих химических компонентов X_i ($i = 1, \dots, n$). Во-вторых, следует установление полного детального механизма (*кинетической схемы*) брутто-процесса, т.е. выявление *всех m* элементарных реакций, обеспечивающих его протекание. При этом каждая элементарная реакция характеризуется *константой скорости* k_j ($j = 1, \dots, m$). В-третьих, составляются *кинетические уравнения*, соответствующие принятой кинетической схеме. Кинетические уравнения в случае гомогенного брутто-процесса образуют систему n (по числу компонентов X_i) обыкновенных ДУ. Наконец, в-четвертых, для записанных кинетических ДУ решается задача Коши (либо краевая, либо на управление), соответствующая конкретной форме реализации данного брутто-процесса.

Концентрацию каждого компонента можно выражать в разных единицах. Для составления и интегрирования кинетических ДУ удобнее всего единицы молекул/см³. Дело в том, что в соответствии с *законом действия масс* [16] скорость (v) элементарных реакций



пропорциональна содержанию в единице объема каждого типа реагирующих частиц:

$$v_1 = -\frac{d[X]}{dt} = k_1 [X], \quad (2.4)$$

$$v_2 = -\frac{d[X]}{dt} = -\frac{d[Y]}{dt} = k_2 [X][Y], \quad (2.5)$$

$$v_3 = -\frac{d[X]}{dt} = -\frac{d[Y]}{dt} = -\frac{d[Z]}{dt} = k_3 [X][Y][Z]. \quad (2.6)$$

Содержание же $[X]$ частиц типа X в единице объема и есть их концентрация в единицах молекул/см³.

Но концентрацию в единицах молекул/см³ химик не может измерить непосредственно. В лучшем случае весовым способом он может приготовить смесь, где содержание компонентов известно и выражено в единицах моль/л. Такая ситуация обычна при работе с жидкофазными гомогенными реакциями. А в газовой фазе химик обычно измеряет давление и температуру реагирующих компонентов. Перевод давления в единицы молекул/см³ или моль/л и обратно дан в табл. 2.1.

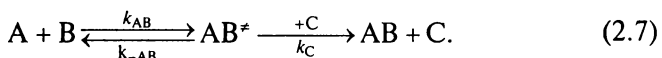
После выявления всех компонентов брутто-процесса и введения их концентраций составляют кинетическую схему процесса,

**Пересчет единиц концентрации [...] из одной размерности в другую
(T — температура, К)**

[...]	молекул/см ³	моль/л	кгс/см ²	мм рт. ст.	Па
молекул/см ³	1	$1,661 \cdot 10^{-21}$	$1,362 \cdot 10^{-22} T$	$1,035 \cdot 10^{-19} T$	$1,377 \cdot 10^{-17} T$
моль/л	$6,022 \cdot 10^{20}$	1	$0,082 T$	$62,34 T$	$8290 T$
кгс/см ²	$7,34 \cdot 10^{21} / T$	$12,19 / T$	1	760	$1,01 \cdot 10^5$
мм рт. ст.	$9,66 \cdot 10^{18} / T$	$0,016 / T$	$1,32 \cdot 10^{-3}$	1	133
Па	$7,26 \cdot 10^{16} / T$	$1,206 \cdot 10^{-4} / T$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	0,00752	1

т. е. совокупность происходящих в системе *элементарных реакций*. Последние всегда имеют целый *порядок* — сумму показателей степени концентраций реагентов в правой части кинетических уравнений (2.4) — (2.6).

Элементарные реакции бывают только 1-го и 2-го порядков, чему соответствуют истинные моно- и бимолекулярные реакции. Запись (2.6) для будто бы элементарной реакции 3-го порядка является не более чем условной краткой записью для совокупности более простых реакций в схеме Линдемана [17]:



Здесь для концентрации активированной молекулы AB^* следует записать кинетическое уравнение

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = k_{AB}[A][B] - k_{-AB}[AB^*] - k_C[C][AB^*]. \quad (2.8)$$

Ф. Линдеман первым обратил внимание на то, что промежуточные лабильные молекулы AB^* образуются и дезактивируются так быстро, что их концентрации всегда подстраиваются под концентрации менее реакционноспособных частиц A , B и C , так что производная $d[AB^*]/dt$ почти точно равна нулю. В результате, из (2.8) для квазистационарной концентрации $[AB^*]_{ст}$ следует:

$$[AB^*]_{ст} = \frac{k_{AB}[A][B]}{k_{-AB} + k_C[C]}. \quad (2.9)$$

Тогда окончательно для скорости образования конечного продукта AB имеем

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_C[C][AB^*] = \frac{k_{AB}k_C}{k_{-AB} + k_C[C]}[A][B][C]. \quad (2.10)$$

Из (2.10) видно, что при очень высокой концентрации «третьего тела» С рекомбинация (2.7) протекает по закону второго порядка

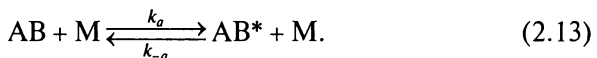
$$\frac{d[AB]}{dt} = k_{AB}[A][B], \text{ если } k_C[C] \gg k_{-AB}. \quad (2.11)$$

Напротив, при достаточно низких концентрациях «инертного» компонента С рекомбинация (2.7) протекает по закону третьего порядка:

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_{AB}k_C}{k_{-AB}}[A][B][C], \text{ если } k_C[C] \ll k_{-AB}. \quad (2.12)$$

В правой части (2.12) величину $k^{III} = k_{AB}k_C/k_{-AB}$ можно принять за кажущуюся константу скорости «тройной рекомбинации», но на самом деле, как мы только что убедились, истинных тримолекулярных элементарных реакций в химии нет.

Похоже, что в химии нет и истинных мономолекулярных реакций. Да, радиоактивный распад, либо радиационная дезактивация возбужденных атомно-молекулярных частиц протекает по истинно мономолекулярному механизму. Но, опять-таки в соответствии со схемой Линдемана, чтобы некоторая молекула АВ распалась на фрагменты А и В, молекула АВ должна предварительно активироваться столкновением с посторонней частицей М:



Затем активированная молекула АВ* с константой скорости k^* переходит в состояние распада АВ*:



Совокупности элементарных реакций (2.13) и (2.14) соответствует кинетическое уравнение для концентрации [АВ*]:

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = k_a[AB][M] - k_{-a}[AB^*][M] - k^*[AB^*]. \quad (2.15)$$

Для квазистационарной концентрации промежуточных лабильных частиц АВ* согласно (2.15):

$$[AB^*]_{ст} = \frac{k_a[AB][M]}{k^* + k_{-a}[M]}. \quad (2.16)$$

Окончательно для скорости диссоциации получаем:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k^*[AB^*]_{ст} = \frac{k_a k^*}{k^* + k_{-a}[M]}[M][AB]. \quad (2.17)$$

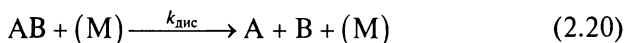
При очень высоких концентрациях «инертного компонента» М диссоциация молекул АВ протекает по закону 1-го порядка:

$$-\frac{d[AB]}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{k_a k^*}{k_{-a}} [AB], \text{ если } k_{-a}[M] \gg k^*. \quad (2.18)$$

Напротив, при достаточно низких концентрациях компонента М диссоциация идет по закону 2-го порядка:

$$-\frac{d[AB]}{dt} = k_a [M][AB], \text{ если } k_{-a}[M] < k^*. \quad (2.19)$$

Итак, в химии известны только истинно, бимолекулярные элементарные реакции. Элементарные реакции 1-го и 3-го порядков — уже некоторые приближения для достаточно сложных процессов. Более того, порядок одной и той же реакции может меняться в зависимости от суммарной концентрации всех компонентов. Так, реакции диссоциации



при очень низких давлениях протекают по закону 2-го порядка по концентрациям [AB] и [M] (согласно (2.19)), затем отклоняются от 2-го порядка по мере повышения концентрации компонента М (роль которого могут играть и сами молекулы АВ) и, наконец, в пределе высоких концентраций [M] приобретают точно 1-й порядок (согласно (2.18)).

Аналогична ситуация и в реакциях рекомбинации

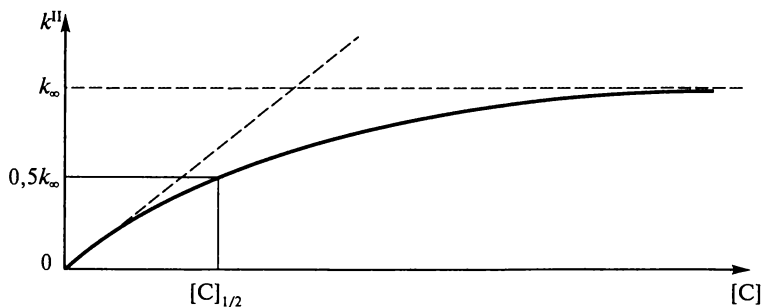
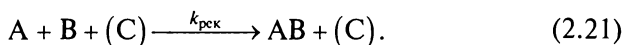


Рис. 2.1. График зависимости константы скорости k^{II} от концентрации $[C]$: k_{∞} — асимптотическое значение k^{II} при $[C] \rightarrow \infty$; $[C]_{1/2}$ — обозначена концентрация $[C]$, при которой $k^{II} = 0,5k_{\infty}$

При низких концентрациях [C] кажущаяся «бимолекулярная» (по реагентам А и В) константа скорости

$$k^{II} = \frac{k_{AB}}{1 + k_{-AB}/k_C [C]} = \begin{cases} \frac{k_{AB}k_C}{k_{-AB}} [C], & \text{если } k_C [C] \ll k_{-AB}, \quad (2.22a) \\ k_{AB}, & \text{если } k_C [C] \gg k_{-AB}, \quad (2.22b) \end{cases}$$

линейно зависит от [C], т.е. рекомбинация (2.21) идет по закону 3-го порядка (согласно (2.12)). По мере роста [C] «константа» скорости k^{II} увеличивается так, что рекомбинация (2.21) протекает по некоторому закону, промежуточному между 2-м и 3-м порядками. Наконец, в пределе высоких концентраций, когда $k_C [C] \gg k_{-AB}$, константа скорости k^{II} оказывается равной k_{AB} , так что реакция (2.21) приобретает в точности 2-й порядок (рис. 2.1).

Выше мы убедились, что в химии известны только бимолекулярные реакции, а из истинно мономолекулярных — только радиационные переходы. Порядок же элементарных реакций может быть 1-м, 2-м, 3-м и даже переменным (от 1-го до 3-го). Что же касается сложных процессов, то в них экспериментально наблюдаемый порядок может быть и целочисленным, и дробным, и даже отрицательным.

2.2. Схемы, интегрируемые в конечном виде (детерминистский формализм)

Рассмотрим реакцию 1-го порядка



чему соответствует, к примеру, радиоактивный распад нуклида А в нуклид В. Кинетическое уравнение для схемы (2.23):

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = \frac{d[B]_t}{dt} = k[A]_t \quad (2.24)$$

с начальными условиями

$$[A]_0 = a, \quad [B]_0 = 0, \quad \text{при } t = 0. \quad (2.25)$$

Система двух уравнений (2.24) имеет первый интеграл

$$[B]_t = a - [A]_t. \quad (2.26)$$

Решение задачи Коши (2.24), (2.25) дает

$$[A]_t = a e^{-kt}, \quad (2.27)$$

откуда с помощью (2.26) получаем

$$[B]_t = a(1 - e^{-kt}). \quad (2.28)$$

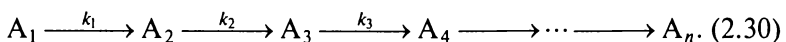
Прямая кинетическая задача полностью решена. Обратная кинетическая задача состоит в отыскании константы скорости из параметров экспериментально измеренной кинетической кривой. Допустим, что измерено время $t_{1/2}$, за которое концентрация $[A]_t$ упала в два раза по сравнению с начальным значением a . Тогда из (2.27):

$$0,5a = a \exp(-kt_{1/2}), \quad (2.29)$$

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693147}{t_{1/2}}. \quad (2.29a)$$

Вообще, любая совокупность реакций 1-го порядка (параллельных, последовательных, разветвляющихся, ...) описывается кинетическими ДУ 1-го порядка [16, 18]. Если у всех реакций 1-го порядка рассматриваемой совокупности константы скорости не зависят от времени, то соответствующие кинетические уравнения представлены системой обыкновенных ДУ 1-го порядка с постоянными коэффициентами, а такие системы всегда интегрируются аналитически [14]. Если константы скорости зависят от времени (такая ситуация реализуется, если константы скорости зависят от температуры, а температура реакционной среды изменяется в ходе процесса), то кинетические уравнения будут представлены системой обыкновенных ДУ 1-го порядка с коэффициентами, зависящими от времени. Такие системы ДУ всегда интегрируются в квадратурах [14]. Таким образом, для любой совокупности реакций 1-го порядка решение прямой кинетической задачи не представляет особых математических трудностей и всегда возможно, если не в конечном виде, то в квадратурах. Приведем результат решения прямой кинетической задачи для двух совокупностей реакций 1-го порядка, интересных с практической и теоретической точек зрения.

В химической технологии часто встречается задача о последовательности реакций 1-го порядка



Такие схемы реализуются, к примеру, при радиоактивном распаде продуктов деления урана либо при деградации в естественной среде химикатов, созданных руками человека. Решение прямой кинетической задачи для схемы (2.30) в случае $n = 3$ с начальными условиями

$$[A_1] = a, \quad [A_i]_0 = 0 \quad \text{для } i > 1 \quad (2.31)$$

имеет следующий вид [16]:

$$\left. \begin{aligned} [A_1]_t &= ae^{-k_1 t}, \\ [A_2]_t &= a \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \\ [A_3]_t &= a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right). \end{aligned} \right\} \quad (2.32)$$

Аналогично для $n = 4$ и тех же начальных условий (2.31):

$$\left. \begin{aligned} [A]_t &= ae^{-k_1 t}, \\ [A_2]_t &= \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \\ [A_3]_t &= ak_1 k_2 \left[\frac{e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} + \frac{e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_2 - k_3)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right], \\ [A_4]_t &= a \left[1 - \frac{k_2 k_3 e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} - \frac{k_1 k_3 e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_2 - k_3)} - \frac{k_1 k_2 e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (2.33)$$

Получены явные решения и для более высоких значений n [9, 16].

Наличие явного аналитического решения прямой кинетической задачи позволяет решать и обратную кинетическую задачу. Например, при $n = 3$ первое из уравнений (2.32) позволяет по формуле (2.29) отыскивать значение k_1 , если имеется экспериментально измеренная кривая $[A_1]_t$. Затем из средней формулы (2.32) получаем в точке максимума (t_{\max}) концентрации $[A_2]_t$:

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (2.34)$$

Поскольку значение k_1 уже известно, то по формуле (2.34) можно найти значение k_2 , и т. д.

Теперь рассмотрим кольцевую схему реакций 1-го порядка:

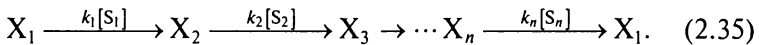


Схема (2.30) может быть представлена истинно мономолекулярными реакциями типа радиоактивного распада нуклидов, либо реакции радиационной дезактивации молекулы А, находящейся в разных энергетических состояниях A_i . Напротив, кольцевая схема (2.35) принципиально не может быть последовательностью мономолекулярных превращений, поскольку в таком случае схема (2.35) нарушала бы 2-е или даже 1-е начало термодинамики. Однако, если каждая i -я стадия в схеме (2.35) является бимолекулярным процессом с участием большого избытка субстрата S_i , то в пренебрежении убылью субстрата каждую i -ю стадию в схеме

(2.35) можно рассматривать как реакцию 1-го порядка с константой скорости $\lambda_i = k_i[S_i]_0$. Такие кольцевые схемы реакций 1-го порядка реализуются в живой клетке [19]. Кинетические уравнения для схемы (2.35) имеют следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= \lambda_n x_n - \lambda_1 x_1, \\ \frac{dx_2}{dt} &= \lambda_1 x_1 - \lambda_2 x_2, \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{dx_n}{dt} &= \lambda_{n-1} x_{n-1} - \lambda_n x_n \end{aligned} \right\} \quad (2.36)$$

с начальными условиями

$$x_1 = 1, \quad x_2 = x_3 = \dots = x_n = 0 \text{ при } t = 0. \quad (2.37)$$

Здесь $x_i = [X_i]/[X_1]_0$, где $[X_1]_0$ — начальная концентрация компонента X_1 .

Решение задачи Коши (2.36), (2.37) было выполнено в [20]. Так, для $n = 3$ получено:

$$\left. \begin{aligned} x_1(t) &= \frac{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{M} \left[\frac{1}{\lambda_1} + \left(\frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3} + \frac{\lambda_2^2 + \lambda_3^2 - \lambda_1 \lambda_2 - \lambda_1 \lambda_3}{\lambda_2 \lambda_3 \sqrt{\Delta}} \right) e^{-\frac{1}{2}Lt} \operatorname{ch} \left(\frac{\sqrt{\Delta}}{2} t \right) \right], \\ x_2(t) &= \frac{\lambda_1 \lambda_3}{M} \left[1 - e^{-\frac{1}{2}Lt} \operatorname{ch} \left(\frac{\sqrt{\Delta}}{2} t \right) + \frac{2M - \lambda_3 L}{\lambda_3 \sqrt{\Delta}} e^{-\frac{1}{2}Lt} \operatorname{sh} \left(\frac{\sqrt{\Delta}}{2} t \right) \right], \\ x_3(t) &= \frac{\lambda_1 \lambda_2}{M} \left[1 - e^{-\frac{1}{2}Lt} \operatorname{ch} \left(\frac{\sqrt{\Delta}}{2} t \right) - \frac{L}{\sqrt{\Delta}} e^{-\frac{1}{2}Lt} \operatorname{sh} \left(\frac{\sqrt{\Delta}}{2} t \right) \right], \end{aligned} \right\} \quad (2.38)$$

где $L = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, $M = \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \lambda_3 + \lambda_2 \lambda_3$, $\Delta = L^2 - 4M > 0$. Если же $\Delta < 0$, то вместо (2.38) имеем:

$$\left. \begin{aligned} x_1(t) &= \frac{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{M} \left[\frac{1}{\lambda_1} + \left(\frac{\lambda_2 + \lambda_3}{\lambda_2 \lambda_3} \cos \frac{\sqrt{-\Delta}}{2} t + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\lambda_2^2 + \lambda_3^2 - \lambda_1 \lambda_2 - \lambda_1 \lambda_3}{\lambda_2 \lambda_3 \sqrt{-\Delta}} \sin \frac{\sqrt{-\Delta}}{2} t \right) e^{-\frac{1}{2}Lt} \right], \\ x_2(t) &= \frac{\lambda_2 \lambda_3}{M} \left[1 - \left(\cos \frac{\sqrt{-\Delta}}{2} t - \frac{2M - \lambda_3 L}{\lambda_3 \sqrt{-\Delta}} \sin \frac{\sqrt{-\Delta}}{2} t \right) e^{-\frac{1}{2}Lt} \right], \\ x_3(t) &= \frac{\lambda_1 \lambda_2}{M} \left[1 - \left(\cos \frac{\sqrt{-\Delta}}{2} t + \frac{L}{\sqrt{-\Delta}} \sin \frac{\sqrt{-\Delta}}{2} t \right) e^{-\frac{1}{2}Lt} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (2.39)$$

Таким образом, (2.36) при $n = 3$ является минимальной кольцевой кинетической схемой, обладающей колебательными решениями (2.39), хотя и затухающими. И это — общее правило: только кольцевые схемы способны порождать колебательные режимы.

Теперь перейдем к рассмотрению реакций 2-го порядка. Простейший случай — рекомбинация атомов X при постоянной концентрации «третьего тела» M:



Соответствующие кинетические уравнения имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[X]}{dt} &= -2k^M [M][X]^2, \\ \frac{d[X_2]}{dt} &= k^M [M][X]^2 \end{aligned} \right\} \quad (2.41)$$

с начальными условиями

$$[X] = x_0, \quad [X_2] = 0 \quad \text{при } t = 0. \quad (2.42)$$

Система (2.41) имеет первый интеграл

$$[X] + 2[X_2] = x_0, \quad (2.43)$$

что позволяет свести задачу Коши (2.41), (2.42) к интегрированию первого уравнения (2.41). В результате получаем

$$\left. \begin{aligned} [X]_t &= \frac{x_0}{1 + 2x_0 k^M [M] t}, \\ [X_2]_t &= \frac{x_0}{2} \left(1 - \frac{[X]_t}{x_0} \right) = \frac{x_0^2 k^M [M] t}{1 + 2x_0 k^M [M] t}. \end{aligned} \right\} \quad (2.44)$$

Прямая кинетическая задача для рекомбинации (2.40) решена аналитически, что позволяет получить в явном виде и решение обратной кинетической задачи. Например, пусть $t_{1/2}$ — время, за которое исходная концентрация $[X]_t$ падает вдвое; из первого уравнения (2.44) следует:

$$\frac{x_0}{2} = \frac{x_0}{1 + 2x_0 k^M [M] t_{1/2}},$$

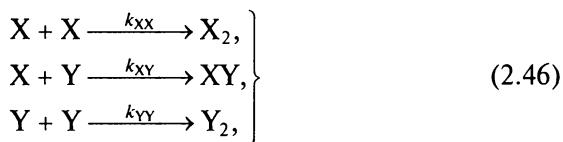
откуда окончательно:

$$k^M = \frac{1}{2x_0 [M] t_{1/2}}. \quad (2.45)$$

2.3. Схемы, сводящиеся к квадратуре (детерминистский формализм)

Выше были рассмотрены кинетические схемы, прямая кинетическая задача для которых интегрируется в явном виде в элементарных функциях. Наличие подобных решений позволяет также в элементарных функциях найти решение соответствующей обратной кинетической задачи. Конечно, такая удобная ситуация складывается лишь в случае простейших кинетических схем. Уже при небольшом их усложнении задача интегрирования кинетических ДУ существенно усложняется. Ограничимся не самыми сложными схемами, для которых кинетические ДУ удастся свести к квадратурам (интегральным выражениям [14]).

Рассмотрим рекомбинационную схему (2.40), когда компонент X представлен двумя изотопными формами (X и Y), либо двумя близкими по реакционной способности компонентами (скажем, рекомбинирующими галогенами $Cl + Cl$, $Cl + Br$, $Br + Br$, либо сходными рекомбинирующими радикалами $R_1 + R_1$, $R_1 + R_2$, $R_2 + R_2$, и т.д.). Итак, обобщаем схему (2.40) до следующей:



где константы скорости не зависят от времени. Кинетические ДУ для схемы (2.46):

$$\left. \begin{aligned} -\frac{d[X]}{dt} &= 2k_{XX}[X]^2 + k_{XY}[X][Y], \\ -\frac{d[Y]}{dt} &= 2k_{YY}[Y]^2 + k_{XY}[X][Y], \\ \frac{d[X_2]}{dt} &= k_{XX}[X]^2, \quad \frac{d[XY]}{dt} = k_{XY}[X][Y], \quad \frac{d[Y_2]}{dt} = k_{YY}[Y]^2 \end{aligned} \right\} \quad (2.47)$$

с начальными условиями

$$[X] = [X]_0, \quad [Y] = [Y]_0, \quad [X_2] = [XY] = [Y_2] = 0 \text{ при } t = 0. \quad (2.48)$$

Уравнения (2.47) имеют два первых интеграла

$$\begin{aligned} [X]_0 &= [X] + 2[X_2] + [XY], \\ [Y]_0 &= [Y] + 2[Y_2] + [XY]. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Первые два уравнения (2.47) отделяются от остальных и сводятся к решению одного уравнения:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\alpha y^2 + xy}{\beta x^2 + xy}, \quad (2.50)$$

где введены безразмерные концентрации

$$x = \frac{[X]}{[X]_0 + [Y]_0}, \quad y = \frac{[Y]}{[X]_0 + [Y]_0} \quad (2.51)$$

и безразмерные константы скорости

$$\alpha = \frac{2k_{XX}}{k_{XY}}, \quad \beta = \frac{2k_{YY}}{k_{XY}}. \quad (2.52)$$

Очевидно, что начальные значения $x = x_0$, $y = y_0$ обладают свойством

$$x_0 + y_0 = 1. \quad (2.53)$$

Пусть $\alpha > 1 > \beta$. Тогда интегрирование ДУ (2.50) дает [21]

$$x = x_0 U^{\frac{\beta}{1-\beta}} \left(\frac{U + \frac{x_0}{y_0} \frac{1-\beta}{\alpha-1}}{1 + \frac{x_0}{y_0} \frac{1-\beta}{\alpha-1}} \right)^{\frac{1-\alpha\beta}{(\alpha-1)(1-\beta)}}, \quad (2.54)$$

$$y = \frac{y_0}{x_0} U x, \quad (2.55)$$

где параметр U за время реакции изменяется от 1 (при $t = 0$) до ∞ (при $t \rightarrow \infty$).

Подстановка (2.54), (2.55) в последние три уравнения (2.47) и их интегрирование приводит к выражению концентраций конечных продуктов через квадратуры [21]:

$$[X_2] = \frac{\beta}{\alpha-1} \frac{x_0^2 ([X]_0 + [Y]_0)}{2y_0 \left(1 + \frac{x_0}{y_0} \frac{1-\beta}{\alpha-1} \right)^{\frac{1-\alpha\beta}{(\alpha-1)(1-\beta)}}} \times \int_U^1 z^{\frac{\beta}{1-\beta}-1} \left(z + \frac{x_0}{y_0} \frac{1-\beta}{\alpha-1} \right)^{\frac{2-\alpha-\beta}{(\alpha-1)(1-\beta)}} dz. \quad (2.56)$$

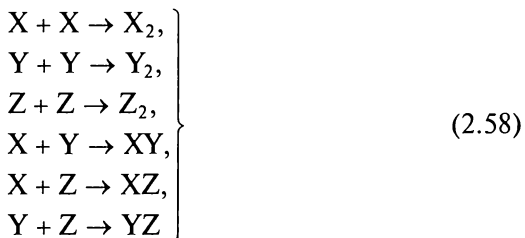
Остальные концентрации $[XY]$ и $[Y_2]$ в зависимости от U можно найти по формулам (2.49), используя (2.54) — (2.56). Наконец, связь между параметром U и временем t устанавливается квадратурой

$$t = \frac{\beta}{2k_{XX}y_0(\alpha-1)} \left(1 + \frac{x_0}{y_0} \frac{1-\beta}{\alpha-1}\right)^{\frac{1-\alpha\beta}{(\alpha-1)(\beta-1)}} \times$$

$$\times \int_U^1 \frac{\left(z + \frac{x_0}{y_0} \frac{1-\beta}{\alpha-1}\right)^{\frac{2\alpha\beta-\alpha-\beta}{(\alpha-1)(\beta-1)}}}{z^{1/(1-\beta)}} dz. \quad (2.57)$$

Уравнения (2.47) проинтегрированы [21] и для других соотношений констант скорости при $\alpha > \beta > 1$; $1 > \alpha > \beta$; $\alpha > 1 = \beta$; $\alpha = 1 > \beta$; $\alpha = \beta \neq 1$; $\alpha = \beta = 1$.

Решение кинетической задачи в виде квадратур хотя и менее удобно и наглядно, чем аналитическое, все-таки является большой удачей и возможно далеко не всегда. Например, в случае одновременной рекомбинации сразу трех близких радикалов



соответствующие кинетические ДУ уже не удастся решить в квадратурах, так что остается только возможность их численного решения, либо решения в виде бесконечных рядов [21]. Квадратуры же часто удастся как-то проанализировать, упростить и даже свести к аналитическому выражению. Для иллюстрации рассмотрим две предельные ситуации в кинетической схеме (2.46).

Пусть реагенты X и Y идентичны по рекомбинационной способности:

$$k_{XX} = \frac{1}{2} k_{XY} = k_{YY} \equiv k. \quad (2.59)$$

В этом случае решение прямой кинетической задачи можно выразить через элементарные функции:

$$\left. \begin{array}{l} x = \frac{x_0}{1+2kt}, \quad y = \frac{y_0}{1+2kt}, \\ [X_2] = \frac{x_0^2}{2} \left(1 - \frac{1}{1+2kt}\right), \quad [XY] = x_0 y_0 \left(1 - \frac{1}{1+2kt}\right), \\ [Y_2] = \frac{y_0^2}{2} \left(1 - \frac{1}{1+2kt}\right). \end{array} \right\} \quad (2.60)$$

Теперь рассмотрим другой предельный случай, когда реагент X рекомбинирует гораздо быстрее реагента Y:

$$k_{XX} \gg \frac{1}{2} k_{XY} \gg k_{YY}, \text{ где } \frac{1}{2} k_{XY} = \sqrt{k_{XX} k_{YY}}. \quad (2.61)$$

Введем обозначения

$$\tau \equiv 2k_{XX}t, \quad \alpha = k_{YY}/k_{XX} \ll 1. \quad (2.62)$$

В этом случае из интегральных решений (2.54) — (2.57) удается получить решение в элементарных функциях [22]:

$$x = \frac{\sqrt{\alpha} y_0}{\left(1 + \sqrt{\alpha} \frac{y_0}{x_0}\right) \exp(\sqrt{\alpha} y_0 \tau) - 1},$$

$$[X_2]_t = \sqrt{\alpha} y_0 \left[\frac{z}{z - (1 + \sqrt{\alpha} y_0 x_0)^{-1}} + \ln \frac{z - (1 + \sqrt{\alpha} y_0/x_0)^{-1}}{z} \right]_s, \quad (2.63)$$

где $s = \exp(2\sqrt{\alpha} y_0 k_{XX} t)$.

Концентрации остальных компонентов $[XY]$ и $[Y_2]$ отыскиваются из интегралов (2.49). В частности, для самого интересного случая $t = \infty$ получаем из (2.63):

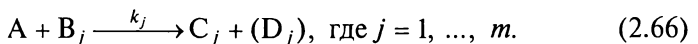
$$[X_2]_\infty = \frac{x_0}{2} + \frac{\sqrt{\alpha}}{2} (1 - x_0) \ln \frac{\sqrt{\alpha} y_0/x_0}{1 + \sqrt{\alpha} y_0/x_0}. \quad (2.64)$$

Если концентрации исходных реагентов одинаковы ($x_0 = y_0 = 0,5$), то (2.64) упрощается:

$$[X_2]_\infty = \frac{1}{4} \left(1 + \sqrt{\alpha} \ln \frac{\sqrt{\alpha}}{1 + \sqrt{\alpha}} \right). \quad (2.65)$$

Формулы (2.64) и (2.65) позволяют просто решать обратную кинетическую задачу для схемы (2.46).

Рассмотрим еще одну кинетическую схему, допускающую интегрирование в квадратурах:



Такая схема соответствует бимолекулярной рекомбинации (если D_j отсутствует), либо бимолекулярной реакции компонента A с суммой сходных реагентов B_j , которые могут быть представлены, к примеру, изотопными аналогами одного и того же вещества B, либо гомологичными молекулами B_j со сходной реакционной способностью.

Кинетической схеме (2.66) соответствуют следующие кинетические ДУ:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -\sum_j k_j [A][B_j], \\ \frac{d[B_j]}{dt} &= -k_j [A][B_j], \\ \frac{d[C_j]}{dt} &= k_j [A][B_j], \\ (j &= 1, \dots, m) \end{aligned} \right\} \quad (2.67)$$

с начальными условиями

$$[A] = a_0, \quad [B_j] = b_j, \quad [C_j] = 0 \text{ при } t = 0 \text{ для всех } j.$$

Система (2.67) имеет $m + 1$ первых интегралов

$$\begin{aligned} [A] - \sum_j [B_j] &= a_0 - \sum_j b_j, \\ [B_j] + [C_j] &= b_j, \end{aligned} \quad (2.68)$$

так что для полного решения прямой кинетической задачи для схемы (2.66) достаточно проинтегрировать m уравнений (2.67). Без уменьшения общности задачи будем считать, что константы скорости k_j перенумерованы в порядке их возрастания:

$$k_1 < k_2 < \dots < k_m. \quad (2.69)$$

В силу этого условия концентрация компонента B_1 если и обратится в нуль, то в самую последнюю очередь. Поэтому можно обе части второго уравнения (2.67) разделить на обе части уравнения $d[B_1]/dt = -k_1 [A][B_1]$:

$$\frac{d[B_j]}{d[B_1]} = \gamma_j \frac{[B_j]}{[B_1]}, \quad (j = 2, \dots, m), \quad (2.70)$$

где

$$\gamma_j = k_j/k_1 > 1. \quad (2.71)$$

Интегрирование уравнений (2.70) дает

$$[B_j] = \beta_j \left(\frac{[B_1]}{b_1} \right)^{\gamma_j}, \quad (j = 2, \dots, m). \quad (2.72)$$

Подстановка (2.72) в (2.68) позволяет получить и остальные концентрации как функции одного параметра — концентрации $[B_1]$:

$$\left. \begin{aligned} [A] &= a_0 - \sum_j b_j + \sum_j b_j \left(\frac{[B_1]}{b_1} \right)^{\gamma_j}, \\ [C_j] &= b_j - b_j \left(\frac{[B_1]}{b_1} \right)^{\gamma_j}, \quad (j = 1, \dots, m). \end{aligned} \right\} \quad (2.73)$$

Осталось найти связь этого параметра с абсолютным временем. Для этого подставим значения (2.73) во второе уравнение (2.67), разделим переменные и проинтегрируем:

$$-k_1 b_1 t = \int_1^{[B_1]/b_1} \frac{dz}{z \left(2 \frac{a_0}{b_1} - \sigma + z + \sum_{j=2}^m \frac{b_j}{b_1} z^{\gamma_j} \right)}. \quad (2.74)$$

Здесь

$$\sigma = \left(a_0 + \sum_j b_j \right) / b_1, \quad (2.75)$$

где в скобках — сумма концентраций всех начальных компонентов.

Итак, прямая кинетическая задача для схемы (2.66) сведена к элементарным функциям (2.72), (2.73) и одной квадратуре (2.74). В силу (2.71) в знаменателе интеграла (2.74) полином содержит z в степенях $\gamma_j > 1$. В некоторых случаях, когда γ_j — целые числа, в (2.74) удастся произвести интегрирование [23]. Например, пусть $m = 2$, $\gamma_2 = 2$. Тогда, если $2a_0 \neq b_1\sigma$ и

$$\Delta = 1 - \frac{4b_2}{b_1} \left(\frac{2a_0}{b_1} - \sigma \right) > 0, \quad (2.76)$$

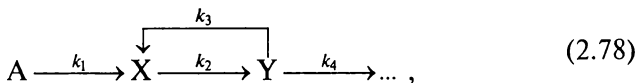
то

$$e^{-2k_1(2a_0 - \sigma b_1)t} = \frac{[B_1]^2 (2a_0 + (1 - \sigma)b_1 + b_2)}{b_1^2 (2a_0 - \sigma b_1 + [B_1] + b_2 [B_1]^2)} \times \left(\frac{2b_2 + b_1 (1 - \sqrt{\Delta})}{2b_2 + b_1 (1 + \sqrt{\Delta})} \frac{2b_2 [B_1] + b_1^2 (1 + \sqrt{\Delta})}{2b_2 [B_1] + b_1^2 (1 - \sqrt{\Delta})} \right)^{1/\sqrt{\Delta}} \quad (2.77)$$

Прямая кинетическая задача решена в элементарных функциях.

Некоторые обобщения кинетической схемы (2.66), по-прежнему сводящиеся к одной квадратуре, изучены в [23, 24].

Большое практическое и теоретическое значение имеет не интегрируемая в конечном виде кольцевая кинетическая схема Лотки—Вольтерра. В 1910 г. А. Лотка [25] рассмотрел схему последовательных реакций



в которой вторая реакция $X \rightarrow Y$ является автокаталитической. Если обозначить через A , x , y концентрации компонентов A , X и Y , соответственно, то для схемы (2.78) следует записать следующую систему кинетических ДУ:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 A - k_2 xy, \quad \frac{dy}{dt} = k_3 xy - k_4 y. \quad (2.79)$$

А. Лотка рассматривал *открытую систему*, т. е. пренебрегал расходом X и не учитывал продукты превращения компонента Y.

Если ввести безразмерные величины:

$$U = \frac{k_3}{k_4} x, \quad V = \frac{k_2 k_4}{k_1 k_3 A} y, \quad \tau = k_4 t, \quad \alpha = \frac{k_1 k_3 A}{k_4^2}, \quad (2.80)$$

то уравнения (2.79) упрощаются:

$$\frac{dU}{d\tau} = \alpha(1 - UV), \quad \frac{dV}{d\tau} = UV - V. \quad (2.81)$$

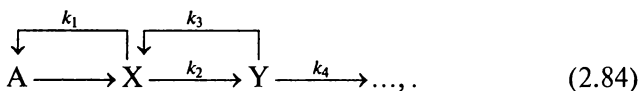
Вблизи положения равновесия ($U_0 = V_0 = 1$) соответствующая линейная система ДУ имеет характеристическое уравнение с корнями

$$\lambda_{1,2} = \frac{\alpha}{2} \pm \sqrt{\frac{\alpha^2}{4} - \alpha}. \quad (2.82)$$

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

$$\omega = \sqrt{k_1 k_3 A}. \quad (2.83)$$

Работы А. Лотки [25, 26] были развиты В. Вольтерра [27, 28], который рассмотрел кинетическую схему, содержащую две последовательные автокаталитические реакции:



Для этой схемы вместо (2.79) получаются следующие ДУ:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 Ax - k_2 xy, \quad \frac{dy}{dt} = k_3 xy - k_4 y. \quad (2.85)$$

Если ввести безразмерные величины

$$U = \frac{k_3}{k_4} x, \quad V = \frac{k_2}{k_1 A} y, \quad \tau = k_4 t, \quad \alpha = \frac{k_1 A}{k_4}, \quad (2.86)$$

то уравнения (2.85) можно переписать в более компактном виде:

$$\frac{dU}{d\tau} = \alpha(U - UV), \quad \frac{dV}{d\tau} = UV - V, \quad (2.87)$$

или

$$\frac{dU}{dV} = \alpha \frac{U(1 - V)}{V(U - 1)}. \quad (2.88)$$

$$UV^{\alpha}e^{-(U+\alpha V)} = \text{const.} \quad (2.89)$$

В. Вольтерра применил [27] кинетическую схему (2.84) 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 за счет уменьшения биомассы продуцентов, k_4 — константа скорости естественной гибели особей Y . Все величины (2.86) неотрицательны, а из (2.87) видно, что dU/dt и dV/dt никогда не обращаются в нуль одновременно. Следовательно, в схеме (2.84) устанавливаются *незатухающие* концентрационные колебания.

Работа В. Вольтерра [27] произвела большое впечатление на математиков и явилась толчком к развитию нового научного направления в теории ДУ. Стало ясно, что даже простейшие системы с *отрицательной обратной связью* обладают чрезвычайно сложным поведением, неожиданным и непредсказуемым с позиций повседневного опыта. Математическое исследование систем с обратными связями способствовало возникновению *кибернетики* — науки об управлении и саморегуляции сложных динамических систем [29].

Однако на биологов изыскания Вольтерра произвели меньшее впечатление, ибо кинетические уравнения (2.85) никогда не давали точного описания конкретных ситуаций. Некоторые биологи обвинили В. Вольтерру в лженаучном *редукционизме* — сведении сложных биологических явлений к упрощенным механическим схемам [30]. Работы А. Лотки и В. Вольтерра не произвели впечатления и на химиков. В итоге, к концу 1950-х гг. поиски колебательных гомогенных химических реакций в замкнутых системах приравнивались или к попыткам опровергнуть II 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 теоретически, а 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. его краткий реферат был опубликован [31].

Научное сообщество имело кое-какие основания для проявленного консерватизма. Дело в том, что в марксистской философии *критерием истины* является эксперимент или, еще лучше, вся общественная практика [32]. При всей рациональности и незыблемости этого критерия он не очень оперативен, так что порой приходится ждать 20 или 220 лет, пока общественная практика докажет

правильность некоторой истины. Поэтому в научной работе более эффективна концепция *критического рационализма* [33] австро-английского философа К. Поппера. Согласно этой концепции, экспериментальный факт становится *фактом* только тогда, когда он объяснен в рамках существующей парадигмы. Возвращаясь к открытию Б. П. Белоусова видим, что автором не был доведен до математической модели механизм всего процесса, приводящий к очень медленно затухающим концентрационным колебаниям. И хотя К. Поппера в нашей стране в 1940—1950-е гг. 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, причем в полном соответствии с методом критического рационализма.)

Переломный момент в исследованиях химических колебаний наступил в 1960 г. Работа Б. П. Белоусова [31] была оценена А. М. Жаботинским, который выявил целый класс однотипных гомогенных реакций, в которых четко (в течение нескольких десятков периодов) наблюдались концентрационные колебания [34]. Поскольку А. М. 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 [34]. 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. Подтвердилось, что в области небольших (линейных) отклонений от положения равновесия никакие химические осцилляции в замкнутой системе невозможны. Однако ситуация коренным образом меняется для состояний, далеких от равновесия: *нелинейная* неравновесная термодинамика допускает для изолированной системы не только концентрационные колебания, но даже явления самоорганизации [35—37].

Наконец, сказала свое слово и общественная практика. Дело в том, что в конце 1950-х гг. наша страна первой на планете вступила в Космическую Эру. Но время от времени космические ракеты взрывались в первые же секунды после включения двигателей. Одной из причин таких взрывов оказался неожиданно наступающий неуправляемо-колебательный режим горения компонентов

топлива в камере сгорания. И тогда стало ясно, что работы А. Лотки и В. Вольтерра [25—28] и прочие формально-кинетические исследования не только не бесполезны [38], но имеют особое практическое значение, поскольку именно уравнения (2.85) моделируют работу «проточного химического реактора» [39], коим и является камера сгорания реактивного двигателя. В частности, из анализа этих уравнений стало ясно, что с наибольшей вероятностью колебательный режим горения горючей смеси в камере сгорания наступает при стехиометрическом соотношении окислителя и восстановителя. Теперь восстановитель всегда берут в некотором избытке от стехиометрической пропорции: при этом к. п. д. двигателя заметно падает, но зато гарантированно удастся избежать колебательного режима горения и последующего взрыва.

Рассмотренные схемы (2.46) и (2.66) демонстрируют, что малейшее усложнение простейших кинетических схем типа (2.23) и (2.40) приводит к кинетическим ДУ, интегрируемым лишь в квадратурах, а еще чаще — к ДУ, поддающимся только численному интегрированию. При этом обычные методы численного интегрирования оказываются непригодными для решения кинетических задач [40]: в химии обычна ситуация, когда константы скорости и концентрации разных компонентов разнятся на 8—10 и более порядков в одни моменты времени и меняются местами в другие. Поэтому численные методы интегрирования ДУ должны быть адаптированы именно для химических кинетических задач [40, 41].

2.4. Приближенно решаемые задачи

Итак, мы убедились, что кинетические схемы, включающие больше двух реакций 2-го порядка, почти наверняка приводят к кинетическим ДУ, не интегрируемым в конечном виде. Между тем уже такие «простейшие» химические процессы, как горение водорода в кислородной или галогенной средах, приводят к кинетическим схемам из одного-двух десятков элементарных стадий и к системам ДУ типа (1.27) или (1.43), о строгом интегрировании которых в элементарных функциях или квадратурах не может быть и речи. Но как раз эти сложные процессы были исторически первыми, которые удалось подвергнуть количественному математическому анализу. Математическую модель взаимодействия галогенов с водородом впервые успешно построил М. Боденштейн [42], а водорода с кислородом — Н. Н. Семенов [13].

Суть метода Боденштейна—Семенова состоит во введении иерархии времен релаксации или, другими словами, в разделении быстрых и медленных элементарных реакций таким образом, что «быстрые» реакции всегда успевают подстроиться под ход «медленных» реакций так, что «быстрые» реакции почти что достигают равновесия в условиях совокупности «медленных». Математи-

чески эта идея реализуется тем, что в ДУ для «быстрых» реакций производные по времени соответствующих концентраций полагаются равными нулю, а концентрации медленно реагирующих компонентов считаются заданными оставшимися кинетическими ДУ. В последних в свою очередь концентрации быстрореагирующих компонентов вычисляются независимо из алгебраических уравнений, полученных из соответствующих кинетических ДУ после приравнивания нулю производных по времени (*метод квазистационарных концентраций* — метод КСК).

В соответствии с методом Боденштейна — Семенова в кинетических ДУ (1.27) полагаем равными нулю производные $d[X]/dt$ и $d[H]/dt$. Кроме того считаем, что в процессах (1.14) и (1.17) с большой точностью соблюдается условие равновесия:

$$\left. \begin{aligned} k_{14} [M][X_2] &= k_{-14} [M][X]^2, \\ k_{17} [M][H][X] &= k_{-17} [M][HX]. \end{aligned} \right\} \quad (2.90)$$

Тогда из первых двух уравнений (1.27) получаем соотношение для квазистационарных концентраций свободных радикалов $H\cdot$ и $X\cdot$:

$$[H]_{\text{ст}} = \frac{k_{15} [H_2]}{k_{16} [X_2] + k_{-15} [HX]} [X]_{\text{ст}}. \quad (2.91)$$

В силу (2.90) из последнего уравнения (1.27) получаем для скорости образования конечного продукта HX :

$$\frac{d[HX]}{dt} = k_{15} [H_2][X]_{\text{ст}} - k_{-15} [HX][H]_{\text{ст}} + k_{16} [X_2][H]_{\text{ст}}. \quad (2.92)$$

Но реакции (1.15) также протекают почти в равновесном режиме. Поэтому с учетом (2.91) получаем из (2.92)

$$\frac{d[HX]}{dt} = k_{16} [X_2] \frac{k_{15} [H_2]}{k_{16} [X_2] + k_{-15} [HX]} [X]_{\text{ст}}. \quad (2.93)$$

Далее, из первого соотношения (2.90) следует

$$[X]_{\text{ст}} = \sqrt{(k_{14}/k_{-14})[X_2]} = \sqrt{K_{c(14)}[X_2]}, \quad (2.94)$$

где $K_{c(14)}$ — константа равновесия (1.14) для галогена X . Подстановка (2.94) в (2.93) дает

$$\frac{d[HX]}{dt} = \frac{k_{16} k_{15} \sqrt{K_{c(14)}} [H_2]}{k_{16} [X_2] + k_{-15} [HX]} [X_2]^{3/2} = \frac{k_{15} \sqrt{K_{c(14)}} [H_2] [X_2]^{1/2}}{1 + (k_{-15}/k_{16}) [HX]/[X_2]}. \quad (2.95)$$

Эта теоретическая формула в точности совпадает с эмпирически установленным М. Боденштейном и С. Линдом [42] законом для скорости образования бромида водорода из водорода и брома:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_t [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k_i [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}. \quad (2.96)$$

Для реакции водорода с хлором Дж. Поттс и Дж. Роллефсон [42] обнаружили такой же закон нарастания концентрации $[\text{HCl}]$.

Как видно из уравнений (1.31) — (1.42), кинетическая схема для кислород-водородного пламени гораздо сложнее схемы образования бромид водорода, но и здесь метод КСК позволил Н. Н. Семенову [13] построить адекватную математическую модель процесса. Во-первых, Н. Н. Семенов ограничился минимальным набором реакций: (1.31) — (1.34), (1.40) — (1.42). Во-вторых, в соответствии с методом КСК он не стал пытаться проинтегрировать всю систему ДУ (1.43), а вместо этого положил $d[\text{OH}]/dt = 0$ и $d[\text{O}]/dt = 0$, что дало ему два алгебраических уравнения для квазистационарных концентраций $[\text{OH}]_{\text{ст}}$ и $[\text{O}]_{\text{ст}}$:

$$[\text{O}]_{\text{ст}} = a_2 [\text{H}](a_3 + a'_3)^{-1}, \quad (2.97a)$$

$$[\text{OH}]_{\text{ст}} = \frac{a_2 [\text{H}]}{a_1 + a'_1} \left(1 + \frac{a_3}{a_3 + a'_3} \right), \quad (2.97b)$$

где

$$a_1 = k_{32} [\text{H}_2], \quad a_2 = k_{33} [\text{O}_2], \quad a_3 = k_{34} [\text{H}_2], \quad (2.98)$$

$$a'_1 = \frac{\varepsilon_{\text{OH}} u_{\text{OH}}}{d}, \quad a'_2 = \frac{\varepsilon_{\text{H}} u_{\text{H}}}{d}, \quad a'_3 = \frac{\varepsilon_{\text{O}} u_{\text{O}}}{d}. \quad (2.99)$$

Здесь кажущиеся константы скорости 1-го порядка a'_1 , a'_2 , a'_3 вычислены для цилиндрического сосуда диаметром d , вероятности захвата поверхностью частицы i -го сорта ε_i и средней тепловой скорости u_i частиц сорта i .

Подстановка (2.97) во второе уравнение (1.43) дает

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = n_0 + a_1 [\text{OH}] - (a_2 + a'_2)[\text{H}] + a_3 [\text{O}] = n_0 + \varphi[\text{H}], \quad (2.100)$$

где n_0 — скорость зарождения радикалов H^\bullet и

$$\varphi = a_2 \frac{\left[2 - \frac{a'_2}{a_2} \left(1 + \frac{a'_1}{a_1} + \frac{a'_3}{a_3} + \frac{a'_1 a'_3}{a_1 a_3} \right) \right] - \frac{a'_1 a'_3}{a_1 a_3}}{1 + \frac{a'_1}{a_1} + \frac{a'_3}{a_3} + \frac{a'_1 a'_3}{a_1 a_3}} = 2a_2 \psi. \quad (2.101)$$

На первых стадиях процесса горения, когда израсходовано не более 10 % исходных реагентов, можно считать $\varphi = \text{const}$. В таком случае в зависимости от знака функции (2.101), т.е. в зависимости от суммарного давления p , интегрирование ДУ (2.100) приводит к следующим результатам:

$$\left. \begin{aligned} [\text{H}] &= (n_2/|\varphi|)[1 - \exp(-|\varphi|t)] \xrightarrow{t \rightarrow \infty} n_0/|\varphi|, \text{ если } \varphi < 0, \\ [\text{H}] &= n_0t, \text{ если } \varphi = 0, \\ [\text{H}] &= (n_0/\varphi)[\exp(\varphi t) - 1], \text{ если } \varphi > 0. \end{aligned} \right\} \quad (2.102)$$

Изменение знака φ происходит при некотором граничном $p = p_1$.

Полная скорость процесса (w) определяется расходом кислорода:

$$w = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = n_0 + a_2[\text{H}]. \quad (2.103)$$

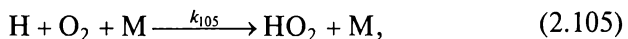
Подставляя (2.102) в (2.103) и интегрируя, получаем для расхода кислорода $\Delta(\text{O}_2)$:

$$\left. \begin{aligned} \Delta(\text{O}_2) &= n_0t + \frac{n_0}{2|\psi|}t, \text{ если } \varphi < 0, p < p_1, \\ \Delta(\text{O}_2) &= n_0t + \frac{n_0a_2}{2}t^2, \text{ если } \varphi = 0, p = p_1, \\ \Delta(\text{O}_2) &= n_0t - \frac{n_0}{2\psi}t - \frac{n_0}{4a_2\psi^2} + \frac{n_0}{4a_2\psi^2}\exp(2a_2\psi t), \\ &\text{если } \varphi > 0, p > p_1. \end{aligned} \right\} \quad (2.104)$$

Из формул (2.102) и (2.104) становится ясной природа нижнего взрывного предела по суммарному давлению кислород-водородной смеси. Действительно, при $p < p_1$ концентрация свободных атомов водорода держится на постоянном уровне n_0/φ , а кислород «спокойно» расходуется по линейному закону $n_0(1 + 0,5|\psi|^{-1})t$. Но стоит хоть в малейшей степени завысить давление над нижним пределом p_1 , как и концентрация атомарного водорода, и расход кислорода начинают нарастать по неудержимому экспоненциальному закону $\exp(\varphi t)$, что и заканчивается взрывом кислород-водородной смеси.

Интересно, что при дальнейшем увеличении давления исходной кислород-водородной смеси достигается предел p_2 , выше которого процесс окисления водорода не переходит во взрыв. И только при еще большем увеличении давления, когда превышаете некоторое давление p_3 (третий предел), процесс окисления водорода заканчивается взрывом. Диапазон от p_2 до p_3 , где окисление водорода не заканчивается взрывом, сужается по мере роста начальной температуры кислород-водородной смеси (рис. 2.2).

Для объяснения существования верхнего предела при p_2 необходимо помимо реакции (1.33) учесть процесс рекомбинации



где M — любая третья частица. Реакция (1.33) сильно ускоряется с ростом температуры, но не зависит от давления, а реакция



Рис. 2.2. Взрывные пределы стехиометрической смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ в сферическом сосуде (диаметром 7,4 см), покрытом KCl [43]

(2.105), напротив, по меньшей мере линейно ускоряется с ростом концентрации $[\text{M}]$, но слабо зависит от вариаций температуры. С дополнительной реакцией (2.105) кинетическое уравнение (2.100) должно быть исправлено:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = n_0 + (\varphi - k_{105} [\text{O}_2][\text{M}])[\text{H}] \equiv n_0 + \varphi'[\text{H}], \quad (2.106)$$

где $\varphi' = \varphi - k_{105} [\text{O}_2][\text{M}]$.

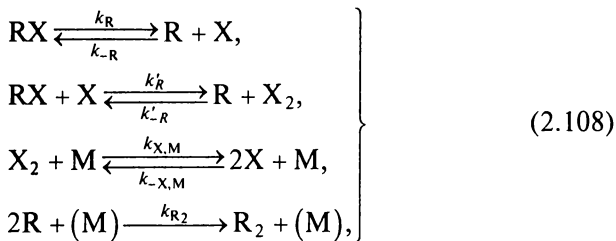
Отсюда видно, что при фиксированной температуре, когда величина φ постоянна, увеличение как концентрации кислорода, так и третьего тела M рано или поздно приведет к обращению φ' в нуль. (Интересно, что самой большой константой скорости k_{105} обладают молекулы H_2O в роли M .) Итак, при этом критическом суммарном давлении p_2 в смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{M}$ имеем $\varphi' \leq 0$, в результате чего в (2.102) экспоненциально растущее решение не реализуется. Соответственно не реализуется и экспоненциальное решение (2.104) для расхода кислорода — окисление водорода не переходит во взрывной режим.

Наконец, для объяснения существования третьего взрывного предела p_3 необходимо учесть экспоненциальный температурный рост констант скорости k_{31} , k_{33} , k_{34} .

Метод КСК эффективен при рассмотрении не только цепных реакций, но и множества других химических процессов, протекающих в квазистационарном режиме, т. е. без воспламенения, взрыва или детонации. Например, квазистационарный изотермический пиролиз перфторалкилиодидов (бромидов) в диапазоне 500—1000 К протекает по брутто-схеме



где $\text{R} = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$; $\text{X} = \text{Br}$ или I . Детальный механизм этого брутто-процесса [44, 45]:



где радикалы $\text{R} = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ведут себя как квазиатомы, поскольку они термодинамически устойчивы. В соответствии с методом КСК вместо кинетических уравнений для трех верхних процессов (2.108) сразу записываем условия равновесия:

$$K_{c(\text{R})} = \frac{k_R}{k_{-R}} = \frac{[\text{R}]_{\text{CT}} [\text{X}]_{\text{CT}}}{[\text{RX}]_t}, \quad (2.109)$$

$$K'_{c(\text{R})} = \frac{k'_R}{k'_{-R}} = \frac{[\text{R}]_{\text{CT}} [\text{X}_2]_t}{[\text{RX}]_t [\text{X}]_{\text{CT}}} = \frac{K_{c(\text{R})}}{K_{c(\text{X})}}, \quad (2.110)$$

$$K_{c(\text{X})} = \frac{k_{X,M}}{k_{-X,M}} = \frac{[\text{X}]_{\text{CT}}^2}{[\text{X}_2]_t}, \quad (2.111)$$

где $[\dots]_{\text{CT}}$ — квазистационарная концентрация микрокомпонента, $[\dots]_t$ — концентрация макрокомпонента к моменту времени t , а константа скорости

$$k_{-X,M} = -\frac{1}{2} [\text{M}]^{-1} [\text{X}]^{-2} \frac{d[\text{X}]}{dt}. \quad (2.112)$$

В первых трех процессах (2.108) микрокомпоненты X и R образуются почти в том количестве, в каком исчезают, и только в четвертом процессе (2.108) происходит необратимый «сток» радикалов R в устойчивую молекулярную форму R₂. Из первого интеграла кинетических ДУ для схемы (2.108) находим, что в соответствующем количестве накапливается и молекулярный галоген:

$$w(t) \equiv \frac{d[\text{X}_2]}{dt} = \frac{d[\text{R}_2]}{dt} = k_{R_2} [\text{R}]^2. \quad (2.113)$$

Подставляя в (2.113) соотношения (2.109)–(2.111), получаем

$$w(t) = d[\text{X}_2]/dt = \alpha(T) [\text{RX}]_t^2 / [\text{X}_2]_t, \quad (2.114)$$

где

$$\alpha(T) = k_{R_2} K_{c(\text{R})}^2 / K_{c(\text{X})} = k_{R_2} K_{c(\text{X})} (K'_{c(\text{R})})^2. \quad (2.115)$$

Из (2.114), (2.115) для экспериментально измеряемых и зависящих от времени величин w , $[RX]_t$ и $[I_2]_t$ получаем следующую комбинацию, инвариантную во времени (при каждой фиксированной температуре):

$$\frac{w(t)[X_2]_t}{([RX]_0 - 2[X_2]_t)^2} = \alpha(T). \quad (2.116)$$

Именно такой инвариант был обнаружен сначала для изотермического пиролиза трифториодметана CF_3I [46], а затем и для других перфторалкилиодидов $C_nF_{2n+1}I$ [47—49]. Следовательно, в диапазоне 500—1000 К процесс изотермического пиролиза перфторалкилиодидов адекватно описывается кинетической схемой (2.108) и методом КСК. Эти примеры показывают, что в химии (пожалуй, вообще во всех науках, кроме математики) не надо стремиться непременно проинтегрировать абсолютно точно соответствующие ДУ. В подходящем приближении можно получить количественное описание всех имеющихся экспериментальных фактов, т. е. приближенный подход вовсе не равноценен капитуляции перед математическими трудностями. Что еще требуется от теории, как не количественное описание всех наблюдаемых явлений? И если эта цель достигается в соответствующем приближенном подходе, то излишняя точность иллюзорна на данном этапе экспериментальных исследований.

2.5. Точно интегрируемые схемы (стохастический подход)

Выше были изучены некоторые простейшие кинетические схемы (2.23), (2.30), (2.35), (2.40), расчет расхода реагентов в которых сводится к оперированию с элементарными функциями. Мы уверенно записывали соответствующие кинетические ДУ (2.24), (2.36) или (2.41) и решали для них ту или иную задачу Коши. Мы также без сомнений в своей правоте использовали понятие концентрации и строили кинетические ДУ в случае приближенного рассмотрения таких процессов как бромирование (хлорирование) водорода (1.13), горение водорода (1.10) и пиролиз перфторалкилиодидов (2.107). Но какой математический аппарат следует использовать для расчета реагентов, если их концентрации будут в миллиард или триллион раз меньше того, с чем мы имеем дело в условиях нашей земной атмосферы? При давлении 1 атм и температуре 300 К в кубическом сантиметре воздуха содержится $n_0 = 2,69 \cdot 10^{19}$ молекул (см. табл. 2.1). В современной технологии используются давления от 10^{-6} мм рт. ст. до 1000 атм, т. е. n изменяется от 10^{13} до 10^{23} . При таком громадном количестве молекул в объеме 1 см^3 величину n с огромной точностью можно аппроксимировать *непрерывной в пространстве и времени* функцией, — или концентрацией C (моль/л),

или давлением p (атм, Па, мм рт. ст.), или фактически также непрерывной концентрацией [...] (молекул/см³). Как только принята такая непрерывная характеристика для количества реагента, автоматически становится допустимым использование закона действующих масс, т.е. построение соответствующих ДУ для расхода/прихода реагентов.

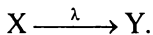
Современная технология уже более полувека имеет дело и с реагентами, концентрации которых в миллиарды и триллионы раз меньше числа Лошмидта n_0 . Прежде всего, это — радиоактивные вещества. Абсолютные концентрации последних в миллиарды раз меньше n_0 , но они уверенно регистрируются через свое ионизирующее излучение и задача расчета расхода/прихода радиоактивных реагентов не теряет актуальности, хотя их абсолютные количества не поддаются весовому определению. Нет никаких оснований использовать здесь привычный закон действующих масс и т. п.

Далее, за последние 10—20 лет возникла новая наука — химия ультрачистых веществ, содержание примесей в которых исчисляется миллиардными и триллионными долями процента. Оказывается, что в ультрачистом веществе примеси в своих ничтожных количествах существенно влияют на свойства вещества, и надо уметь производить расчет расхода/прихода и таких «пикореагентов» в процессах их удаления из основного вещества или, наоборот, в процессах их дозированного внедрения. И здесь также нет никаких оснований для использования непрерывной функции — концентрации и закона действующих масс с обыкновенными ДУ.

Математический аппарат для описания химических процессов с ультрамалыми количествами реагентов разработан — это аппарат *стохастических процессов* [50—54].

Итак, если число частиц X в единице объема не настолько велико, чтобы можно было определить концентрацию $[X]$, либо при необходимости достигнуть очень детализированного рассмотрения процесса, необходимо полностью перейти от детерминистского описания типа (2.4)—(2.6) к аппарату случайных процессов [50—54], что и сделано ниже для нескольких наиболее простых и важных случаев.

Рассмотрим необратимый мономолекулярный распад молекул (атомов) X в молекулы (атомы) Y с постоянной распада λ [см. (2.23)]:



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 единой формулой:

$$P_x(t + \Delta t) = (1 - \lambda x \Delta t) P_x(t) + \lambda(x + 1) P_{x+1}(t) \Delta t + 0(\Delta t), \quad (2.117)$$

где $P_x(t)$ — вероятность в момент времени t иметь x молекул X . Устремляя Δt к 0, получаем из (2.117) уравнение Колмогорова—Феллера:

$$\frac{dP_x(t)}{dt} = -\lambda x P_x(t) + \lambda(x + 1) P_{x+1}(t). \quad (2.118)$$

Поскольку соотношение (2.117) записано для произвольного индекса $0 \leq x \leq x_0$, то (2.118) в действительности является не одним уравнением, а системой дифференциальных уравнений для всех значений x от 0 до x_0 , что можно представить матричной записью:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} P_x(t) \\ P_{x_0-1}(t) \\ P_{x_0-2}(t) \\ \dots \\ P_1(t) \\ P_0(t) \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} -x_0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ x_0 & -(x_0 - 1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (x_0 - 1) & -(x_0 - 2) & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{x_0}(t) \\ P_{x_0-1}(t) \\ P_{x_0-2}(t) \\ \dots \\ P_1(t) \\ P_0(t) \end{pmatrix}, \quad (2.119)$$

которая называется управляющим уравнением — *Master Equation* (англ.).

Итак, необходимо решить задачу Коши для системы уравнений (2.118) с начальными условиями:

$$P_x(0) = \delta_{x, x_0} = \begin{cases} 1 & \text{при } x = x_0 > 1, \\ 0 & \text{при } x \neq x_0, \end{cases} \quad (2.120)$$

где δ — символ Кронекера. Решением поставленной задачи Коши является набор функций [50, с. 105]:

$$P_x(t) = C_x^{x_0} e^{-x_0 \lambda t} (e^{\lambda t} - 1)^{x_0 - x}, \quad (2.121)$$

где $x = 0, 1, \dots, x_0$; $C_x^{x_0}$ — число сочетаний из x элементов по x_0 . Из (2.121) получаем выражения для математического ожидания и квадрата дисперсии:

$$\langle x \rangle \equiv E \{ X(t) \} = x_0 e^{-\lambda t}, \quad (2.122)$$

$$D^2 \{ X(t) \} = x_0 e^{-\lambda t} (1 - e^{-\lambda t}). \quad (2.123)$$

Как видно, полученное математическое ожидание (2.122) в точности соответствует обычному детерминистскому решению формально-кинетического уравнения (2.4) для мономолекулярного распада:

$$[X]_t = [X]_0 e^{-k t}. \quad (2.124)$$

Однако столь простое поведение математического ожидания соответствует только реакциям первого порядка. Ниже будет показано, что для немномолекулярных процессов математические ожидания никогда не совпадают с предсказаниями детерминистской формальной кинетики.

Рассмотрим процесс (2.23) для более общего случая, когда постоянная распада является функцией времени. (Для радиоактивного распада такая ситуация почти нереализуема, но для мономолекулярного термического распада молекул очень типична, поскольку химические процессы сопровождаются выделением — поглощением тепла, а константы скорости термического распада экспоненциально зависят от температуры и, следовательно, являются функциями времени.) Итак, рассматриваем процесс (2.23) для случая $\lambda = k(t)$. Вместо системы уравнений (2.118) теперь будем иметь:

$$dP_x(t)/dt = -k(t)xP_x(t) + k(t)(x+1)P_{x+1}(t). \quad (2.125)$$

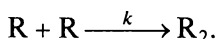
Решение для этой системы уравнений задачи Коши с начальными условиями (2.120), согласно [51]:

$$P_x(t) = C_x^{x_0} \left[\exp \left(- \int_0^t k(\tau) d\tau \right) \right]^x \left[1 - \exp \left(- \int_0^t k(\tau) d\tau \right) \right]^{x_0 - x}, \quad (2.126)$$

При $k(t) \equiv \lambda = \text{const}$ (2.126) сводится к (2.121). Из (2.126) получается следующее выражение для математического ожидания:

$$\langle x \rangle = x_0 \exp \left(- \int_0^t k(\tau) d\tau \right). \quad (2.127)$$

Теперь рассмотрим процесс бимолекулярной рекомбинации радикалов R в среде инертного разбавителя M (2.40):



Считаем концентрацию [M] столь высокой, что процесс (2.40) протекает по закону второго порядка с постоянной константой скорости (см. (2.41)):

$$d[\mathbf{R}]/dt = -k[\mathbf{R}]^2.$$

Обычное детерминистское решение уравнения (2.41) с начальным условием $[\mathbf{R}]_{t=0} = [\mathbf{R}]_0$ имеет следующий вид:

$$[\mathbf{R}]_t = \frac{[\mathbf{R}]_0}{1 + [\mathbf{R}]_0 kt}. \quad (2.44^*)$$

Вероятностное описание процесса (2.40) таково. Вводим случайную переменную $X(t)$, соответствующую x радикалам \mathbf{R} в момент времени t . В начальный момент времени ($t = 0$) в системе содержалось x_0 радикалов \mathbf{R} ($x_0 \geq 2$). Если к моменту t в системе остается x радикалов, то вероятность того, что за последующее время Δt произойдет переход $(x+2) \rightarrow x$, будет $\frac{1}{2} k(x+2)(x+1)\Delta t + 0(\Delta t)$, где $0(\Delta t)/\Delta t \rightarrow 0$, если $\Delta t \rightarrow 0$. Вероятность перехода $(x+j) \rightarrow x$ для $j > 2$ равна $0(\Delta t)$. Вероятность перехода $(x-j) \rightarrow x$ для $j > 0$ в том же интервале Δt равна нулю. Наконец, вероятность отсутствия каких-либо изменений в интервале $(t, t + \Delta t)$ равна $\left\{1 - \frac{1}{2} kx(x-1)\Delta t\right\} + 0(\Delta t)$. Вероятность всех перечисленных вариантов событий можно представить следующей формулой:

$$P_x(t + \Delta t) = P_{x+2}(t) \left[\frac{1}{2} k(x+2)(x+1)\Delta t \right] + P_x(t) \left[1 - \frac{1}{2} kx(x-1)\Delta t \right] + 0(\Delta t), \quad (2.128)$$

где $P_x(t) = \text{Prob}\{X(t) = x, x = 0, 2, 4, \dots, x_0\}$. При $\Delta t \rightarrow 0$, получим из (2.128) уравнение Колмогорова — Феллера:

$$dP_x(t)/dt \equiv [k(x+2)(x+1)P_{x+2}(t) - kx(x-1)P_x(t)]/2, \quad (2.129)$$

где $x = 0, 2, 4, \dots, x_0$ и начальные условия даны формулой (2.120). Полученную систему уравнений, в отличие от (2.118), решить непосредственно не удастся. Поэтому применим аппарат производящей функции:

$$G(s, t) = \sum_{x=0}^{\infty} s^x P_x(t). \quad (2.130)$$

Дифференцируя (2.130) и используя (2.129), получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(s, t)}{\partial t} &= \sum_x s^x \frac{dP_x(t)}{dt} = \frac{k}{2} \sum_x s^x (x+2)(x+1)P_{x+2}(t) - \\ &- \frac{k}{2} \sum_x s^x x(x-1)P_x(t) = \frac{k}{2} \frac{\partial^2 G(s, t)}{\partial s^2} - \frac{k}{2} s^2 \frac{\partial^2 G(s, t)}{\partial s^2}, \end{aligned} \quad (2.131)$$

т. е. вместо длинной цепочки уравнений (2.129) получили всего одно уравнение в частных производных:

$$\frac{\partial G(s, t)}{\partial t} = \frac{k}{2} (1 - s^2) \frac{\partial^2 G(s, t)}{\partial s^2}. \quad (2.132)$$

Начальное условие для (2.132) следует из (2.130) и (2.120):

$$G(s, 0) = s^{x_0}. \quad (2.133)$$

Будем искать частное решение уравнения (2.132) в форме произведения двух функций, каждая из которых зависит только от одной переменной:

$$G(s, t) = S(s)T(t). \quad (2.134)$$

Подстановка (2.134) в (2.132) дает

$$S \frac{dT}{dt} = \frac{k}{2} (1 - s^2) T \frac{d^2 S}{ds^2}, \quad (2.135)$$

т. е. переменные разделяются:

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{k}{2} (1 - s^2) \frac{1}{S} \frac{d^2 S}{ds^2} = \text{const}_1. \quad (2.136)$$

Первое из уравнений (2.136) удастся сразу проинтегрировать:

$$\ln T = t \text{const}_1 + \text{const}_2, \quad (2.137)$$

а второе

$$(1 - s^2) \frac{d^2 S}{ds^2} - \text{const}_1 \frac{2}{k} S = 0 \quad (2.138)$$

имеет вид уравнения (4.7.5) [55], если положить $\lambda = -1/2$. Уравнение (2.138) имеет решение с интегрируемым (на отрезке $-1 \leq s \leq 1$) квадратом, если только $-\text{const}_1 \frac{2}{k} = n(n-1)$, где n — целое число. В качестве этого решения служит функция $S_n(s) = C_n^{-1/2}(s)$, где $C_n^{-1/2}$ — полином Гегенбауэра.

Поскольку $\text{const}_1 = -\frac{k}{2} n(n-1)$, где n — целое число, то

$$T_n(t) = A_n \exp[(-k/2)n(n-1)t], \quad (2.139)$$

где A_n — постоянная, которую еще предстоит найти. Значит, искомое частное решение уравнения (2.132) таково:

$$G_n = A_n C_n^{-1/2}(s) \exp[(-k/2)n(n-1)t], \quad (2.140)$$

а общее решение имеет вид

$$G(s, t) = \sum_n A_n C_n^{-1/2}(s) \exp[(-k/2)n(n-1)t]. \quad (2.141)$$

Коэффициенты A_n найдем из начального условия (2.133):

$$\left. \frac{\partial G(s, t)}{\partial s} \right|_{t=0} = x_0 s^{x_0-1}. \quad (2.142)$$

Подстановка (2.141) в (2.142) дает:

$$A_n = \left(\frac{1}{2} - n \right) \int_{-1}^1 x_0 s^{x_0-1} C_{n-1}^{1/2}(s) ds, \quad (2.143)$$

откуда с помощью таблиц [56] получаем окончательно:

$$A_n = (1 - 2n) x_0 \frac{\Gamma(x_0) \Gamma\left(\frac{x_0 - n + 1}{2}\right)}{2^n \Gamma(x_0 - n + 1) \Gamma\left(\frac{x_0 + n + 1}{2}\right)}, \quad (2.144)$$

где $n = 2, 4, \dots, x_0$.

Из (2.130) видно, что первые два момента связаны с производящей функцией следующим образом:

$$\langle x \rangle = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{s=1}, \quad (2.145)$$

$$\langle x(x-1) \rangle = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial s^2} \right)_{s=1}. \quad (2.146)$$

Подставляя (2.141) в (2.146) и используя соотношение $dC_n^{-1/2}/ds = -P_{n-1}(s)$ где P_{n-1} — полином Лежандра, получаем:

$$\langle x \rangle = - \sum_{n=2}^{x_0} A_n e^{-\frac{1}{2}kn(n-1)t}, \quad (2.147)$$

$$\langle x(x-1) \rangle = - \sum_{n=2}^{x_0} \frac{n(n-1)}{2} A_n e^{-\frac{1}{2}kn(n-1)t}. \quad (2.148)$$

Математическое ожидание (2.147), вычисленное для частных случаев $x_0 = 10$ и 50 , представлено на рис. 2.3, из которого видно, что для бимолекулярного процесса математическое ожидание *не совпадает* с результатом (2.44*), получаемым в рамках детерминистской кинетики. Однако величина этого несовпадения быстро падает с увеличением числа частиц x_0 .

Формулы (2.141) и (2.144) дают полное решение поставленной стохастической задачи для процесса рекомбинации (2.40*) и позволяют вычислить не только $\langle x \rangle$ и $\langle x(x-1) \rangle$, но и любой более высокий момент с любой точностью. Однако такая удача возможна лишь для нескольких самых простых задач, так что полезно было

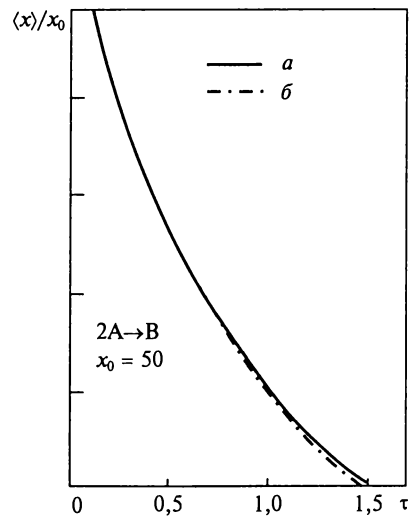
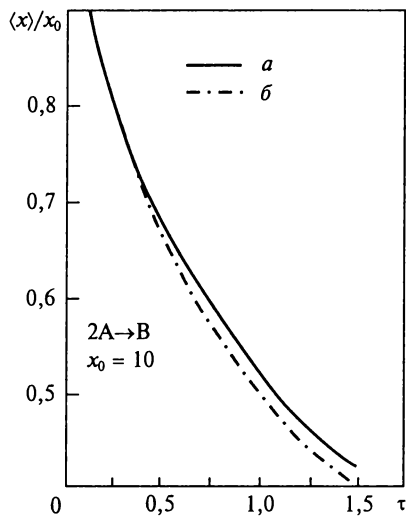


Рис. 2.3. Зависимость относительного математического ожидания $\langle x \rangle / x_0$ от безразмерного времени $\tau = x_0 kt$ для бимолекулярной реакции (2.40) в случаях $x_0 = 10$ и 50 (кривые a и b , соответственно). Кривые b — детерминистское решение (2.44*)

бы иметь универсальный алгоритм для построения с любой желаемой точностью приближенных решений для любой задачи. Такой алгоритм дает аппарат *семиинвариантной производящей функции* [50]. Последняя для производящей функции (2.130) имеет вид:

$$K(u, t) = \log G(e^u, t). \quad (2.149)$$

Подставляя (2.149) в (2.132), получим уравнение для $K(u, t)$:

$$\frac{\partial K}{\partial t} = \frac{k}{2} (e^{-2u} - 1) \left[\frac{\partial^2 K}{\partial u^2} + \left(\frac{\partial K}{\partial u} \right)^2 - \frac{\partial K}{\partial u} \right]. \quad (2.150)$$

По определению [50],

$$K(u, t) = uE\{X\} + \frac{1}{2}u^2D^2\{X\} + \frac{1}{6}u^3m_3\{X\} + \dots, \quad (2.151)$$

где E — математическое ожидание, D^2 — квадрат дисперсии, m_3 — третий момент и т.д. Подстановка (2.151) в (2.150) дает:

$$\begin{aligned} u \frac{dE\{X\}}{dt} + \frac{1}{2}u^2 \frac{dD^2\{X\}}{dt} + \dots = \frac{k}{2} (-2u + 2u^2 - \dots) \times \\ \times [D^2\{X\} + um_3\{X\} + \dots + E^2\{X\} + \\ + 2uE\{X\}D^2\{X\} + \dots - E\{X\} - uD^2\{X\} - \dots]. \end{aligned} \quad (2.152)$$

Приравнявая в (2.152) коэффициенты при одинаковых степенях u , получим бесконечную цепочку дифференциальных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dE\{X\}}{dt} &= -kE\{X\}(E\{X\}-1) - kD^2\{X\}, \\ \frac{dD^2\{X\}}{dt} &= -4kD^2\{X\}(E\{X\}-1) + 2kE\{X\}(E\{X\}-1) - 2km_3\{X\}, \end{aligned} \right\} (2.153)$$

В теории вероятностей доказывается [57, 58], что в общем случае знание всех моментов для некоторой случайной величины не заменяет знания функции ее распределения. Но для химических задач знание 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 (2.153) эквивалентна исходной системе *управляющих уравнений* для вероятностей $P_x(t)$ типа (2.129). Понятно, что бесконечную цепочку зацепляющихся уравнений решить нельзя, но 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 (2.153) оставить хотя бы два первых уравнения. Для этого необходимо 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 (2.153) следует:

$$d\langle x \rangle / dt = -k\langle x \rangle(\langle x \rangle - 1) - kD^2\{X\}, \quad (2.154)$$

$$dD^2\{X\} / dt + 4k(\langle x \rangle - 1)D^2\{X\} = 2k\langle x \rangle(\langle x \rangle - 1). \quad (2.155)$$

Комбинируя (2.154) и (2.155), получим отдельное (замкнутое) уравнение для математического ожидания:

$$\frac{d^2\langle x \rangle}{d\tau^2} + (6\langle x \rangle - 5) \frac{d\langle x \rangle}{d\tau} + 2\langle x \rangle(2\langle x \rangle - 1)(\langle x \rangle - 1) = 0, \quad (2.156)$$

где $\tau = kt$ — безразмерное время. Отыскав решение уравнения (2.156) с начальным условием $\langle x \rangle = x_0$ (при $\tau = 0$), можно подставить полученную функцию $\langle x \rangle_\tau$ в (2.155), что дает замкнутое уравнение для $D^2\{X\}$. Но ни это уравнение, ни (2.156) не удастся решить аналитически [14, 59], 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 пуассонова представления [60].

Глава 3

МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

3.1. Грубозернистая функция распределения

В предыдущих главах мы использовали понятие концентрации, при этом предполагалось, что читатель вместе с авторами не имеет каких-либо сомнений в том, что понимать под концентрацией $[X]$ химического компонента X . С концентрацией тесно связано понятие функции 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

$$[X]_{\mathbf{r}} = \int f_X(y, \mathbf{r}) dy, \quad (3.1)$$

где роль y могут играть скорость молекул, их кинетическая энергия, или еще какой-нибудь параметр. Функция распределения $f_X(y, \mathbf{r})$ — как бы та же концентрация частиц X в пространственной точке \mathbf{r} , но детализированная по параметру y .

Однако при более глубоком рассмотрении эта ясная картина исчезает. Во-первых, функцию распределения нельзя наблюдать экспериментально. Во-вторых, в каждой пространственной точке \mathbf{r} , строго говоря, 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 систему 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 систему 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 этим определением. При этом следует учитывать, что под «пространством» не обязательно подразумевать реальное, евклидово пространство (когда $m = 3$), а можно иметь в виду и абстрактное пространство. Например, роль параметров x_1, x_2, x_3 могут играть составляющие импульса p_i ; в функции распределения в фазовом пространстве параметры x_1, x_2, x_3 — составляющие координаты \mathbf{r}_i , а параметры x_4, x_5, x_6 — составляющие импульса \mathbf{p}_i и т.д.

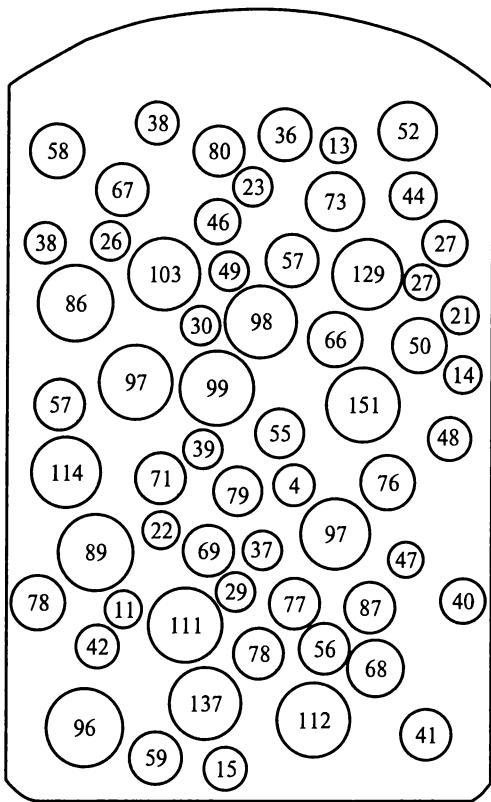


Рис. 3.1. Система однотипных элементов, извлекающих из общего резервуара ресурсы (указаны в кружках в относительных единицах) и способных обмениваться ими, например в «мгновенных» парных взаимодействиях

Абстрагируемся от координат и импульсов. На рис. 3.1 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 разнятся по ресурсам и могут обмениваться ими при «мгновенных» парных взаимодействиях (столкновениях), а также извлекать ресурс из единого (централизованного) источника. Примерами ресурсообменивающихся систем являются, например, любые эмульсии (элементы — капли, ресурс — диспергированная жидкость), дождевое облако (элементы — капли, ресурс — вода, централизованный источник ресурса — насыщенный влагой воздух), все газы (элементы — молекулы, ресурс — кинетическая энергия, централизованный источник ресурса — внешний потенциал) и т.д.

Всего на рис. 3.1 изображен 61 элемент. Как для этой системы построить функцию распределения? Строго — следует составить таблицу, расположив элементы в ней в порядке возрастания их величины, указав для каждого элемента количество ($x = 1, 2, \dots, 151$) заключенного в нем ресурса и число (n_x'') элементов с запасом ресурса x :

$$\begin{aligned} n_1'' &= 0, \quad n_2'' = 0, \quad n_3'' = 0, \\ n_4'' &= 1, \quad n_5'' = 0, \quad \dots, \\ n_{151}'' &= 1, \quad n_{>151}'' = 0. \end{aligned} \quad (3.2)$$

На рис. 3.2 эти данные представлены графически столбиками n_x'' . Однако произведенная процедура имеет мало пользы — можно лишь вычислить среднее значение для ряда (3.2)

$$\langle n_x'' \rangle = \frac{1}{61} \sum_x^{151} n_x'' = 61,3$$

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. 3.1. Кроме того, «функция», изображенная на рис. 3.2 столбиками n_x'' , не дифференцируема и не интегрируема, так что с ней невозможны аналитические операции. Правда, из рис. 3.2 видно, что столбики n_x'' в диапазоне $x = 35 \dots 80$ расположены гуще, чем при других значениях x . Это наблюдение дает зацепку, с помощью которой можно продвинуться дальше: оценим количественно густоту расположения столбиков n_x'' вдоль оси x . Для этого представим графически число столбиков n_x'' , например, на отрезках Δx длиной в пять единиц x . При этом получим столбики n_j' :

$$n_1' = 1, \quad n_2' = 0, \quad n_3' = 5, \quad n_4' = 2, \quad n_5' = 7, \quad \dots, \quad n_{31}' = 1, \quad n_{>31}' = 0, \quad (3.3)$$

которые в виде гистограммы представлены на том же рис. 3.2. Получившаяся картина едва ли лучше ряда (3.2) — видно только, что столбики n_j' выше и гуще расположены в диапазоне $j = 7 \dots 16$. Поэтому посильнее огрубим информацию, для чего вместо ряда (3.3) найдем число столбиков n_x'' на отрезках Δx длиной 20 ед.:

$$\begin{aligned} n_1 &= 8, \quad n_2 = 24, \quad n_3 = 25, \quad n_4 = 20, \quad n_5 = 14, \quad n_6 = 7, \\ n_7 &= 3, \quad n_8 = 1, \quad n_{>8} = 0. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Гистограмма для ряда (3.4) представлена на рис. 3.2. Полученная картина уже обладает определенной гармонией: гистограмму n_i 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 «чи-

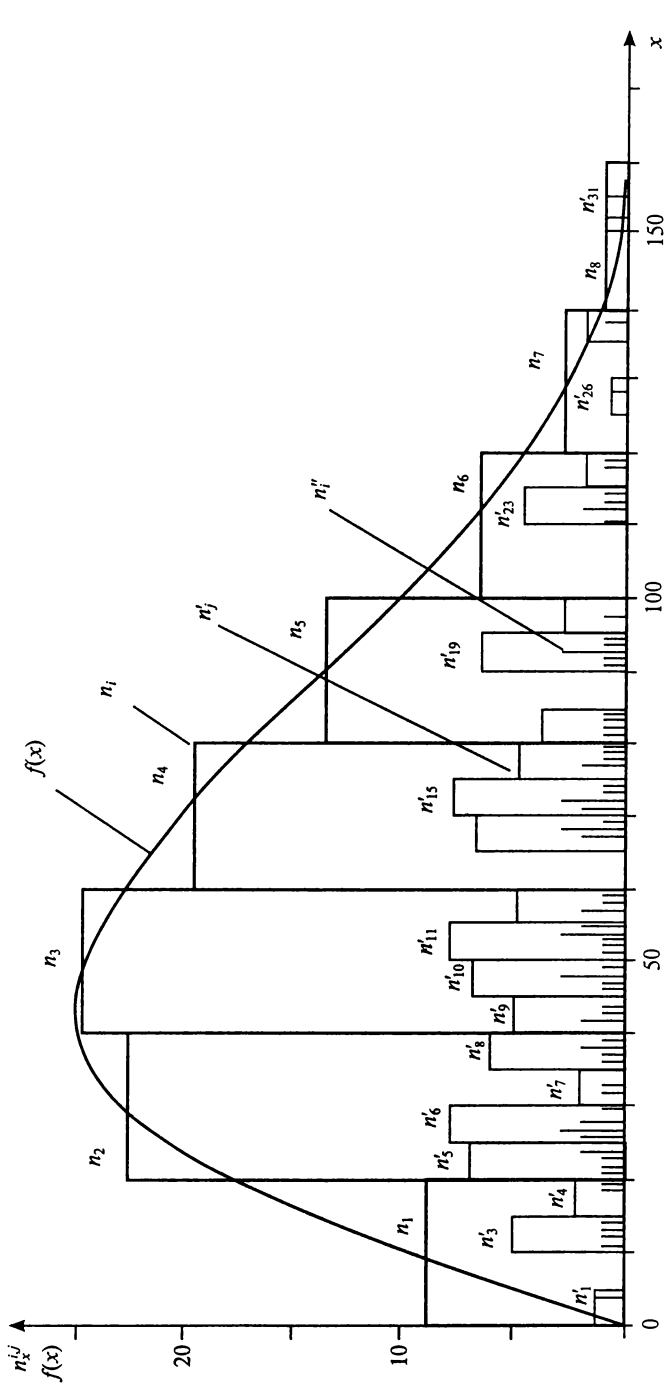


Рис. 3.2. Гистограммы чисел заполнения n''_x , n''_j и n_i в пространстве ячеек x , j и i соответственно для системы элементов, изображенных на рис. 3.1. Гладкая огибающая гистограммы — грубозернистая функция распределения $f(x)$

сел заполнения» n_i в «пространстве» ячеек i , называется *грубозернистой функцией распределения* [61; 62, 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 утратить) *системные свойства* исследуемого набора ресурсообменивающихся элементов. $f(x, t)dx$ — это *число* элементов физико-химической системы в грубозернистом элементе объема dx вблизи точки $x = (x_1, \dots, x_n)$.

Для физико-химических систем, достигших равновесия, т. е. не претерпевающих никаких изменений со временем, наиболее типично экспоненциальное распределение

$$f_{\text{равн}}(x) = \alpha \exp(-\beta x), \quad (3.5)$$

где α — нормирующий множитель, $\beta > 0$ — некоторая постоянная, причем α и β от времени не зависят. По экспоненте (3.5) распределены капельки жидкости в равновесном тумане и капельки жира в молоке. Кинетические энергии звезд в звездных скоплениях и галактиках также распределены по экспоненте. Если же «элементами» являются атомы или молекулы, а «ресурсом» — энергия E , то распределение (3.5) превращается в так называемый *канонический ансамбль Гиббса*

$$f_{\text{равн}}(E) = \{ \exp[E/(kT)] \} / Z, \quad (3.6)$$

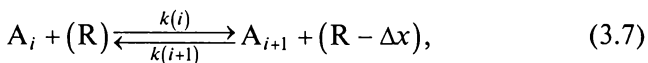
где Z — плотность состояний, помимо нормировки учитывающая вырождение некоторых энергетических уровней. Конкретным примером ансамбля Гиббса является распределение молекул по их кинетическим энергиям (*распределение Максвелла*).

3.2. Балансовый вывод кинетических уравнений Больцмановского типа

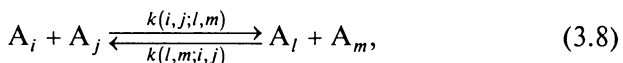
Возможность единого описания ансамбля того или иного типа ресурсообменивающихся элементов — это еще не главная польза, приносимая грубозернистой функцией распределения. Главное же в том, что она дает возможность математически описать временную эволюцию вышеупомянутого ансамбля и предсказать его будущее. Именно в этом смысле соответствующее уравнение, которому подчиняется эволюция во времени функции $f(r, x, t)$ 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 — эле-

мент 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 соответственно 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 (3.8) сохраняется:

$$i + j = l + m. \quad (3.9)$$

Если не вдаваться в тонкую динамику элементарных процессов (3.7) — (3.8), а рассматривать их как мгновенно протекающие акты (т. е. и время рассматривать «грубозернисто»), то эти процессы для полного набора элементов ($A_1, A_2, \dots, A_i, \dots, A_{\max}$) можно описать с помощью обычной химической кинетики:

$$\begin{aligned} \frac{d[A_i]}{dt} = & \bar{k}(i+1)[R][A_{i+1}] - \bar{k}(i)[R][A_i] + k(i-1)[R][A_{i-1}] - \\ & - k(i)[R][A_i] + \sum_{l=1}^{\max} \sum_{m=1}^{\max} \sum_{j=1}^{\max} k(l,m;i,j)[A_l][A_m] - \\ & - \sum_{j=1}^{\max} \sum_{l=1}^{\max} \sum_{m=1}^{\max} k(i,j;l,m)[A_i][A_j], \end{aligned} \quad (3.10)$$

где $i = 1, 2, \dots, \max$. В правой части (3.10) все положительные члены описывают приход компонента A_i (увеличение его концентрации) в процессах (3.7) — (3.8), а отрицательные члены описывают его расход.

Для реальных систем значение $i = \max$ может составлять миллионы и миллиарды; столько же уравнений будет содержаться в наборе (3.10), 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 t в районе координатного грубого зерна $r + r + \Delta r$ 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 (3.10) при достаточно мелких ячейках Δx можно хорошо аппроксимировать интегралами. В результате весь набор уравнений (3.10) заменяется одним интегрально-дифференциальным уравнением [63]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\mathbf{r}, x, t)}{\partial t} + [\mathbf{R}] \frac{\partial k(x) f(\mathbf{r}, x, t)}{\partial x} - [\mathbf{R}] \frac{\partial \bar{k}(x) f(\mathbf{r}, x, t)}{\partial x} = \\ = \int_0^\infty \int \int \{ k(z, u; x, y) f(\mathbf{r}, z, t) f(\mathbf{r}, u, t) - \\ - k(x, y, z, u) f(\mathbf{r}, x, t) f(\mathbf{r}, y, t) \} dy dz du, \end{aligned} \quad (3.11)$$

которое и является искомым *кинетическим* уравнением, описывающим временную эволюцию грубозернистой функции распределения. Конечно, оно достаточно сложно, но все же несравненно проще набора уравнений (3.10) для концентраций $[A_1], [A_2], \dots, [A_i], \dots, [A_{\max}]$, имеет ту же структуру, что и кинетическое уравнение Больцмана [64, 65]. Второй и третий члены в левой части (3.11) 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). Интегральный член в (3.11) логично называть «столкновительным» (*collisionale*) интегралом, поскольку в «грубозернистом» времени мгновенно протекающие акты (3.8) не отличаются от актов столкновений, при которых два элемента (i и j) мгновенно обмениваются содержащимся в них ресурсом по закону сохранения (3.9).

Сколько полезны и точны кинетические уравнения (3.11)? 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, *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 (3.10), и никакому разуму не удастся не то что осмыслить, но даже обо-

зреть решение. Значит, необходимо как-то укрупнить, огрубить информацию, посмотреть на систему «издали» (как теперь геологи смотрят на Землю из космоса).

Первое огрубление выполняется переходом от уравнений динамики к уравнениям (3.10), но и оно, как отмечалось, недостаточно. Второе — переходом к грубозернистой функции распределения $f(\bar{x}, t)$ и уравнению (3.11), называемому *методом Эйлера*. Уравнение (3.11) уже достаточно просто и компактно и позволяет уловить наиболее существенные свойства ресурсообменивающейся системы.

Отметим, что Больцманово кинетическое уравнение (3.11) мы получили из балансовых уравнений (3.10), т. е. вне связи с какой-либо (классической, квантовой) механикой. Механика нам понадобилась бы только при необходимости теоретически вычислить константы скорости элементарных процессов (3.7) и (3.8). Но кинетическое уравнение (3.11) и его структура к механике не имеют никакого отношения. Это существенно для опровержения *редукционизма*, согласно которому химия является частным разделом физики, а конкретно — квантовой механики атомов и молекул. На редукционизм, вроде бы, работает метод Н. Н. Боголюбова [64, 66], позволяющий из механического уравнения Лиувилля вывести кинетическое уравнение Больцмана, из которого вытекает вся химическая термодинамика. Но выше было показано, что балансовая идеология и теория вероятностей позволяют получить кинетические уравнения (3.10) и (3.11) вообще без упоминания о какой-либо механике.

3.3. Равновесное экспоненциальное распределение

Для большинства физико-химических систем характерно, что у них акты (3.8) обмена ресурсом между парами элементов имеют одинаковую вероятность, как для прямого, так и для обратного процесса, т. е. константы скорости прямого и обратного процесса равны:

$$k(i, j; l, m) = k(l, m; i, j). \quad (3.12)$$

Это соотношение — одно из выражений так называемого *принципа детального равновесия*. Вообще говоря, следует отличать равновесие макроскопическое от равновесия в каждой микроскопической стадии общего процесса [67].

Если в акте обмена (3.8) не выдерживается закон сохранения ресурса (3.9), 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 тепло, т. е. закон

сохранения ресурса (3.9) нарушается, а потому нет никаких оснований ожидать выполнения соотношений (3.12). Но на молекулярном уровне и, тем более, в мире атомов и элементарных частиц любые парные взаимодействия (3.8) протекают без всякого трения, а потому для них выполняется принцип детального равновесия и оказывается симметричной соответствующая грубозернистая константа скорости:

$$k(x, y, z, u) = k(z, u; x, y). \quad (3.13)$$

В мире атомов и молекул принцип детального равновесия выполняется и в процессах (3.7), а потому

$$k(x) = \bar{k}(x). \quad (3.14)$$

При наличии соотношений (3.13) и (3.14) упрощается (3.11):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f(r, x, t)}{\partial t} + [R] \frac{\partial k(x)}{\partial x} \frac{\partial f(r, x, t)}{\partial x} = \\ & = \int_0^\infty \int \int k(x, y, z, u) \{ f(r, z, t) f(r, u, t) - \\ & \quad - f(r, x, t) f(r, y, t) \} dy dz du, \end{aligned} \quad (3.15)$$

где концентрация ресурса в резервуаре $[R]$ может быть функцией времени t и координаты r .

Рассмотрим один частный, но весьма важный случай. 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 (3.15) столкновительный интеграл оказывается равным нулю. А поскольку функция $k(x, y, z, u) \geq 0$, то в силу известных теорем интегрального исчисления приходим к выводу, что для этого должно равняться нулю выражение в фигурных скобках в интеграле уравнения (3.15):

$$f_{\text{равн}}(z) f_{\text{равн}}(u) - f_{\text{равн}}(x) f_{\text{равн}}(y) = 0. \quad (3.16)$$

При выполнении закона сохранения ресурса (3.9) или, иначе, $z + u = x + y$ единственной функцией [65], удовлетворяющей функциональному уравнению (3.16), является экспонента (3.5), отражающая 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 (3.5) превращается в канонический ансамбль Гиббса (3.6).

В дисперсных системах реализуется одномерная (по x) функция распределения $f(r, x, t)$, где x — масса коллоидной частицы. Поэтому в равновесной дисперсной системе массы коллоидных частиц должны быть распределены по экспоненте (3.5) [68]. Но любые химические дисперсные системы, в принципе, термоди-

намически неустойчивы из-за того, что большая поверхность раздела между частицами золя и дисперсной средой является источником свободной поверхностной энергии [69]. 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 (3.5) всегда квазиравновесно.

3.4. 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. 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 опубликовал [70] количественные данные о распределении числа граждан и предприятий наиболее развитых государств Европы по величине их доходов x . Это распределение имеет степенной вид

$$F(x) = \text{const } x^{-j}, \quad (3.17)$$

где показатель $j \approx 2$. Экономисты называют функцию (3.17) «распределением Парето».

В 1926 г. А. Дж. Лотка построил распределение числа научных сотрудников в зависимости от числа опубликованных ими статей [71]. Получилась функция (3.17) с показателем j , варьирующим от 2 до 3. Науковеды стали называть распределение (3.17) «законом Лотки» (кривая 1 на рис. 3.3). Лингвисты, подсчитав встречаемости разных слов в литературном и разговорном языке, тоже получили распределение (3.17), которое они назвали «распределением Ципфа» [72]. Распределение числа коллекционеров по размерам (и ценности) их коллекций в Ленинграде и распределение вкладчиков сберкасс Москвы по размерам их вкладов также подчиняется закону (3.17) [73].

Итак, похоже, что в первом приближении элементы любых систем и любых ресурсов, порожденных человеком, распределены не по экспоненциальному, а по степенному закону (3.17). В. А. Трубников [72] усмотрел в (3.17) общую закономерность — *закон распределения конкурентов*. Так, по этому закону распределены обитатели Мирового океана в зависимости от их размеров [72], а также были распределены в то время города США и СССР в зависимости от числа их жителей [72, 74].

После изложенного выше представляется удивительной информацией о том, что степенное распределение (3.17) весьма широко распространено и в неживой природе. Так, по закону (3.17) с показателем $j = 2$ распределена энергия космических лучей во всем исследованном диапазоне энергий (до 10^{20} эВ) [75, 76]. Степенной вид (3.17) имеет распределение числа малых космических тел по их массам (m) в диапазоне, охватывающем 30 (!) порядков величин m [72].

Экспериментально установлено, что распределение лавин по их длине, объему перемещаемого материала и диссипированной энергии подчиняется степенному закону [77]. Это же относится и к землетрясениям [77]. Наконец, почти химический пример: в почвах, а также в порошках, получаемых при дроблении, распреде-

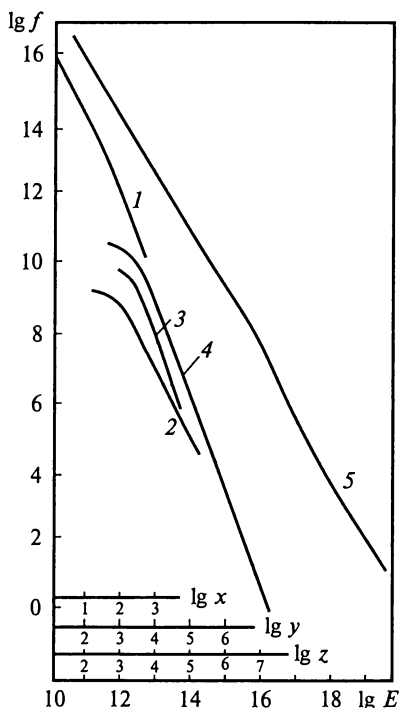


Рис. 3.3. Функции распределения (в относительных единицах), реализующиеся в социальных системах:

1 — распределение авторов по числу x опубликованных ими статей (закон Лотки) [71]; 2 — плотность распределения филателистов в зависимости от стоимости коллекции y (руб. в ценах 1976 г.) [73]; 3 — распределение вкладчиков сберкасс (Москва, 1940 г.) в зависимости от величины вклада y [73]; 4 — распределение предприятий по их доходам z (распределение Парето) [70]. На графике представлен также спектр первичных космических лучей в зависимости от их энергии E (кривая 5) [75]

ление зерен по размерам d , согласно Фляйшеру [78], подчиняется также степенному распределению:

$$N(d) = \begin{cases} 0, & \text{при } d < d_{\min}, \\ \frac{d_{\min}}{d^2}, & \text{при } d \geq d_{\min}, \end{cases} \quad (3.18)$$

где N — число частиц диаметром от d до $d + \Delta d$.

В [72,77] отмечены трудности теоретического обоснования распределения (3.17): часто доказательства строятся на предположениях, обосновать которые не менее сложно, чем сам закон конкурентных распределений (3.17). Показано [79], что процессы обмена, распределения и перераспределения любых ресурсов в стационарной ситуации подчиняются законам равновесной термодинамики. Следовательно, есть все основания, чтобы применить кинетическое уравнение больцмановского типа (3.11) для обоснования и вывода закона конкурентных распределений (3.17). При этом нельзя использовать уравнение (3.15), поскольку не можем ожидать выполнения принципа детального равновесия (3.13) или (3.14) в системах: дисперсных химических, космических тел и, тем более, в живых и социальных.

Рассмотрим извлечение элементами ресурса из единого резервуара при полном отсутствии актов перераспределения ресурса между элементами. Для всех процессов (3.7) и (3.8) мы положим равными нулю все константы скорости, кроме $k(t)$. Кроме того, пренебрежем зависимостью функции распределения $f(\mathbf{r}, x, t)$ от пространственной координаты \mathbf{r} . В результате (3.11) существенно упростится:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} + [R] \frac{\partial k(x, t) f(x, t)}{\partial x} = 0. \quad (3.19)$$

Найдем ту функцию $k(x, t)$, которая обеспечивает получение решения уравнения (3.19) в форме (3.17), в классе простейших степенных функций:

$$k(x, t) = \alpha(t) x^\beta \quad (\alpha > 0, \beta > 0). \quad (3.20)$$

Подстановка (3.20) в (3.19) дает

$$\frac{1}{\alpha(t)[R]} \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} + x^\beta \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \beta x^{\beta-1} f(x, t) = 0, \quad (3.21)$$

где начальная функция распределения нормирована к единице:

$$\int_a^\infty f(x, 0) dx = 1. \quad (3.22)$$

При поиске решений уравнения (3.21) ограничимся классом функций $f(x, t)$, которые можно представить в виде произведения:

$$f(x, t) \equiv \varphi(t)\psi(x), \quad (3.23)$$

где $\varphi(0) = 1$. Подставив (3.23) в (3.21) и разделив переменные, получим:

$$\frac{1}{[R]\alpha(t)\varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt} = - \left[x^\beta \frac{1}{\psi(x)} \frac{d\psi(x)}{dx} + \beta x^{\beta-1} \right] = \gamma - 1, \quad (3.24)$$

где γ — постоянная. Решение первого из уравнений (3.24) с начальным условием $\varphi(0) = 1$ приводит к функции

$$\varphi(t) = \exp \left\{ (\gamma - 1) [R] \int_0^t \alpha(t) dt \right\}. \quad (3.25)$$

Поскольку мы ограничились случаем перехода ресурса из резервуара в элементы, то в (3.25) и далее считаем $\gamma > 1$. Тогда интегрирование второго уравнения (3.24) дает:

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{\gamma - 1}{x^\beta} \left[\exp \left(\frac{\gamma - 1}{(\beta - 1) a^{\beta-1}} \right) - 1 \right]^{-1} \exp \left(\frac{\gamma - 1}{(\beta - 1) x^{\beta-1}} \right), & \text{если } \beta > 1, \\ \frac{\gamma - 1}{a} \left(\frac{a}{x} \right)^\gamma, & \text{если } \beta = 1, \\ \frac{\gamma - 1}{x^\beta} \exp \left[-\frac{\gamma - 1}{1 - \beta} (x^{1-\beta} - a^{1-\beta}) \right], & \text{если } \beta < 1. \end{cases} \quad (3.26)$$

Видно, что закон распределения конкурентов (3.17) может получаться в результате решения кинетического уравнения (3.19) только лишь при константе скорости (3.20) с показателем $\beta = 1$:

$$k(x, t) = \alpha(t)x. \quad (3.27)$$

Нетрудно убедиться, что стационарное решение уравнения (3.19) имеет экспоненциальный вид (3.5) только при функции $k(x, t)$, не зависящей от x :

$$k(x) = \text{const}. \quad (3.28)$$

На языке кибернетики функция (3.27) означает реализацию *положительной обратной связи*: элемент тем эффективнее извлекает ресурс из общего резервуара, чем большим запасом ресурса обладает. Функция же (3.28) 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 (3.27) означает, что «деньги идут к деньгам», «успех — к успеху» и т. д. Механизм понятен: новые деньги делаются с помощью капитала, т. е. с помощью уже накопленных денег. Природа же положительной обратной связи в неживых системах в каждом конкретном случае своя и не всегда очевидна. Например, для космических лучей только недавно стал понятен [76] механизм их ускорения во фронте ударных волн, порождаемых взрывами сверхновых звезд.

Рассмотрим случай отсутствия резервуара и установления закона (3.17) за счет одних лишь процессов перераспределения ресурса между элементами в актах (3.8), т. е. при $[R] = 0$ в (3.11). Ограничимся случаем пространственно-однородной функции распределения $f(\mathbf{r}, x, t)$ вида (3.17), т. е. не зависящей от времени. В результате уравнение (3.11) превращается в следующее интегральное уравнение относительно k :

$$0 = \int_a^\infty \int \int \{k(z, u; x, y) z^{-j} u^{-j} - k(x, y; z, u) x^{-j} y^{-j}\} dy dz du. \quad (3.29)$$

Подберем хотя бы один пример функции $k(x, y; z, u)$, которая удовлетворяет уравнению (3.29) без гарантии того, что она единственна. В [73] показано, что в самом общем виде это функция

$$k(x, y; z, u) = \delta(z + u - x - y) x^j y^j e^{c(x+y-2a)} \lambda(x) \lambda(y) \lambda(z) \lambda(u), \quad (3.30)$$

где λ — произвольная непрерывная неотрицательная функция; a, c — постоянные; δ — дельта-функция Дирака.

Функция (3.30) обладает двумя главными свойствами:

$$k(x, y; z, u) \neq k(z, u; x, y), \quad (3.31)$$

$$k(x, y; z, u) \leq k(z, u; x, y), \text{ если } x \leq z, u \leq y. \quad (3.32)$$

Свойство (3.31) означает неподчинение принципу детального равновесия (3.13). (Действительно, принцип детального равновесия (3.13) немедленно привел бы к экспоненциальному стационарному решению (3.5).) Свойство же (3.32), как нетрудно заметить, опять означает выполнение закона «ресурс идет к ресурсу» — теперь уже в парных процессах перераспределения ресурса (3.8). Действие формулы (3.32) как и (3.27) в человеческом обществе было замечено еще в библейские времена, ибо уже тогда была сформулирована закономерность: «имущему да воздастся, у неимущего да отнимется».

3.5. Физико-химические дисперсные системы

Следует иметь в виду, что кинетика физико-химических дисперсных систем в действительности намного сложнее приведенной выше (3.7), (3.8) *минимальной кинетической схемы*. Напри-

мер, в [80] временная эволюция аэрозоля описывается функцией распределения $f(t, \mathbf{x})$, зависящей, кроме 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 [81] следующее больцмановское кинетическое уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(t, \mathbf{x}_1)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_{1i}} [u_{1i} f(t, \mathbf{x}_1)] = & \int_{-\infty}^{\infty} dq_2 \int_{-\infty}^{\infty} dv_2 \int_0^{\infty} dm_2 \int_W r^2 (m_1 m_2) (u_{21} \mathbf{e}) \times \\ & \times [\alpha_e(t, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_4, \mathbf{e}) X(t, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_4) f(t, \mathbf{x}_3) f(t, \mathbf{x}_4) - \\ & - X(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) f(t, \mathbf{x}_1) f(t, \mathbf{x}_2)] dw + \\ & + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dq_5 \int_{-\infty}^{\infty} dv_5 \int_0^{m_1} dm_5 \int_w \frac{r^2 (m_5, m_6)}{m_6^3} (u_{56} \mathbf{e}) \alpha_i(t, \mathbf{x}_5, \mathbf{x}_6, \mathbf{e}) \times \\ & \times X(t, \mathbf{x}_5, \mathbf{x}_6) f(t, \mathbf{x}_5) f(t, \mathbf{x}_6), \end{aligned} \quad (3.33)$$

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, $dw = \sin\theta d\theta d\varphi$ — элемент телесного угла, $d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$, \mathbf{e} — единичная нормаль к сфере радиуса 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 (3.33) принципиально отличается от структуры уравнения (3.15). Только при полном отсутствии корреляций, когда $X = 1$ (это соответствует реализации гипотезы Больцмана о «молекулярном хаосе»), обобщенное кинетическое уравнение (3.33) приобретает структуру «обычного» кинетического уравнения (3.11).

Второе существенное отличие уравнения (3.33) от (3.15) — наличие множителя α_e перед произведением $f(t, \mathbf{x}_3) f(t, \mathbf{x}_4)$ в столкновительном интеграле. Из-за этого столкновительный интеграл уравнения (3.33) становится сходным с таковым в уравнении (3.11), где $k(x, y, z, u) \neq k(z, u, x, y)$. В результате уравнение (3.33) не только не удовлетворяет гипотезе Больцмана о молекулярном хаосе, но и не подчиняется принципу детального равновесия (3.13). Следовательно, нет никаких оснований ожидать получения (квази)-стационарных решений уравнения (3.33) экспоненциального вида.

В задачах кинетики роста аэрозольных частиц часто можно считать скорость частиц заданной функцией

$$v = v(t, y), \quad (3.34)$$

где y — вектор с компонентами m, r, q . Если при этом в (3.33) провести интегрирование по всем углам столкновения, то получится [80] уравнение коагуляции обычного вида:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f(t, y_1)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y_{li}} [u_{li} f(t, y_1)] = \\ & = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dq_3 \int_0^{m_1} dm_3 K(t, y_4, y_3) f(t, y_4) f(t, y_3) - \\ & - \int_{-\infty}^{\infty} dq_2 \int_0^{\infty} dm_2 K(t, y_1, y_2) f(t, y_1) f(t, y_2), \end{aligned} \quad (3.35)$$

где K — коэффициент коагуляции, равный среднему числу слияний частиц $y_1 \dots y_1 + dy_1$ с частицами $y_2 \dots y_2 + dy_2$ в единицу времени, приходящуюся на единичные интервалы $f(t, y_1) dy_1$ и $f(t, y_2) dy_2$. Сопоставление (3.35) с (3.33) позволяет раскрыть выражение коэффициента коагуляции через параметры столкновения частиц.

В простейшем случае незаряженного пространственно-однородного аэрозоля уравнение коагуляции приобретает вид

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f(t, m_1)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial m_1} (\dot{m}_1, f) = \\ & = \frac{1}{2} \int_0^{m_1} K(m_1 - m_3, m_3) f(t, m_1 - m_3) f(t, m_3) dm_3 - \\ & - \int_0^{\infty} K(m_1, m_2) f(t, m_1) f(t, m_2) dm_2. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Как видно, только это, самое простое, уравнение коагуляции имеет вид больцмановского ресурсодинамического уравнения (3.15).

Каковы (квази)стационарные решения уравнения (3.36)? Рассмотрим сначала случай чисто коагуляционного роста частиц, когда в уравнении (3.36) следует положить $\dot{m}_1 = 0$. Выражение для коэффициента молекулярной (броуновской) коагуляции впервые было получено М. Смолуховским [4, с. 332 — 416]:

$$K(m_1, m_2) = K(m_2, m_1) = \frac{4\pi(D_{m_1} + D_{m_2})(r_1 + r_2)^2 \langle v_{mr} \rangle}{3\lambda_0(\alpha)(D_{m_1} + D_{m_2}) + (r_1 + r_2)\langle v_{mr} \rangle}, \quad (3.37)$$

где D_{m_i} — коэффициент молекулярной диффузии частицы с массой m_i и плотностью ρ ;

радиус частицы m_i

$$r_i = \left(\frac{3m_i}{4\pi\rho} \right)^{1/3}; \quad (3.38)$$

средняя относительная скорость

$$\langle v_{mr} \rangle = \sqrt{\frac{8kT(m_1 + m_2)}{\pi m_1 m_2}}; \quad (3.39)$$

зависящий от суммы $(r_1 + r_2)$ коэффициент в граничном условии задачи о диффузии к сфере [82]: $\lambda_0(1)$ — «черная» сфера и $\lambda_0(\alpha)$ — «серая» сфера; α — вероятность поглощения (слияния)

$$\lambda_0(\alpha) = \lambda_0(1) + 4(1 - \alpha)/3\alpha. \quad (3.40)$$

При столь сложной зависимости функции $K(m_1, m_2)$ от ее аргументов стационарные или равновесные решения уравнения (3.36) получить в аналитическом виде пока не удалось. Для более простых модельных уравнений сводка аналитических решений дана в [83]. Равновесное решение уравнения (3.36), по-видимому, вообще нельзя получить, поскольку в (3.36) учитываются только процессы слияния частиц — прямые реакции (3.8), а процесс диспергирования не учитывается. Поэтому в (3.36) принцип детального равновесия (3.12) не выполняется (скорость обратного процесса принята равной нулю), так что экспоненциальное решение (3.5) невозможно.

Рассмотрим другой предельный случай — чисто конденсационный рост частиц, когда в (3.36) можно пренебречь обоими интегралами в правой части:

$$\frac{\partial f(t, m)}{\partial t} + \frac{\partial(\dot{m}, f)}{\partial m} = 0, \quad (3.41)$$

где \dot{m} — заданная функция от t и m . Уравнение (3.41) идентично уравнению (3.19), а потому в случае функции \dot{m} вида (3.20)

$$\dot{m} = \alpha(t) m^\beta \quad (3.42)$$

можно воспользоваться результатами (3.23)—(3.26).

$$f(t, m) = \psi(m) \exp[(\gamma - 1) \int_0^t \alpha(t) dt], \quad (3.43)$$

где функция $\psi(m)$ представлена формулами (3.26).

Для конденсационного роста частиц, казалось бы, логично предположить скорость роста частицы пропорциональную площади ее поверхности, когда $\beta = 2/3$ в (3.42). Однако более тщательное рассмотрение с учетом диффузионных ограничений на поток газа, конденсирующегося на частице радиуса r , приводит к более сложной зависимости [80]:

$$\dot{m} = \frac{4\pi D [R] r^2}{d\lambda_0(\alpha) + r} = \frac{4\pi D [R] (3m/4\pi\rho)^{2/3}}{d\lambda_0(\alpha) + (3m/4\pi\rho)^{1/3}}, \quad (3.44)$$

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. Показано [82], что

$$\lambda_0(1) = \begin{cases} \frac{4}{3} - \frac{5}{9} \frac{r}{d} - 0,97827 \left(\frac{r}{d}\right)^2 \ln\left(\frac{r}{d}\right) - \\ - 1,40020 \left(\frac{r}{d}\right)^2 + \dots \text{ при } r \ll d, \\ 0,7104 + 0,5047 \frac{d}{r} + 0,2336 \left(\frac{d}{r}\right)^2 - \\ - 0,1704 \left(\frac{d}{r}\right)^3 - \frac{1}{4} \left(\frac{d}{r}\right)^3 \ln\left(\frac{r}{d}\right) + \dots \text{ при } r \gg d. \end{cases} \quad (3.45)$$

Нетрудно видеть, что формула (3.44) приобретает степенной вид (3.42) только в пределе очень малых r (тогда $\beta = 2/3$) и в пределе очень больших r (тогда $\beta = 1/3$). В этих случаях функция распределения (3.43) будет зависеть от m почти по экспоненциальному закону [см. (3.26) при $\beta < 1$].

В конечном виде был получен спектр капель жидкой воды в облаке при чисто конденсационном механизме роста капель [68]. Вместо (3.42) рассматривался следующий закон роста капли воды радиуса r :

$$\frac{d(r^2)}{dt} = \frac{c_p(\gamma - \gamma')\rho_0}{2\pi L n \rho} \frac{U_z}{r} \equiv A \frac{U_z}{r}, \quad (3.46)$$

где c_p — теплоемкость воздуха при постоянном давлении; γ — сухоадиабатический градиент; γ' — влажноадиабатический градиент; L — теплота конденсации; n — концентрация частиц; ρ_0 — плотность среды; ρ — плотность частицы; U_z — скорость воздуха на высоте z . Решение уравнения (3.41) для закона (3.46) дает следующую функцию распределения капель по размеру [68, 84]:

$$f(r, t) = \frac{2n_0 r}{(4\pi A^2 K_z t)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(r^2 - r_0^2 - A U_z t)^2}{4A^2 K_z t}\right], \quad (3.47)$$

где n_0 — концентрация капель; K_z — коэффициент турбулентной диффузии на высоте z .

Из (3.47) видно, что средний размер капель

$$r^2(t) = r_0^2 + \frac{A}{r} (\langle U_z \rangle t + z) \quad (3.48)$$

и дисперсия их распределения

$$\sigma^2 = 4K_z A^2 t / \langle r \rangle^2 \quad (3.49)$$

растут со временем линейно, что и является причиной возникновения дождя в достаточно зрелом облаке.

Подчеркивается [68], что распределение (3.47) получено лишь как первое приближение к истинной картине. Действительно, сравнение (3.46) с (3.44) показывает, что еще не выработана единая концепция для процесса конденсационного роста аэрозольных частиц. Уточнение вида функции \dot{m} в исходном уравнении (3.41) приведет к изменению (может быть даже существенному) вида распределения (3.47).

Глава 4
ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМОВ

4.1. Ранняя квантовая механика (Бора — Зоммерфельда)

К концу XIX в. накопился фактический материал, противоречивший основным физическим теориям той эпохи, касавшимся излучения абсолютно черного тела (а. ч. т.), строения атома и т. д. Чтобы вывести закон распределения энергии в спектре а. ч. т., М. Планк в 1900 г. предположил, что свет испускается порциями (квантами). Энергия кванта с частотой ν :

$$E = h\nu, \quad (4.1)$$

где $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг · с = $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с — *постоянная Планка*.

Дискретность света подтвердилась и экспериментом Комптона (1922 г.), указывающим на наличие импульса у светового кванта:

$$p = h\nu/c, \quad (4.2)$$

где c — скорость света в вакууме.

После соударения с электроном энергия кванта (и частота) уменьшается, а длина волны увеличивается (рис. 4.1). Но самое главное, опыты Э. Резерфорда (1911 г.) неопровержимо доказали, что атом обладает определенной *структурой*, т. е. что атом реально существует. Опыт заключался в количественном изучении рассеяния α -частиц на атомах. Так как α -частица гораздо массивнее электрона, то рассеяние α -частиц должно быть в основном обусловлено столкновениями с атомом или с какой-то его существенной частью. После количественной обработки результатов оказалось,

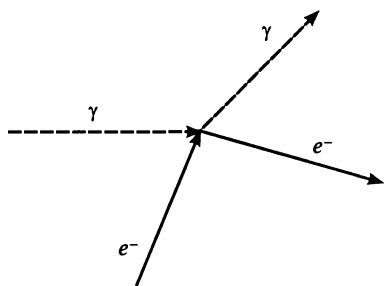


Рис. 4.1. Эффект Комптона, указывающий на наличие импульса ($p = h\nu/c$) у светового кванта

что атом имеет единственный рассеивающий центр диаметром $\sim 10^{-12}$ см, тогда как размер атома $\sim 10^{-8}$ см. Следовательно, в атоме имеется положительно заряженный, заключающий всю массу атома центр или *ядро* (планетарная модель атома). В той же лаборатории Резерфорда в 1913—1914 гг. Г. Мозли экспериментально установил, что корень квадратный из частоты характеристического рентгеновского излучения элемента строго линейно зависит от его порядкового номера Z (*закон Мозли*). Стало ясно, что значение Z определяется зарядом ядра, а не его массой, что устранило последние сомнения в правильности размещения элементов в Периодической системе элементов.

К моменту открытия *электрона* Дж. Дж. Томсоном (1897 г.) уже была известна *теорема Ирншоу*, согласно которой система покоящихся точечных зарядов, находящихся на конечном расстоянии один от другого, не может быть устойчивой. Это позволило Ж. Перрену в 1901 г. (за 10 лет до экспериментов Резерфорда) предложить для атома «планетарную модель». Однако теоретики быстро осознали, что последняя противоречит классической электродинамике, согласно которой при ускоренном движении заряда должны излучаться электромагнитные волны. В планетарной же модели электрон вокруг ядра как раз движется с ускорением, а потому должен терять энергию через излучение и, двигаясь по спирали, упасть на ядро. Но эксперимент Резерфорда *заставил* принять планетарную модель. Выход из этого затруднения указал в 1913 г. Н. Бор, предположивший, что законы классической электродинамики не применимы к атомам.

Постулаты Бора:

а) атом находится в стационарном состоянии, когда средние значения всех его параметров не меняются со временем;

б) в атоме имеется набор дискретных стационарных состояний; только при переходе из одного состояния в другое атом излучает электромагнитные волны.

Н. Бор впервые связал частоту излучения с энергией перехода электрона из одного состояния в другое (а раньше ее связывали с частотой обращения электрона вокруг ядра):

$$E = \hbar\omega, \quad (4.3)$$

где $\hbar = h/2\pi$.

Скорость движения электрона на n -й стационарной орбите

$$v = \hbar n / (2\pi m r), \quad (4.4)$$

где m — масса электрона; r — радиус его орбиты.

Импульс этого же электрона

$$p = \hbar\omega/c, \quad (4.5)$$

где ω — круговая частота испущенного электромагнитного кванта. Энергия электрона в «боровском» атоме:

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r}. \quad (4.6)$$

В стационарном состоянии:

$$E = -Ze^2/(2r). \quad (4.7)$$

Согласно Бору, n приобретает значения 1, 2, 3, ... Радиус n -й стационарной орбиты

$$r_n = n^2 a_0 / Z, \quad (4.8)$$

где радиус первой боровской орбиты водорода рассчитывается следующим образом:

$$\begin{aligned} a_0 &= \hbar^2 / (me^2) \approx \\ &\approx 10^{-54} (\text{эрг}^2 \cdot \text{с}^2) / [9 \cdot 10^{-28} (\text{г}) \cdot 24 \cdot 10^{-20} (\text{ед. СГСЭ})^2] = \\ &= 0,528 \cdot 10^{-8} \text{ см}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Энергия излучается в виде одного кванта света только при переходе атома из одного стационарного состояния (k) в другое (n):

$$E = \hbar \omega_{nk} = \frac{Z^2 me^4}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right). \quad (4.10)$$

Еще в 1885 г. И. Я. Бальмер заметил, что известные тогда четыре линии водорода (H_α , H_β , H_γ , H_δ) имеют частоты, подчиняющиеся формуле

$$\nu = R c \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (4.11)$$

где $R = 109677,6 \text{ см}^{-1}$; $n = 3, 4, \dots$ (рис. 4.2).

Из формулы (4.10) было получено следующее выражение для постоянной Ридберга:

$$R = me^4 / (4\pi\hbar^3 c). \quad (4.12)$$

В 1906 г. была открыта серия Лаймана:

$$\nu = R c \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, \dots, \quad (4.13)$$

в 1908 г. — серия Пашена:

$$\nu = R c \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 4, 5, \dots, \quad (4.14)$$

которые описывались единой формулой (с учетом (4.10)):

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{me^4}{\hbar^2}. \quad (4.15)$$

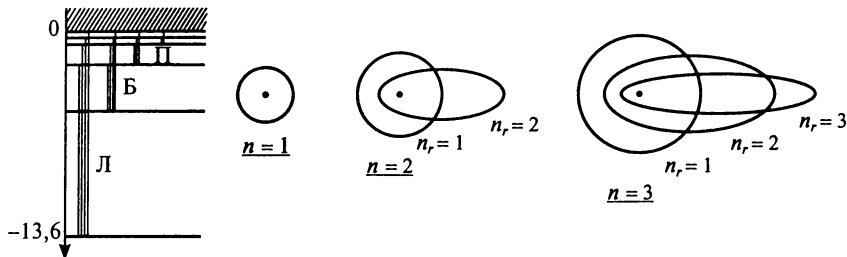


Рис. 4.2. Закономерности в полосатом спектре атома водорода серии: Л — Лаймана; Б — Бальмера; П — Пашена

Подсчитаем, используя эту формулу, энергию основного уровня:

$$E_1 = -\frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2} = -13,6 \text{ эВ} \quad (1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}).$$

Формула (4.10) была достаточной для объяснения спектров атомарного водорода, но не годилась даже для качественного понимания спектров щелочных металлов и других многоэлектронных атомов. Эту трудность в 1916 г. преодолел А. Зоммерфельд, введя понятие эллиптических боровских орбит. Действительно, в кулоновском поле энергия электрона на эллиптической орбите зависит только от большой полуоси (a), так что вытянутость эллипса не играет роли. Но в сферически несимметричном поле движения по замкнутым эллипсам не получается, так что энергия прецессии оказывается сравнимой с энергией движения электрона по эллипсу. А для внешнего электрона щелочного металла частично экранированное поле ядра как раз сферически несимметрично. В таких полях энергия электрона в стационарном состоянии зависит не только от главного квантового числа n , но и от введенного А. Зоммерфельдом азимутального квантового числа k (рис. 4.3). Итак, в атоме Бора — Зоммерфельда форма эллипса квантуется: $b/a = n_\phi/n$, где в обозначениях Зоммерфельда n_ϕ — азимутальное квантовое, $n = n_\phi + n_r$ — главное квантовое, где n_r — радиальное квантовое числа.

При наличии внешнего магнитного поля квантуется и пространственная ориентация эллипса, для чего пришлось ввести квантовое число m_l . Сила тока, движущегося по орбите радиуса r , равна $I = ev/(2\pi r)$, а поперечное сечение контура равно $S = \pi r^2$. Тогда для тока, текущего по окружности, магнитный момент в гауссовой системе единиц равен $\mu = IS/c$ или

$$\mu = \frac{ev\pi r^2}{2\pi r c} = \frac{evr m}{2cm} = \frac{eM}{2mc}, \quad (4.16)$$

где

$$M = mvr. \quad (4.17)$$

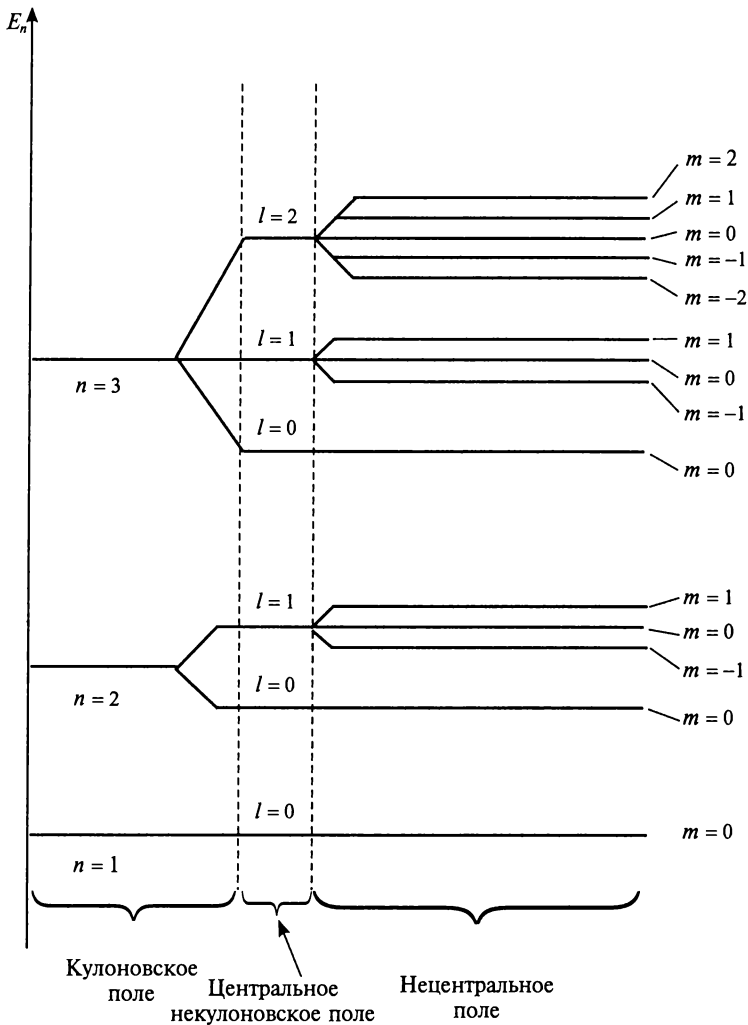


Рис. 4.3. Диаграмма, показывающая вырождение энергетических уровней (E_n) одноэлектронного атома по мере увеличения симметричности центрального потенциала

Но орбитальный момент количества движения электрона в атоме Бора — Зоммерфельда квантован:

$$M = M_{Lz} = |m_l| \hbar, \quad (4.18)$$

где $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$.

А потому квантован и магнитный момент тока, текущего по орбите:

$$\mu = \left[\frac{e\hbar}{2mc} \right] |m_l| = \mu_B |m_l|, \quad (4.19)$$

где $\mu_B = (e\hbar/(2mc)) = 9,274 \cdot 10^{-21}$ эрг/Гс — магнетон Бора [85].

Несмотря на несомненный успех, теория Бора имела неустрашимые дефекты. Так, по необъяснимой боровской теорией причине пришлось принять, что возможные значения момента импульса равны $l = k - 1$ в единицах $\hbar/(2\pi)$. Далее, по данным спектроскопии в природе нет таких спектральных линий, которым бы соответствовало изменение l больше чем на 1. Объяснить это «правило отбора» теория Бора — Зоммерфельда не могла. И, самое главное, никак не удавалось распространить правила квантования на многоэлектронные атомы и построить их количественную теорию. Да и вообще вся теория Бора построена так, что к законам классической физики добавляются противоречащие им постулаты.

В 1924 г. Луи де Бройль, развивая идеи Н. Бора, объявил соотношения (4.3) действующими для любых частиц, а не только для фотонов. А в 1927 г. было доказано экспериментально, что электрону присущи волновые свойства. Наблюдалось образование дифракционных колец при прохождении пучка электронов через тонкую металлическую пластинку. Дифракционная картина описывалась волновым движением электронов с длиной волны

$$\lambda = \frac{4\pi\hbar}{p} = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}, \quad (4.20)$$

обладающих энергией E и импульсом p [86]. Сейчас осуществлена дифракция нейтронов, атомов водорода и даже целых молекул.

4.2. Квантовая механика Шредингера

Отталкиваясь от квантовой механики Бора — Зоммерфельда и открытия де Бройля, в 1926 г. Э. Шредингер разработал «волновую механику», которая и легла в основу современной квантовой механики.

Согласно де Бройлю свободно движущейся частице можно сопоставить плоскую волну

$$\psi = a \cos\left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} x\right) \quad (4.21a)$$

или в комплексной форме, обозначив $2\pi/\lambda = k$,

$$\psi = a \exp[i(kx - \omega t)]. \quad (4.21б)$$

Заменив $\omega = E/\hbar$, $k = p/\hbar$ (так как $p = \hbar\omega/c = \hbar 2\pi/\lambda = \hbar k$), получим

$$\psi = a \exp\left[\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right]. \quad (4.21в)$$

Тогда

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \psi \left(-\frac{i}{\hbar} E \right) \rightarrow E = \frac{-\hbar}{\psi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{\psi} \hbar i \frac{\partial \psi}{\partial t}, \\ \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \psi \frac{p i}{\hbar}, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\psi \frac{p^2}{\hbar^2} \rightarrow p^2 = -\frac{1}{\psi} \hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}. \end{aligned} \right\} \quad (4.22)$$

В ньютоновой механике энергия E и импульс p свободной частицы массой m связаны соотношением

$$E = p^2/(2m).$$

В случае частицы, движущейся в силовом поле, характеризующем потенциальной энергией $U(x)$,

$$E - U(x) = p^2/(2m)$$

или с учетом (4.22)

$$\frac{1}{\psi} \hbar i \frac{\partial \psi}{\partial t} - U(x) = -\frac{1}{2\psi m} \hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}.$$

Окончательно

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + U(x)\psi = \hbar i \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (4.23a)$$

В трехмерном (x, y, z) случае

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U(x, y, z)\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (4.23b)$$

здесь $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа.

Формула (4.23б) и есть уравнение Шредингера.

Физический смысл волновой функции Ψ : $|\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz$ — вероятность обнаружить частицу в элементарном объеме $dx dy dz$ в момент времени t . (А в классической механике считалось, что координаты частицы можно определить совершенно точно.) Исходя из физического смысла Ψ , можно записать условие нормировки волновой функции:

$$\iiint |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz = 1. \quad (4.24)$$

Рассмотрим интерференционный эксперимент. Если бы, например, электроны были классическими частицами (рис. 4.4), то при открывании щели 2 почернение, даваемое щелью 1, по крайней мере не уменьшалось бы. В действительности же оказалось,

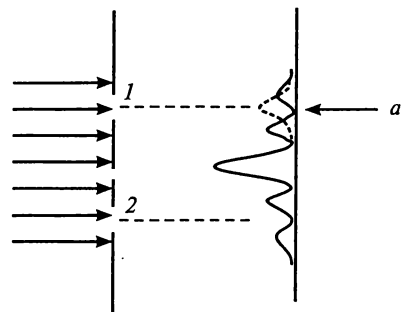


Рис. 4.4. Схема опыта по интерференции. Пунктирная кривая — по чернение при закрытой щели 2, сплошная — при обеих открытых щелях

что именно это не реализуется. Электроны, проходящие через щель 1, «чувствуют», открыта или нет щель 2. Картина, получающаяся при двух открытых щелях, не является суммой картин, даваемых каждой из щелей при другой закрытой. Этот неаддитивный эффект и является сутью интерференции, и он полностью и количественно описывается уравнением Шредингера (4.236).

Общее решение уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

для свободной частицы:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int A(p) \exp\left[\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right] dp. \quad (4.25)$$

А плоская волна (4.21) соответствует электрону, обладающему определенным импульсом, но имеющему равную вероятность быть обнаруженным в любой точке пространства. Нормируем:

$$\int |\Psi(x, t)|^2 dx = 1 = \int |A(p)|^2 dp.$$

Физический смысл квадрата амплитуды $|A(p, t)|^2 dp$ — вероятность обнаружить электрон с импульсом p (в интервале от p до $p + dp$).

В общем случае (4.236) волновую функцию можно представить в виде:

$$\left. \begin{aligned} \Psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int A(p, t) \exp\left[\frac{i}{\hbar} px\right] dp, \\ A(p, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \Psi(x, t) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} px\right] dx, \end{aligned} \right\} \quad (4.26)$$

так что амплитуды Ψ и A связаны как прямое и обратное преобразования Фурье.

Соотношение неопределенностей. Волновая функция $\psi = a \exp\left[\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right]$ (монохроматическая волна) описывает электроны, обладающие импульсом p . Вероятность нахождения такого электрона в какой-либо точке пространства равна $|\psi|^2 = \text{const}$, т. е. вероятность нахождения электрона одинакова во всех точках пространства. Значит, когда в фазовом пространстве задана одна из координат электрона (p), то вторая координата неопределима.

Решение (4.25) уравнения Шредингера для свободной частицы описывает целый набор волн с разными импульсами. При этом волновая функция не равна нулю только в небольшой области пространства. Если сужать этот промежуток до нуля, то в конце концов мы получим точное значение координаты, но импульс электрона станет неопределенным:

$$\Delta x \Delta p \sim \hbar, \quad (4.27)$$

где $\Delta x = \sqrt{(x - \bar{x})^2}$; $\Delta p = \sqrt{(p - \bar{p})^2}$.

Для электрона $\Delta x \Delta p = \hbar^2 2\pi\nu\lambda/c \sim \hbar$, $\Delta x \sim \lambda$.

К примеру, в камере Вильсона ширина трека от электрона с энергией 0,5 МэВ равна $\Delta x = 10^{-4}$ см. Отсюда по формуле (4.27) получаем $\Delta p = 10^{-23}$ г·см/с. Т.е. $\Delta p \ll p$, так как импульс ($4 \cdot 10^{-13}$ г·см/с) значительно больше этой неопределенности. Так что в камере Вильсона волновые свойства электрона не заметны — мы имеем явно выраженную его траекторию.

Соотношение неопределенностей Гейзенберга (4.27) — следствие наличия у электрона и корпускулярных, и волновых свойств; это соотношение ограничивает наш подход к электрону как к частице.

Средние величины в квантовой механике. Например, будем бросать шарики на симметричный вал между двумя желобами: всего $N = N_1 + N_2$, N_1 и N_2 — числа шариков, скатившихся соответственно влево и вправо. При очень большом числе бросаний введем обозначения для предельных отношений:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1}{N} = W_1, \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_2}{N} = W_2.$$

Среднее значение координаты будет равно: $\bar{x} = x_1 W_1 + x_2 W_2$. Если же имеем не два желоба ($i = 1, 2$), а очень много приемных ячеек i на оси x , то сумма превращается в интеграл:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^{\infty} x_i W_i \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} x W(x) dx.$$

Аналогично и в квантовой механике, в стационарном случае среднее значение координаты вычисляют из нормированной волновой функции так:

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\Psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x) x \Psi(x) dx. \quad (4.28)$$

Точно так же вычисляют среднее значение импульса:

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{+\infty} |A(p)|^2 p dp. \quad (4.29)$$

Для вычисления последнего находят из уравнения Шредингера нормированную волновую функцию $\Psi(x)$, затем представляют ее в виде интеграла Фурье (4.26), откуда находят $A(p)$ и подставляют в (4.29). Среднее значение импульса можно найти и другим способом:

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x) [-i\hbar \partial \Psi(x) / \partial x] dx,$$

где $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ — оператор импульса. Аналогично можно вычислять средние значения любых других физических величин (в частности, импульса, потенциальной U и кинетической T энергий):

$$\left. \begin{aligned} \langle p \rangle &= \int \Psi^*(x, y, z) [-i\hbar \nabla \Psi(x, y, z)] dx dy dz, \\ \langle \bar{U}(x, y, z) \rangle &= \int \Psi^*(x, y, z) U(x, y, z) \Psi(x, y, z) dx dy dz, \\ \langle \bar{T} \rangle &= \int \Psi^*(x, y, z) \left\{ -[\hbar^2 / (2m)] \nabla^2 \Psi(x, y, z) \right\} dx dy dz. \end{aligned} \right\} (4.30)$$

Уравнение Шредингера для гармонического вибратора. Классическая функция Гамильтона (т. е. полная энергия):

$$H(p, x) = p^2 / 2m + m\omega^2 x^2 / 2.$$

Уравнение Шредингера получим, перейдя от функции к оператору Гамильтона:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \partial \Psi / \partial t, \text{ т. е. } \left[-(\hbar^2 / 2m) \nabla^2 + m\omega^2 x^2 / 2 \right] \Psi = i\hbar \partial \Psi / \partial t. (4.31)$$

4.3. Стационарное состояние водородоподобного атома

Для электрона в кулоновском поле ядра функция Гамильтона и соответственно уравнение Шредингера будут иметь вид:

$$H(p_x, p_y, p_z, x, y, z) = \frac{\bar{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} - \frac{Ze^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. (4.32)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right\} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}. (4.33)$$

Здесь $m = \frac{m_e M}{m_e + M} = \frac{m_e}{1 + m_e / M}$ — приведенная масса электрона, M — масса протона.

Стационарное состояние реализуется тогда, когда средние значения физических величин не меняются со временем. В частности, не должна изменяться во времени и плотность вероятности:

$$|\Psi(x, y, z, t)|^2 = |\Psi(x, y, z)|^2, \quad \Psi(x, y, z, t) = \exp(iEt/\hbar) \Psi(x, y, z). \quad (4.34)$$

При этом уравнение (4.23б) приобретает вид:

$$\left(-\left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 + U \right) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi, \quad \text{т. е. } \widehat{H}\Psi = E\Psi. \quad (4.35)$$

Если в (4.30) подставить волновую функцию (4.34), то окажется, что средние значения импульса, потенциальной и кинетической энергий не зависят от времени (хотя сама волновая функция осциллирует во времени).

Используя условие нормировки (4.24) и формулы (4.30), получим из (4.35):

$$E = \int \Psi^*(x, y, z) \widehat{H}\Psi(x, y, z) dx dy dz. \quad (4.36)$$

Для однозначности решений уравнения необходимо, чтобы волновая функция была: однозначной, непрерывной, имела в большинстве случаев непрерывную производную. Волновая функция должна обращаться в ноль на бесконечности, а в точке 0 должна быть ограниченной.

В стационарном случае для кулоновского потенциала уравнение Шредингера (4.35) имеет вид

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right\} \Psi(r) = E\Psi(r). \quad (4.37)$$

Перейдем к сферическим координатам:

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \rightarrow \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \\ &+ \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \end{aligned}$$

В классической механике момент количества движения $\mathbf{M} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$, а в квантовой механике вводится оператор $\widehat{\mathbf{M}} = [\mathbf{r} \times (-i\hbar \nabla)]$.

$$M_x = yp_z - zp_y \rightarrow -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right).$$

$$M_y = zp_x - xp_z \rightarrow -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right).$$

$$M_z = xp_y - yp_x \rightarrow -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

$$\widehat{M}^2 = \widehat{M}_x^2 + \widehat{M}_y^2 + \widehat{M}_z^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}.$$

Теперь уравнение (4.37) можно записать в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\widehat{M}^2}{r^2 \hbar^2} \right\} \Psi - \frac{Ze^2}{r} \Psi = E \Psi. \quad (4.38)$$

Поскольку кулоновский потенциал не зависит от θ и φ , имеются три оператора, *коммутирующие* один с другим:

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi, \quad \widehat{M}^2\Psi = \lambda\Psi, \quad \widehat{M}_z\Psi = \hbar m\Psi. \quad (4.39)$$

Это означает, что можно одновременно измерять с любой точностью физические величины, соответствующие операторам (4.39). А коммутация операторов M_z или M^2 с гамильтонианом означает, что эти операторы являются интегралами квантового движения.

В силу сферической симметрии кулоновского потенциала удобно искать волновую функцию в виде произведения

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi).$$

Теперь найдем собственные функции 3-го оператора

$$-i\hbar \frac{\partial \Phi(\varphi)}{\partial \varphi} = \hbar m \Phi(\varphi), \quad \Phi(\varphi) = e^{im\varphi}.$$

Наложим на волновую функцию условие однозначности:

$$\Phi(\varphi + 2\pi) = e^{im(\varphi + 2\pi)} = e^{im\varphi}.$$

Из последнего вытекает, что m может иметь только целые значения (т. е. проекция момента количества движения m квантована). Оказывается, что и второе уравнение (4.39) удовлетворяется только при

$$\lambda = \hbar l(l+1),$$

которые обеспечивают конечность и однозначность волновой функции:

$$\widehat{M}^2 Y(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y(\theta, \varphi), \quad (4.40)$$

где $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ и $\Theta(\theta)$ — нормированные шаровые функции. Применение (4.40) к (4.38) приводит к одномерному дифференциальному уравнению для радиальной части волновой функции $R(r)$:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{Ze^2}{r} \right) R = 0,$$

методы решения которого были разработаны еще в XIX в. Если от волновой функции потребовать свойство конечной интегрируемости, т. е. $R(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$, то окажется, что это условие соблюдается только при [86, 87]:

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{Z^2 m e^4}{\hbar^2} \quad (\text{для водорода } Z = 1) \quad (4.41)$$

$n = n_r + l + 1$; $n_r = 0, 1, 2, \dots$; $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$; $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$. Установим, какие значения пробегает квантовое число m (оно с точностью до \hbar обозначает проекцию момента количества движения на ось z). $(\hbar m)^2 \leq \hbar^2 l(l+1)$; отсюда $|m| \leq l$. Итак,

$$\left. \begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, \infty, \\ l &= 0, 1, 2, \dots, (n-1), \\ m &= -l, -(l-1), -(l-2), \dots, (l+1), l. \end{aligned} \right\} \quad (4.42)$$

Энергия зависит только от величины n (так что при разных l и m энергия остается одинаковой).

$l = 0$ при $n = 1$ (т.е. при главном квантовом числе, равном 1) момент количества движения электрона равен 0.

При $n = 1, l = 0$ (при $Z = 1$); $m = 0$:

$$\Psi_{100}(r) = \exp(-r/\alpha) / \sqrt{\pi\alpha^3}, \quad \alpha = \hbar^2 / (m e^2) \sim 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см.} \quad (4.43a)$$

При $n = 2, l = 0$:

$$\Psi_{200}(r) = [1 - r/(2\alpha)] \{ \exp[-r/(2\alpha)] \} / \sqrt{8\pi\alpha^3}. \quad (4.43б)$$

При $n = 2, l = 1$:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_{211} \\ \Psi_{210} \\ \Psi_{21-1} \end{aligned} \right\} = \frac{r \exp[-r/(2\alpha)]}{\alpha^2 \sqrt{32\pi\alpha}} \times \left\{ \begin{aligned} \frac{\sin \theta \cdot e^{i\varphi}}{\sqrt{2}}, \\ \cos \theta, \\ \frac{\sin \theta \cdot e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \right. \quad (4.43в)$$

Проверим, что $\cos \theta$ действительно соответствует Ψ_{210} (т.е., что функции (4.43в) являются собственными функциями волнового уравнения). Итак,

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \cos \theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \cos \theta}{\partial \varphi^2} \right\} &= \hbar^2 \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin^2 \theta) = \\ &= 2\hbar^2 \cos \theta = \hbar^2 l(l+1) \cos \theta, \end{aligned}$$

т.е. действительно

$$\widehat{M}^2 \cos \theta = \hbar^2 l(l+1) \cos \theta.$$

Из (4.43a) следует:

$$|\Psi_{100}|^2 dV = \Psi_{100}^2 dV = \{ [\exp(-2r/\alpha)] / (\pi\alpha^3) \} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi.$$

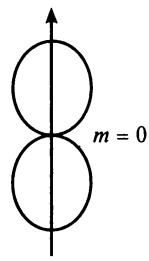
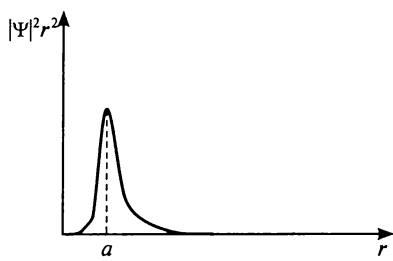


Рис. 4.5. График волновой функции. Наибольшая вероятность (максимум) достигается при $r = \alpha$ (т.е. вероятность нахождения электрона на Боровской орбите максимальна)

Рис. 4.6. Электронное облако для $\Psi_{210} = f_2(r)\cos\theta$ расположено в пространстве несимметрично

Найдем максимум электронной плотности для состояния $n = 1$, $l = 0$:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(e^{-\frac{2r}{\alpha}} r^2 \right) = 0, \quad \left(-\frac{2r^2}{\alpha} + 2r \right) e^{-\frac{2r}{\alpha}} = 0, \quad r = \alpha.$$

Он достигается при $r = \alpha$, т.е. вероятность нахождения электрона на Боровской орбите максимальна (рис. 4.5). Волновая функция сферически симметрична. При $\Psi_{210} = f_2(r)\cos\theta$ электронное облако в пространстве расположено несимметрично (рис. 4.6).

Спин электрона. Будем пропускать пучок атомов водорода через неоднородное магнитное поле (рис. 4.7). Эти атомы приобретают дополнительную энергию: $|\Delta E| = \mu H \cos(\vec{\mu}, \vec{H})$, где $\mu = -eh/(2mc)$ — магнитный момент атома. При произвольной (случайной) ориентации магнитных моментов отклонения разных атомов также будут случайными, так что на регистрирующем экране должно получиться размытое изображение коллиматора (щели). Вместо этого оказалось, что пучок раздваивается, а в точку (*) ничего не попадает (см. рис. 4.7). Следовательно, во внешнем магнитном поле проекции магнитного момента атома приобретают лишь разрешенные (квантованные) значения. Но этих значений должно бы быть три соответственно трем значениям магнитного квантового числа $m: +1, 0, -1$. Объяснение этому на-

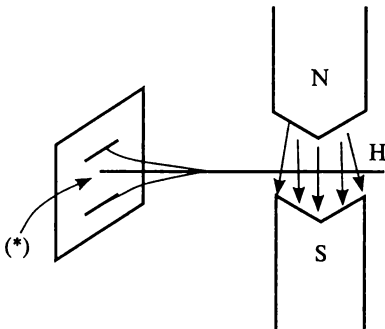


Рис. 4.7. Схема эксперимента Штерна—Герлаха

три соответственно трем значениям магнитного квантового числа $m: +1, 0, -1$. Объяснение этому на-

шли Г. Юленбек и С. Гаудсмит в 1925 г.: они приняли, что электрон обладает собственным моментом вращения ($s = \hbar/2$), так называемым *спином*. Тогда электрон должен обладать и собственным магнитным моментом

$$\mu_s = -(e/mc) s = -e\hbar/(2mc), \quad (4.44)$$

в точности равным магнетону Бора ($\mu_s = \mu_B$).

Дальнейшие рассуждения корректнее было бы вести в рамках квантовой механики Дирака. А без уравнений Дирака можно начертать следующую картину. В теорию Шредингера спин электрона вводят эмпирически как добавочную степень свободы, так что стационарное состояние электрона в центрально-симметричном поле характеризуется четырьмя квантовыми числами n, l, m, m_s , где m_s — новое (четвертое) квантовое число, определяющее проекцию ($m_s \hbar$) спина на ось Z , и принимающее значения $\pm 1/2$. Но, строго говоря, квантовые числа m и m_s теряют смысл из-за ненулевой энергии спин-орбитального взаимодействия, что исключает возможность одновременного измерения m , и m_s в отдельности. Измерить можно только суммарный момент количества движения и его проекцию. Поэтому вводят *внутреннее квантовое число* $j = l \pm 1/2$ [87, 88]. Во внешнем (магнитном) поле атом водорода в основном состоянии ($l = 0$) может приобретать лишь две ориентации ($j = +1/2$ и $j = -1/2$), что и объясняет результат эксперимента Штерна — Герлаха. Этим же объясняется дублетная структура спектральных линий водорода и щелочных металлов, так называемая *тонкая структура* линий. (Обнаружена еще и *сверхтонкая структура* линий, обусловленная влиянием магнитного момента ядра на энергетические уровни атома. [85])

Введем *полный момент количества движения*: $\mathbf{J} = \mathbf{M} + \mathbf{S}$ (при $\mathbf{M} = 0$ $\mathbf{J} = \mathbf{S}$ — основные состояния). Квадрат момента количества движения квантуется так:

$$\left. \begin{aligned} \hat{J}^2 \Psi &= \hbar^2 j(j+1) \Psi_j, \\ \hat{S}^2 \Psi &= \hbar^2 s(s+1) \Psi_s. \end{aligned} \right\} \quad (4.45)$$

Когда $l = 0$: $j = s$, т.е. $s = 1/2$ и возможны только две проекции на ось Z :

$$\hat{S}_z \Psi = \hbar m_s \Psi \quad (m_s = \pm 1/2).$$

В общем случае ($l \neq 0$): $j = \pm 1/2$, т.е. для определения состояния атома необходимо задать четыре квантовых числа. Волновая функция одного электрона запишется в виде $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi, \sigma)$: $s_z = \hbar/2$ (т.е. $m_s = +1/2$) при $\sigma = +1$ и $s_z = -\hbar/2$ (т.е. $m_s = -1/2$) при $\sigma = -1$.

4.4. Многоэлектронные атомы

Запишем уравнение Шредингера для n -электронного атома (всюду переходим к системе центра инерции, m — приведенная масса электрона):

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Энергии} \\ \text{кинетическая} \quad \text{потенциальная} \quad \text{взаимодействия} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{электронов} \end{array} \right\} \times \\ \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=4}^n \nabla_k^2 + \sum_{k=1}^n U_k(x_k, y_k, z_k) + \sum_{i,k=1}^n V_{ik}(x_i, y_i, z_i, x_k, y_k, z_k) \right\} \times \\ \times \Psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, \dots, x_n, y_n, z_n, \sigma_n) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

Для стационарного состояния гелиеподобного атома это уравнение упрощается:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right\} \Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2) = \\ = E\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2), \quad (4.46)$$

r_{12} — расстояние между электронами; $r = xyz$. Квадрат модуля волновой функции $|\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2)|^2 dV_1 dV_2$ означает вероятность обнаружить в момент t 1-й электрон в объеме dV_1 со спином σ_1 и 2-й — в объеме dV_2 со спином σ_2 .

Аналитическое решение уравнения (4.46) очень сложно. Посмотрим, какой вид будет иметь волновая функция, если пренебречь взаимодействием двух электронов, т.е. положить $e^2/r_{12} = 0$. Тогда (4.46) распадается на два независимых уравнения

$$\left[-(\hbar^2/2m) \nabla_1^2 - (Ze^2/r_1) \right] \Psi_k(r_1, \sigma_1) = E_k \Psi_k(r_1, \sigma_1), \quad (4.46a)$$

$$\left[-(\hbar^2/2m) \nabla_2^2 - (Ze^2/r_2) \right] \Psi_n(r_2, \sigma_2) = E_n \Psi_n(r_2, \sigma_2), \quad (4.46b)$$

где $\Psi_k(r, \sigma)$ — одноэлектронная волновая функция, удовлетворяющая своему волновому уравнению. Полную функцию Ψ можно попытаться приближенно строить из функций Ψ_k и Ψ_n (здесь k — набор квантовых чисел n_1, l_1, m_1 и n — набор квантовых чисел n_2, l_2, m_2).

Принцип Паули. Из самого уравнения Шредингера не видно, почему у 3-го элемента не могут быть три электрона на одной орбите. Если в (4.46) поменять координаты двух электронов, то ничего (физическое состояние) не изменится:

$$|\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2)|^2 = |\Psi(r_2, \sigma_2, r_1, \sigma_1)|^2.$$

Следовательно, волновая функция либо симметрична:

$$\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2) = \Psi(r_2, \sigma_2, r_1, \sigma_1),$$

либо антисимметрична:

$$\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2) = -\Psi(r_2, \sigma_2, r_1, \sigma_1).$$

Заранее это неизвестно. *Принцип Паули*: волновая функция системы электронов антисимметрична относительно перестановки как пространственной, так и спиновой переменной, — был получен из большого числа экспериментальных фактов и затем обобщен для случая любых микрочастиц. В. Паули в 1925 г. доказал теоретически, что все частицы с полуцелым спином (протон, нейтрон, позитрон, электрон) описываются антисимметричными, а с целым спином (π -мезоны, α -частицы) — симметричными волновыми функциями.

Волновую функцию, удовлетворяющую принципу Паули, можно «сконструировать» из одноэлектронной волновой функции [87]:

$$\Psi_{kn}(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2) = [\Psi_k(r_1, \sigma_1) \Psi_n(r_2, \sigma_2) - \Psi_k(r_2, \sigma_2) \Psi_n(r_1, \sigma_1)] / \sqrt{2}.$$

Заменим r_1, σ_1 на r_2, σ_2 , тогда 1-й член перейдет во 2-й, а 2-й — в 1-й, однако функция не изменится:

$$\begin{aligned} \Psi_{kn}(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2) &\equiv -\Psi_{kn}(r_2, \sigma_2, r_1, \sigma_1) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_k(r_1, \sigma_1) & \Psi_k(r_2, \sigma_2) \\ \Psi_n(r_1, \sigma_1) & \Psi_n(r_2, \sigma_2) \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (4.47)$$

здесь $1/\sqrt{2}$ — нормирующий множитель.

Формулировка принципа Паули: «не может быть двух электронов, находящихся в атоме в одном квантовом состоянии», приближенна, так как Ψ записано через Ψ_k и Ψ_n , т. е. не принимается во внимание межэлектронное взаимодействие. В таком же приближении можно сконструировать антисимметричную волновую функцию для системы n электронов:

$$\begin{aligned} \Psi(r_1, \sigma_1; \dots; r_n, \sigma_n) &= \\ &= A \begin{vmatrix} \Psi_{a1}(r_1, \sigma_1) & \Psi_{a1}(r_2, \sigma_2) & \dots & \Psi_{a1}(r_n, \sigma_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{an}(r_1, \sigma_1) & \Psi_{an}(r_2, \sigma_2) & \dots & \Psi_{an}(r_n, \sigma_n) \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (4.48)$$

где A — нормирующий множитель: если в (4.48) поменять местами r_1, σ_1 и r_2, σ_2 , то определитель изменит знак.

Будем называть волновую функцию, которая зависит и от пространственных и от спиновых переменных, *полной волновой функцией*. (Волновая функция Шредингера зависит только от пространственных переменных.) Принцип Паули относится только к полной волновой функции. Если пренебречь взаимодействием спинового момента с орбитальным магнитным моментом, то спин не будет связан с координатой, и полную волновую функцию станет

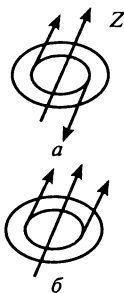


Рис. 4.8. Атомы гелия:
а — пара-He; *б* — орто-He

возможных разделив на спиновую и координатную составляющие (как и для атома гелия, когда не учитывали член e^2/r_{12}).

Существуют атомы двух видов гелия: пара- и орто- (рис. 4.8):

- пара-He — проекция спина на ось Z равна 0: $S_z = S_{z1} + S_{z2} = 0$;

- орто-He — спины направлены параллельно, $S = 1$ — полный спин, $\hat{S}^2 \Psi = \hbar^2 (S + 1) \Psi$.

Для орто-He перестановка спиновых координат ничего не меняет, а перестановка пространственных координат меняет знак волновой функции. Если же есть симметрия в спиновых переменных, то должна быть антисимметрия в пространственных координатах. В пара-He имеется симметрия в пространственных координатах.

Пара-He: $\uparrow\downarrow \Psi_+(r_1, r_2)$ — шредингеровская функция симметрична. Орто-He: $\uparrow\uparrow \Psi_-(r_1, r_2) = -\Psi_-(r_2, r_1)$.

Полная же волновая функция всегда антисимметрична:

$$\Psi_+ = [\Psi_k(r_1)\Psi_n(r_2) + \Psi_k(r_2)\Psi_n(r_1)]/\sqrt{2}, \quad (r_i = x_i y_i z_i);$$

$$\Psi_- = [\Psi_k(r_1)\Psi_n(r_2) - \Psi_k(r_2)\Psi_n(r_1)]/\sqrt{2}.$$

По определению, атом He в основном состоянии обладает минимальной энергией, т. е. это — пара-He.

Энергии орто-He и пара-He:

$$\begin{aligned} H\Psi_k(r_1) &= E_k\Psi_k(r_1) \\ H\Psi_n(r_1) &= E_n\Psi_n(r_1) \end{aligned} \quad \int \Psi_k^*(r_1)\Psi_n(r_1)dV_1 = 0, \text{ если } k \neq n.$$

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= \frac{1}{2} \int \left\{ \Psi_k^*(r_1)\Psi_n^*(r_2) + \Psi_k^*(r_2)\Psi_n^*(r_1) \right\} \times \\ &\times \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \times \\ &\times \left\{ \Psi_k(r_1)\Psi_n(r_2) + \Psi_k(r_2)\Psi_n(r_1) \right\} dV_1 dV_2 = \end{aligned}$$

$$= E_k + E_n \pm e^2 \int \frac{|\Psi_k(r_1)|^2 |\Psi_n(r_2)|^2 + \Psi_k^*(r_1)\Psi_n^*(r_2)\Psi_k(r_2)\Psi_n(r_1)}{r_{12}} dV_1 dV_2,$$

$$\text{пара-He: } E_+ = E_k + E_n + K + A,$$

$$\text{орто-He: } E_- = E_k + E_n + K - A.$$

Обменный интеграл A появляется вследствие принципа Паули.

$$K = \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dV_1 dV_2 \text{ — кулоновский интеграл.}$$

Атомы He каждого из видов (*пара-*, *орто-*) не склонны переходить один в другой.

Аналитические (представимые алгебраическими или специальными функциями) решения квантовомеханических задач удается получать только для изолированных атомов, содержащих не более двух электронов [88]. Для более сложных атомов и, тем более молекул приходится довольствоваться результатами приближенного, либо численного интегрирования уравнения Шредингера. В настоящее время удается численными методами на основе исходного гамильтониана, без каких-либо модельных или эмпирических «поправок» получить квантово-механическое описание основного состояния системы из 6000 атомов кремния [89].

Но химики имеют дело, во-первых, с многоэлектронными возбужденными атомами и молекулами и, во-вторых, с процессами межатомных и межмолекулярных взаимодействий (если ограничиться элементарными химическими актами на атомно-молекулярном уровне). В действительности мириады атомов и молекул образуют *макровещество*, в котором молекулы ни на секунду не прекращают обмениваться поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергиями даже в отсутствие химических реакций. Не может быть и речи ни о каком точном решении зависящего от времени уравнения Шредингера для таких систем. Поэтому во всех последующих главах будем использовать методы квантовой или, шире, теоретической химии, чтобы достигнуть теоретического понимания и количественного описания химического поведения атомов, молекул и макровещества. *Теоретическая химия* перешагивает рамки статистической термодинамики, а *квантовая химия* — нечто большее, чем квантовая механика атомов и молекул.

Глава 5

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

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

Среди 109 ныне известных химических элементов выделяются своими особыми свойствами 32 (s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14}) элемента, являющиеся родоначальниками *s*-семейства (H и He), *p*-семейства (элементы II периода), *d*-семейства (металлы первой вставной декады) и *f*-семейства (лантаноиды). Эти элементы отличаются от своих последователей в Периодической системе прежде всего тем, что

атомы родоначальников семейств обладают ограниченными (по сравнению с соответствующими атомами-аналогами) валентными возможностями.

Валентная (она же полная) электронная структура атомов Н и Не представляет единственную $1s$ -орбиталь, занятую одним или двумя электронами соответственно. Это предопределяет отчетливо выраженную химическую уникальность атомов Н и Не.

Химическое поведение p -элементов 2-го периода системы — В, С, N, О, 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, в сравнении с остальными элементами в пределах одной и той же главной подгруппы системы, был автор периодического закона. Д. И. Менделеев настойчиво выдвигал идею об особых свойствах всех элементов 2-го периода системы и даже называл их специальным термином *типические элементы*.

Принципиальные отличия родоначальников главных подгрупп от их последователей проявляются (и притом в отчетливой и строгой форме) в большей или меньшей степени на свойствах любых образуемых ими неорганических соединений, на любых ступенях окисления центрального атома. Но наиболее сильно эти отличия проявляются на свойствах высших соединений, где степень окисления центрального атома равна номеру соответствующей 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 целесообразна 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, В, С) число валентных электронов не превышает числа (4) имеющихся валентных орбиталей. 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 (вторая половина ряда — N, О, F, Ne) число валентных электронов всегда больше числа (4) 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; здесь прежде всего наиболее отчетливо проявляется снижение предела окисления типического элемента. Действительно, ни фтор, ни кислород не образуют соединений на высоких ступенях окисления, приближающихся или, тем более, достигающих значений номера группы Периодической системы. Но последователи фтора и кислорода по их подгруппам — галогены и халькогены — образуют такие соединения во множестве; эта способность образовывать соединения на самой высокой ступени окисления, значение которой равно номеру группы, является их весьма характерной особенностью.

Кажущимся исключением в этом отношении представляется родоначальник пятой группы — N, образующий, как и его последователи (P, As, Sb, Bi) соединения на высшей — пятой ступени окисления. Эта способность азота ограничивается кислородными соединениями — пентаоксидом азота, азотной кислотой, нитратами с высокой реакционной (окислительной) способностью.

Основой 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 у элементов любой главной подгруппы, но если у 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 соединениях бора и углерода), то у поздних непереходных элементов она выражена весьма отчетливо.

В отличие от галогенов, характеризующихся высокими валентными способностями своих атомов и достигающих часто высшего предела степени окисления, равного 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 его атома. Валентные возможности фтора ограничены по сравнению с высокой валентностью, проявляемой атомами хлора, брома, иода, астата во многих случаях, особенно в оксидах и фторидах.

То же распространяется на сравнительное описание валентных способностей атомов кислорода и атомов халькогенов. В самом деле, высокая валентность центрального атома халькогена в многочисленных высших оксидах, галогенидах и оксигалогенидах серы, теллура, полония контрастирует с полной неспособностью кислорода образовывать соединения, в которых его степень окисления

была бы равна 4 или превышала это значение (ни OF_4 , ни тем более OF_6 не существуют, тогда как SF_4 , SF_6 , SeF_4 , SeF_6 , TeF_4 , TeF_6 вполне устойчивы).

Некоторое разнообразие вносит азот. Из всех поздних типических элементов только он как будто не отличается принципиально от своих последователей по подгруппе Периодической системы, образуя (наряду с фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом) соединения на высшей, пятой, ступени окисления. Но, во-первых, эти (исключительно кислородные) соединения типа N_2O_5 , 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 КЧ > 4. Наибольшую валентность атомы того или иного элемента развивают, как правило, в тех молекулярных структурах, в которых они образуют связи с атомами фтора, и поэтому о максимально достижимой валентности атомов элемента можно судить по величине валентности 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 на пятой ступени окисления, в действительности четырехвалентны [90].

Таким образом, несмотря на то, что из всех поздних типических элементов азот обладает широким интервалом валентных состояний, вплоть до весьма характерной для него четырехвалентности, тем не менее и азот, 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 отлично от 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, много 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 $\text{MO}_4 \cdot \text{PR}_3$, нонафторосматы OsF_9^- , квазиоктаэдрические комплексы RuNCl_5^{2-} и OsNCl_5^{2-} с кратны-

ми связями М—N, биядерные комплексы $\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$ — всего лишь несколько 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 Ru и Os, легко приходим к выводу об ограниченности валентных возможностей Fe как элемента первого переходного ряда в сравнении с его последователями — элементами второго и третьего переходных рядов. Аналогичными примерами богата химия переходных металлов и других дополнительных подгрупп Периодической системы. Общеизвестна сниженная валентность Co и Ni, в противоположность высоким валентным возможностям атомов Rh, Ir, Pd, Pt. И только в дополнительной подгруппе Zn эта возможность в значительной мере завуалирована или полностью вырождена, что естественно объяснимо особой устойчивостью d^{10} -конфигурации к валентному возбуждению.

Большинство сведений об особенностях элементов-родоначальников дополнительных подгрупп касается поздних переходных металлов, т.е. элементов вторых половин вставных декад. Объясняется это тем, что обычно подчеркивают резкое различие $3d$ -элементов от их последователей в подгруппах в смысле максимально достижимых значений формальной валентности. В этом отношении ранние $3d$ -элементы (металлы первой половины переходного ряда), казалось бы, не отличаются принципиально от своих последователей. В самом деле, Ti, V, Cr и Mn не могут в этом смысле считаться отличными по своей природе от соответственно Zr, Nb, Mo, Tc 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 менделеевской группы. Но если обратиться к более строгим характеристикам молекулярной структуры, в том числе координационному числу и истинной валентности центрального атома, так сразу же наиболее важные особенности химии элементов-родоначальников дополнительных подгрупп ярко 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 $\text{Mo}(\text{CN})_7^{4-}$, $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$, $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$, $\text{Re}(\text{CN})_8^{2-}$, восьмикординированные оксо- и гидроксокомплексы, гидриды и их производные с девятикординированными атомами металла K_2TcH_9 , K_2ReH_9 , $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaH}_3$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_3^+$, многочисленные и разнообразные полиядерные и кластерные соединения и т.д.;

это совсем не характерно для химии титана, ванадия, хрома, марганца.

Кластерные соединения, характеризующиеся тем, что в них валентность атомов M намного больше формального значения [91], образуются, в основном, тяжелыми ($4d$, $5d$) переходными металлами. При лигандах слабого поля (их типичными представителями являются анионы Cl^-) кластеры существуют вообще лишь в соединениях $4d$ - и $5d$ -элементов; таковы $Mo_6Cl_8^{4+}$, $W_2Cl_9^{3-}$, $Re_2Cl_8^{2-}$, $Mo_2Cl_8^{4-}$, $Nb_6Cl_{12}^{2+}$, $Ta_6Cl_{12}^{3+}$ и многие другие. При лигандах сильного поля (их типичными представителями являются молекулы CO) кластеры образуются уже и в соединениях $3d$ -элементов: $Co_4(CO)_{12}$, $Co_6(CO)_{16}$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe_3(CO)_{12}$, но они уже менее стабильны, чем соответствующие кластеры $4d$ - и $5d$ -элементов: $Ir_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$, $Re_2(CO)_{10}$, $Os_3(CO)_{12}$ и к тому же образуются лишь при участии поздних переходных металлов.

Весьма разнятся по значениям достигаемых степеней окисления лантаноиды ($4f$) и актиноиды ($5f$). Так, в соединениях лантаноидов степень окисления металла, превышающая 3, крайне редка, и известные примеры исчерпываются производными Ce^{IV} , а также несколькими кислородными и фтористыми соединениями четырехвалентных Tb , Nd и Pr , существующими только в твердом состоянии и неустойчивыми в водных растворах из-за их высокой окислительной активности.

Напротив, в соединениях актиноидов высокие ступени окисления металла достигаются очень часто и оказываются стабильными не только в твердом состоянии, но и в водных растворах. Недаром до открытия и последующего изучения трансурановых элементов три самых тяжелых элемента — Th , Pa и U — считались родственными Hf , Ta и W и располагались в Периодической системе соответственно в IV , V и VI дополнительных подгруппах. Тогда же предполагалось, что 93 — 96 -й элементы по свойствам должны быть похожи на Re , Os , Ir и Pt .

Таким образом, взяв за основу главную характеристику химического элемента — валентность его атомов, которая предопределяет и формы существования соединений, и их устойчивость, и реакционную способность, нетрудно убедиться в уникальной природе водорода и гелия ($1s$), в особенной природе типических элементов ($2p$), элементов первого переходного ряда ($3d$) и редкоземельных элементов ($4f$) по отношению ко всем остальным элементам 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, что их атомы характеризуются пониженной валентностью.

Очевидно, что специфичность перечисленных элементов проистекает из электронной структуры их атомов с валентными электронами на $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -орбиталях, и поэтому особенности химической природы этих элементов имеют общую причину, которую надлежит искать в особенностях валентных электронов в $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -состояниях.

При описании состояний многоэлектронных атомов не обойтись без понятия *терма*. 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 $2(2l_1 + 1)2(2l_2 + 1)2(2l_3 + 1)\dots$ 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, характеризуемые разными значениями полного орбитального момента электронов L и полного спина S (см. гл.4). 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. Закрытые 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 закрытые подоболочки снова дают нуль. Затем полученные квантовые числа L и S складываются (см. п. 4.3), 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.

Общность характеристик $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -электронов легко объяснима тем, что они являются *первыми* носителями новой симметрии распределения электронной плотности в атоме, имеют меньшие радиусы пространственного распределения зарядовой

плотности и бóльшие энергии связи с ядром, т. е. бóльшие потенциалы ионизации, чем электроны соответствующих ns -, np -, nd - и nf -орбиталей с бóльшими квантовыми числами.

В целом особенности $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -элементов объединены и объясняются в концепции кайносимметрии. Первым обобщил эти особенности С. А. Шукарев [92—94], он же ввел и термин «кайносимметрия» (греч. *kainos* — новый) для описания состояний $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -, осуществляющихся в атомах при первом появлении соответствующих симметрий пространственного распределения электронного заряда. Под кайносимметриками понимают, естественно, химические элементы, атомы которых содержат валентные электроны в состояниях $1s$, $2p$, $3d$ или $4f$. К этим элементам относятся H и He со своими валентными $1s$ -электронами, типические элементы от B до Ne с валентными $2p$ -электронами, переходные металлы первой вставной декады (Sc—Zn) с $3d$ -электронами в валентном слое и редкоземельные элементы (РЗЭ), в атомах которых происходит заселение $4f$ -электронами. К кайносимметрикам непременно следует относить и оставшиеся два типических элемента — Li и Be. 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 Li и всех без исключения соединений Be происходит с участием валентных $2p$ -орбиталей их атомов в возникающих химических связях. В отношении Be это утверждение тривиально, так как образование по меньшей мере двух связей в молекулярной структуре любого соединения Be невозможно без валентного возбуждения одного из двух спаренных электронов на вакантную $2p$ -орбиталь. Кроме того, атомы Li и Be вполне могут использовать свои вакантные 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 1 или 2 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 указанными, к кайносимметрикам надлежит причислять не только РЗЭ, атомы которых в основном состоянии включают 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.

Именно симметрия, а не иная характеристика, описывающая поведение электрона в атомах и молекулах, лежит в основе фундаментальных особенностей химической природы обсуждаемых элементов и по-новому освещает первостепенные аспекты 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 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 фундаментальное свойство, присущее любой материальной системе, совершенно особая разновидность структурных закономерностей. Это проявляется прежде всего во всеобщности явления симметрии в структурах самых разных материальных систем, включающих симметрию, как фундаментальную черту, часто определяющую все остальные их особенности. По Ньюмену «симметрия устанавливает удивительное родство между предметами, явлениями и теориями, внешне никак не связанными». 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 группу трехмерных вращений $O(3)$ и инверсию I . Так, оператор полной энергии атома (см. п. 4.4)

$$\widehat{H} = \widehat{H}_e + \widehat{H}_{en} + \widehat{H}_{ee}, \quad (5.1)$$

где $\widehat{H}_e = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i$ — оператор кинетической энергии системы N электронов; $\widehat{H}_{en} = -\sum_{i=1}^N \frac{z}{r_i}$ — оператор энергии системы N электронов в поле ядра; $H_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq 1}^N \frac{1}{r_{ij}}$ — оператор энергии межэлектронного взаимодействия, не зависит от указанных преобразований симметрии. Действительно, r_i — инварианта, по определению ($r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$), а неизменность r_{ij} при трехмерных вращениях и инверсии легко уяснить как неизменность (при этих преобразованиях) $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ — расстояний между концами соответствующих векторов.

Именно поэтому операция симметрии определяется как не изменяющая гамильтониан системы. Это свойство инвариантности гамильтониана не распространяется на его собственные функции; соображения симметрии играют большую роль при определении вида этих функций и при описании их преобразований.

В теории атома орбитальный момент количества движения описывается с помощью оператора, компоненты которого:

$$\hat{L}_x = -i \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \hat{L}_y = -i \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \hat{L}_z = -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (5.2)$$

удовлетворяют перестановочным соотношениям.

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 применения теории групп) матрицу из блоков (неприводимых представлений) размерности $2\lambda + 1$ каждый. Тогда и возникает система невырожденных $s(\lambda = 0)$, трех- $p(\lambda = 1)$, пяти- $d(\lambda = 2)$, семи- $f(\lambda = 3)$ и более кратновырожденных орбитальных состояний. Но мы будем использовать терминологию, связанную с теорией симметрии, лишь условно, вкладывая в термин «кайносимметрия» весьма простой смысл: первые орбитальные состояния электронов в атоме с заданным значением λ в одноэлектронном приближении.

Перечислим характеристики, общие для столь, казалось бы, разных по свойствам кайносимметричных $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -электронов в свободных атомах, и одновременно отличные от аналогичных (по симметрии пространственного распределения электронной плотности) состояний с большими главными квантовыми числами.

Во-первых, для кайносимметричных электронов равно нулю число узловых поверхностей, характеризующих распределение зарядовой плотности электрона в атоме как функцию расстояния от ядра. 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. Самое же главное заключается в том, что орбитальные радиусы кайносимметричных электронов *меньше* орбитальных радиусов всех остальных электронов с тем же значением главного квантового числа n . Орбитальный радиус является важной характеристикой пространственного распределения электронной плотности той или иной атомной орбитали. Величину орбиталь-

ного радиуса определяются как расстояния 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. Оказалось, что только в атомах элементов-каиносимметриков валентные электроны в каиносимметричных состояниях имеют *меньшие* орбитальные радиусы по сравнению с другими валентными электронами с тем же главным квантовым числом: $2p < 2s$; $3d < 3s$ и $3p$; $4f < 4s$, $4p$ и $4d$ (рис. 5.1). В атомах остальных химических элементов последовательность орбитальных радиусов валентных электронов всегда соответствует последовательности увеличения орбитального квантового числа при сохранении главного квантового числа постоянным ($ns < np < nd < nf$). Это показывают и расчеты на основе нерелятивистских волновых функций водородоподобного атома (см. (4.8), (4.43) и др.).

Итак, отличительная особенность, общая для всех каиносимметричных электронов в валентном состоянии атомов (или атомарных ионов), в том, что эти электроны, описываемые «безузловыми» волновыми функциями и обладающие только одним (главным) максимумом в радиальном распределении зарядовой плот-

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

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

* В релятивистской теории водородоподобного атома орбиталь $1s_{1/2}$ соответствует квантовым числам $n = 1$, $l = 0$, $j = 1/2$; орбиталь $2s_{1/2}$ — числам $n = 2$, $l = 0$, $j = 1/2$; орбиталь $2p_{1/2}$ — числам $n = 2$, $l = 1$, $j = 1/2$; орбиталь $2p_{3/2}$ — числам $n = 2$, $l = 1$, $j = 3/2$, и т.д., где $j = l \pm 1/2$ — внутренне квантовое число ().

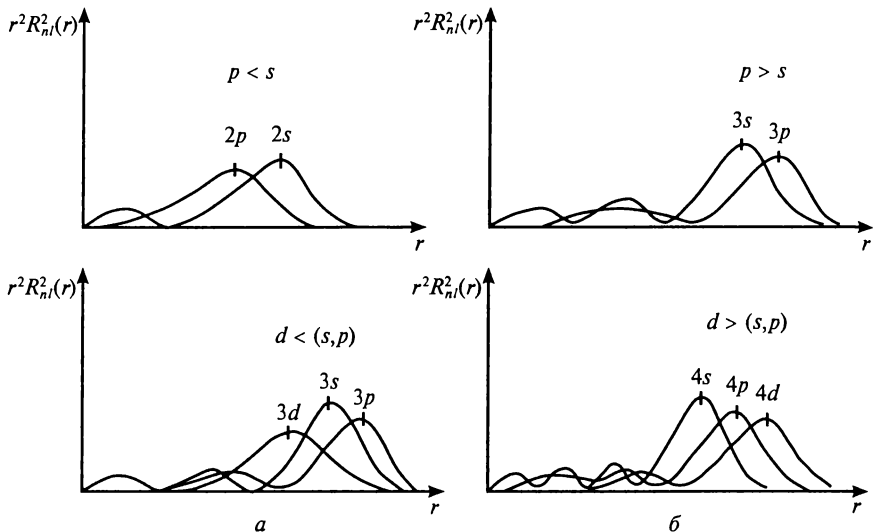


Рис. 5.1. Соотношение орбитальных радиусов внешних электронов с одним и тем же главным квантовым числом в атомах элементов-каиносимметриков (а) и их последователей (б)

ности, занимают атомные орбитали *наименьшей протяженности* среди всех орбиталей данного главного квантового числа.

Во-вторых, каиносимметричные электроны обладают наибольшими значениями орбитальных потенциалов ионизации среди всех электронов данного орбитального квантового числа. Это особенно ярко видно на примере *np*-элементов: орбитальный потенциал ионизации *2p*-каиносимметрика (В, С, N, О, F, Ne), т. е. энергия удаления из нейтрального атома каиносимметричного *2p*-электрона резко отличается от соответствующих значений энергии удаления *3p*-, *4p*-, *5p*- и *6p*-электронов из атомов элементов, следующих за каиносимметриком в той или иной главной подгруппе Периодической системы. Орбитальный потенциал ионизации *2p*-каиносимметрика в сравнении с остальными *np*-элементами данной группы очень высок. После резкого скачка в значении орбитального потенциала ионизации при переходе от *2p*-каиносимметрика к *3p*-элементу дальнейшее его уменьшение замедляется, приводя к сравнительно узкому интервалу значений орбитальных потенциалов ионизации для всех остальных *np*-элементов одной и той же подгруппы. Аналогичная картина наблюдается у *1s*-, *2s*-, *3s*-, *4s*-, ... и *3d*-, *4d*-, *5d*-, ... элементов.

Причину резко повышенных орбитальных потенциалов ионизации атомов в тех случаях, когда происходит удаление валентного каиносимметричного электрона *1s*, *2p*, *3d* или *4f*, следует безусловно видеть в том, что этим электронам в атомах не предшествуют элект-

роны той же самой пространственной симметрии. Склонность внутренних, остовных, электронов к отталкиванию внешних электронов той же самой орбитальной симметрии называют псевдопотенциалом. Понятие о псевдопотенциале первоначально было развито в 1930-х гг. В. А. Фоком, М. Г. Веселовым, М. И. Петрашенем и Г. Г. Геллманом. Метод псевдопотенциала значительно уменьшает сложность вычислений характеристик многоэлектронных атомов и молекул; вместо требования ортогональности волновых функций в уравнение Шредингера для валентных электронов вводится особый член — *псевдопотенциал*, действующий на каждый валентный электрон, а остов задает форму псевдопотенциала. Для кайносимметричных электронов псевдопотенциал равен нулю, и это есть одно из самых важных по сути определений *каиносимметрии*, помогающее понять причину аномально высоких орбитальных потенциалов ионизации кайносимметричных электронов в валентном слое атома.

Высокие значения орбитальных потенциалов ионизации кайносимметричных электронов выявляются при вычислении одноэлектронных энергий атомных орбиталей в методе самосогласованного поля Хартри — Фока. При решении вариационной задачи по определению собственных значений энергии валентных кайносимметричных электронов вклад в межэлектронное отталкивание за счет взаимодействия этих электронов с электронами той же самой орбитальной симметрии, но с меньшими главными квантовыми числами, равен нулю (поскольку таких электронов просто нет). Это обеспечивает низкие значения одноэлектронной энергии кайносимметричных валентных атомных орбиталей (ВАО), т. е. их высокую прочность связи с ядром (или остовом атома), в сравнении с любыми другими электронами, энергетически дестабилизированными отталкиванием предшествующими им внутренними электронами той же самой орбитальной симметрии. Феноменологически это означает, что главная причина весьма низких $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -орбитальных энергий в соответствующих атомах и сильная сжатость ВАО в отсутствии в атомных остовах электронов с теми же значениями орбитальных квантовых чисел $l = 0, 1, 2$ или 3 , т. е. p -электронов с $n < 2$, d -электронов с $n < 3$, f -электронов с $n < 4$; что же касается $1s$ -электронов, то им вообще ничто не предшествует. В случае $2p$ -элементов специфика электроноядерных и межэлектронных взаимодействий в их атомах, содержащих в качестве невалентного остова лишь оболочку He ($1s^2$), предопределяет особо низкие орбитальные энергии не только для $2p$ -, но и для $2s$ -состояний.

Итак, после обоснования особенных пространственных и энергетических характеристик валентных кайносимметричных электронов важно проследить, как все эти особенности проявляются в химии элементов-каиносимметриков. Главное заключается в том, что аномально низкие энергии валентных $1s$ -, $2p$ -, $3d$ -

4f-орбиталей (аномально высокие орбитальные потенциалы ионизации) вкпе с малой пространственной протяженностью этих ВАО являются решающей причиной пониженной валентности соответствующих атомов. В непереходных элементах главных подгрупп (атомы с валентными ns -, np -электронами) явление кайносимметрии четко проявляется в рамках концепции гипервалентных связей [95]. 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 гипервалентной (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, когда в роли центрального атома выступают 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 маловероятно возникновение соединений фтора и кислорода более высокоокисленных, чем их формально низковалентные структуры с ковалентными связями $A-L$. Особенности химии фтора или кислорода заключаются, по-видимому, в отсутствии гипервалентных структур и, вследствие этого, в резко сниженных валентностях 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. Явление кайносимметрии включает многие аспекты принципа периодичности и может служить основой для обобщений и более глубокого понимания давно известных экспериментальных фактов, воспринимающихся до сих пор как результат эксперимента без ясной связи с порождающими его причинами.

5.3. Электронное строение соединений переходных и непереходных элементов

Теоретическая интерпретация периодического закона изначально учитывает наличие двух «лагерей» химических элементов — *непереходных* элементов A (атомы с валентными s -, p -электронами) и *переходных* металлов M (атомы с валентными s -, d -, f -электронами). Единство главных, фундаментальных принципов электроноядерной струк-

туры соединений непереходных элементов (AL_k) и переходных металлов (ML_k) предопределяет 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 — 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 нарастание обсуждаемой схожести свойств элементов главных и 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:

пониженную валентность атомов «поздних» элементов по сравнению с атомами «ранних» элементов;

пониженную кратность связей атомов «поздних» элементов с π -электронодонорными лигандами и, следовательно, малую стабильность или отсутствие оксоионов и аналогичных систем в противоположность высокой стабильности оксоионов «ранних» элементов (например, TiO^{2+} , CrO_2^{2+} , UO_2^{2+} и др.);

повышенную энергию связей атомов «поздних» элементов с π -электроноакцепторными лигандами и определяемую ею высокую стабильность комплексов с π -акцепторными лигандами (например, карбонилы) и π -комплексов (например, дибензолхрома ($\pi-C_6H_6$)₂Cr, ферроцена ($\pi-C_5H_5$)₂Fe и др.);

повышенную устойчивость низкозарядных гидратированных катионов «поздних» элементов в водных растворах (например, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ и др.) в противоположность нестабильности аналогичных катионов «ранних» элементов и другие закономерности.

Принцип периодичности в химии переходных элементов и переходных металлов часто проявляется по-разному, прежде всего из-за значительных различий в электронном строении ML_k и AL_k . С позиций традиционной теории полной гибридизации, отражающей одну из самых общих идей в 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 неперегородных элементов, но и виртуальных атомных орбиталей (np - или nd -соответственно), не занятых электронами в основном состоянии центрального атома. В частности, принятая в теории молекулярных орбиталей (МО) интерпретация электронной структуры октаэдрических молекул MoF_6 и SF_6 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 12 электронами, соответственные разрыхляющие МО вакантны. Электронную структуру обсуждаемых октаэдрических молекул можно приближенно рассматривать как включающую 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 в результате появления электронов в валентном состоянии центрального атома на ранее вакантных орбиталях np (в комплексе переходного металла Mo) или nd (в комплексе неперегородного элемента S).

Расчеты электронной структуры комплексов переходных металлов ML_k полу- и неэмпирическими методами самосогласованного поля (ССП) в приближении молекулярных орбиталей линейной комбинацией атомных орбиталей (МО ЛКАО), а также данные высокоэнергетических (рентгеновских эмиссионных, рентгенофотозлектронных) спектров этих соединений систематически и согласованно указывают на большую электронную заселенность виртуальных np -орбиталей атомов M [96, 97]. 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. В химии комплексов переходных металлов весьма распространено эмпирическое правило 18-электронной оболочки — *правило 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, определенно свидетельствуя об участии не только ns - и $(n - 1)d$ -, но и np -орбиталей центрального атома М в этих комплексах в образовании связей с лигандами.

Напротив, аналогичная и дополнительная (из ЯМР- и Оже-спектров) информация для комплексов непереходных элементов AL_k не подтверждает и часто противоречит априорным представлениям о значительной электронной заселенности виртуальных nd -орбиталей атомов А [98, 99]. 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. Показательно, 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 Шусторовичем [100] из наиболее общих положений теории молекулярных орбиталей и теории возмущений. Непременным условием эффективного электронного взаимодействия валентных орбиталей центрального атома и лигандов является близость орбитальных энергий, что позволяет понять, почему ковалентные связи, возникающие при взаимодействии неспаренных электронов, обычно гораздо прочнее донорно-акцепторных и дативных связей. От этого, собственно, зависит степень смещения взаимодействующих валентных орбиталей центрального атома и лигандов: степени смещения χ_L и χ_A тем больше, чем ближе энергии этих орбиталей. Следовательно, прочные связи А—L образуются лишь при близких значениях энергии взаимодействующих атомных орбиталей χ_A и χ_L , тогда как при сильном различии этих энергий связи с участием данных χ_A и χ_L весьма слабы или вообще не образуются. 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 перекрытия S_{AL} .

В атомах переходных металлов М различия в энергиях валентных $(n - 1)d$ -, ns -, np -орбиталей сравнительно невелики (5—7 эВ) (рис. 5.2), что объясняет участие всех этих валентных орбиталей (естественно, когда это необходимо), в том числе и вакантных np -, в связях М—L и тем самым оправдывает использование

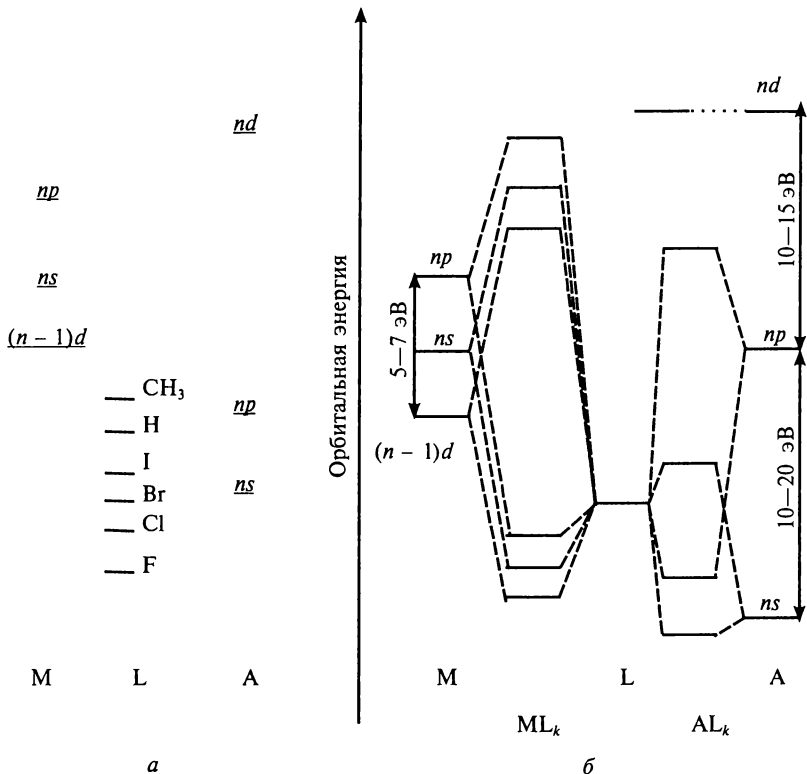


Рис. 5.2. Относительное энергетическое расположение валентных орбиталей атомов переходных металлов М, непереходных элементов А и лигандов L (а) и типичные диаграммы взаимодействия валентных орбиталей М, А и L в комплексах переходных металлов ML_k и непереходных элементов AL_k (б)

представлений гибридизации валентных орбиталей центрального атома в теории электронного строения комплексов переходных металлов. Несмотря 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 М в связях с лигандами единообразен и оставляет мало сомнений.

В атомах непереходных элементов IV—VIII групп энергии nd -орбиталей на 10—15 эВ выше, а ns -орбиталей на 10—20 эВ ниже энергий np -орбиталей (см. рис. 5.2), что указывает на неизбежную неравноценность вкладов ns -, np - и nd -орбиталей атома А в связи с лигандами. В типичных случаях энергии валентных орбиталей

лигандов несколько ниже энергий Anp -орбиталей (лиганды более электроотрицательны, чем центральный атом). Поэтому энергии вакантных And -орбиталей (к тому же весьма диффузных) оказываются слишком высоки, чтобы эти орбитали заметно взаимодействовали 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, играющих роль поляризационных поправок орбитального базиса. В целом общетеоретические представления оставляют мало 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 дальнейшем этот тезис был уточнен: d -АО вносят реальный вклад в электронную структуру комплексов, когда, 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 разных 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 симметрии. Так, можно при наличии только одной ns - и трех np -орбиталей центрального

атома построить шесть эквивалентных МО, соответствующих каноническим МО a_{1g}, t_{1u}, e_g октаэдрического МО комплекса или только из трех np -орбиталей центрального атома построить четыре эквивалентные МО, соответствующие каноническим МО a_1, t_2 тетраэдрического комплекса [100]. В первом случае МО e_g будет несвязывающей, лигандной орбиталью, во втором таковой будет МО a_1 .

Итак, фундаментальные представления квантово-химической теории электронного строения молекулярных систем допускают эффективное участие экстравалентных np -орбиталей атомов переходных металлов в образовании связей с лигандами в ML_k и тем самым утверждают теорию *полной гибридизации* как адекватный подход в теории строения соединений переходных металлов. Эти же представления исключают возможность эффективного участия экстравалентных nd -орбиталей атомов непереходных элементов в образовании связей с лигандами в AL_k , отвергая 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. 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. Общая картина здесь 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, обусловлена особенностями электронного строения атомов непереходных элементов, заключающимися в резко повышенной энергии вакантных nd -АО по сравнению с энергиями занятых лигандных орбиталей. Химическая связь в этих соединениях может быть осуществлена без nd -орбиталей центрального атома и главным образом за счет его валентных np -орбиталей, а гибридизация валентных орбиталей атома А представляется вообще нереалистичной [100, 101]. Особо ненадежны положение концепции d -орбиталей, требующее такого числа гибридных орбиталей центрального атома, сколько двухцентровых связей реализуется в комплексе AL_k , а также априорное суждение о кратности связей А—L.

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 неперемным участием его виртуальных nd -орбиталей) как общей основы электронного строения таких комплексов. Для соединений непереходных элементов типична 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 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, играющих 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 электронно-избыточными или, другими словами, *орбитально-дефицитными с многоцентровыми гипервалентными связями*.

5.4. Делокализованные и локализованные валентные электронные взаимодействия

При описании электронной структуры многоатомной молекулы в методе 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 многоцентровый подход. Для комплексов непереходных элементов наряду с многоцентровым подходом часто используют идеи локализации; 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 в теории молекулярных орбиталей, используя делокализованные МО, но не содержащие nd -орбитали 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, включающих лишь валентные np - и ns -электроны центрального атома.

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 ис-

пользовать 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 сказанное оправдывает использование концепции гипервалентных связей в теоретической неорганической химии применительно к высшим соединениям непереходных элементов, где степень окисления, или формальная валентность, превышает число неспаренных валентных *np*-электронов в основном (невозбужденном) состоянии изолированного центрального атома. Общий вывод — в пользу концепции гипервалентности, лишь на ее основе удастся описать особенности электронного строения комплексов непереходных элементов (причем возможно использование как делокализованных канонических 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 высших ступенях окисления образуют устойчивые соединения *только* с сильно электроотрицательными лигандами, вследствие 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. Эта ns^2 -орбиталь имеет весьма низкую энергию, поэтому гипервалентные связи с ее участием могут быть достаточно прочными (без чего 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_2 , Cl_2 и нестабильны хлорид, бромид, иодид формально шестивалентной серы, а также не существуют соединения серы на высоких ступенях окисления с водородом, металлами, углеродом, азотом и другими химическими элементами.

Сказанное, во-первых, объясняет различия в электронном строении соединений непереходных элементов и переходных металлов: в электронной структуре последних и пространственный, и энергетический факторы благоприятствуют эффективному вовле-

чению в делокализованные МО всех типов валентных орбиталей атома M (ns , $(n-1)d$, np) в соответствии с симметрией комплексов ML_k , тогда как в электронной структуре соединений AL_k возможно вовлечение в делокализованные МО лишь валентных ns - и np -орбиталей; во-вторых, подводит к той новой точке зрения, что координационная 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 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 соединения переходных металлов почти исключительно с ковалентными структурами от 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, VI и 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 — 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, VI, VII групп и все соединения инертных газов (VIII группы); здесь лигандами являются атомы фтора, кислорода, реже — хлора, серы, азота и некоторые другие частицы (ОН-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 приобретет образ двух 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, символизирующей гипервалентные структуры, сужается в обратном направлении, охватывает все соединения инертных газов, бóльшую часть химии галогенов и халькогенов (все их соединения, кроме одно- и двухвалентных соответственно), значительную часть химии элементов подгруппы фосфора и не достигает щелочных и щелочноземельных металлов. Такой переход ковалентных соединений в гипервалентные является основным в соотношении свойств непереходных элементов в Периодической системе, отражая доминирующее проявление принципа периодичности в химии непереходных элементов.

5.5. Правило четности

Конкретным следствием значительных различий в электронном строении AL_k и ML_k является правило четности в химии непереходных элементов и отсутствие аналогичного правила в химии переходных металлов.

Менделеевское *правило четности* — одна из важных закономерностей в химии непереходных элементов. Это правило относительно большей энергетической стабильности тех форм соединений элемента главной подгруппы (иногда единственно существующих), в которых центральный атом имеет степень окисления той же четности, что и четность номера соответствующей группы в Периодической системе. Использование правила четности — действенный и простой прием для качественной оценки относительной устойчивости и реакционной способности разных окисленных форм непереходного элемента. Показательной иллюстрацией правила четности служит система, представленная в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Система фторидов непереходных элементов V—VIII групп

PF	PF ₂	PF ₃	(PF ₄)	PF ₅			
SF	SF ₂	(SF ₃)	SF ₄	(SF ₅)	SF ₆		
ClF	(ClF ₂)	ClF ₃	(ClF ₄)	ClF ₅	(ClF ₆)	ClF ₇	
(XeF)	XeF ₂	(XeF ₃)	XeF ₄	(XeF ₅)	XeF ₆	(XeF ₇)	XeF ₈

В скобках приведены малоустойчивые или несуществующие фториды. Хорошо видно, что правило четности не охватывает всю систему фторидов и выполняется лишь правее выделенных жирным формул. Традиционная интерпретация правила четности, основанная на концепции *d*-орбиталей, была в определенной мере противоречивой и не объясняла этого важного момента.

В [102, 103] правило четности впервые объяснено в рамках концепции гипервалентных связей. При этом показано, что объяснение правила четности на основе представлений о гипервалентных связях более последовательно, непротиворечиво и делает возможным его уточнение. 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 степенью окисления центрального атома — с момента возникновения первых гипервалентных связей. Пока на валентных *np*-орбиталях центрального атома имеются неспаренные электроны, образуется непрерывный ряд достаточно устойчивых фторидов с молекулярными структурами, включающими только ковалентные связи. Как только в этих связях оказываются занятыми все неспаренные *np*-электроны, исчезает возможность дальнейшего образования фторидов только с ковалентными связями $A-F$. В этот момент четность степени окисления центрального атома соответствует четности номера его группы в Периодической системе, 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 $A-F$ и поэтому происходит за счет образования гипервалентных связей $F_{(1)}-A-F_{(2)}$. Эти связи с присущей им трехцентровой природой возникают только лишь 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 возникновения гиперструктур; эта граница в 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 соединения непереходных элементов данной группы Периодической системы. Это происходит при уменьшении числа неспаренных *np*-электронов, т. е. при увеличении суммарного числа валентных электронов в атомах непереходных элементов по мере возрастания номера группы. Соединения инертных газов, в которых ковалентные связи отсутствуют и гиперструктуры появляются на самых первых ступенях окисления — пример соединений, полностью следующих правилу четности.

5.6. Вторичная периодичность

Вторая главная причина разных проявлений принципа периодичности в А- и М-химии заключается в том, что в каждой дополнительной подгруппе валентные электронные структуры атомов металла совершенно однотипны:

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

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

$$\begin{aligned} \text{№} = 2: & \quad 2s^22p^n \\ \text{№} = 3: & \quad 3s^23p^n \\ \text{№} = 4: & \quad 3d^{10}4s^24p^n \\ \text{№} = 5: & \quad 4d^{10}5s^25p^n \\ \text{№} = 6: & \quad 4f^{14}5d^{10}6s^26p^n \quad (n = 1 \dots 6). \end{aligned}$$

Поэтому в дополнительной подгруппе закономерности изменения свойств элементов хотя и носят нелинейный характер, но определяются в основном лишь особенностями родоначальника (3d-каиносимметрия) 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.

Основополагающим фактором, определяющим немонотонный, вторичнопериодический характер изменения свойств элементов в главных подгруппах (и одновременно вторичнопериодическую индивидуальность непереходного элемента), является эффект взаимодействий валентных электронов со сложным остовом многоэлектронного атома [90]. Вторичная периодичность представляет 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 приведенных электронных конфигураций свободных невозбужденных атомов непереходных элементов.

Особыми свойствами валентной электронной структуры обладают атомы непереходных элементов:

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

- 4-го периода; причина в появлении в атомах этих элементов внутреннего $3d^{10}$ -электронного слоя, отсутствующего в атомах непериодических элементов предшествующих периодов;

- 6-го периода, так как в атомах этих элементов появляется внутренний $4f^{14}$ -электронный слой, отсутствующий в атомах непериодических 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 зависимостей 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 обсуждаемых потенциалов при движении в подгруппе сверху вниз, т. е. при последовательном увеличении главных квантовых чисел валентных ns - и np -электронов и при соответствующем повышении их орбитальных энергий.

Итак, вторичная периодичность — в целом отражение особенностей в свойствах непериодических элементов четных (2-го, 4-го, 6-го) периодов, а также, вытекающих из особых электронных характеристик их атомов, вызвана, главным образом, соотношениями в энергетических характеристиках валентных ns - и np -электронов. В этом — основа для интерпретации вторичной периодичности в теории электронного строения молекул.

Особые свойства непериодических 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 рассмотрены (явление кайносимметрии).

Особые свойства непериодических элементов 4-го периода, пониженные валентности их атомов также обусловлены повышенными значениями орбитальных потенциалов ионизации валентных $4s$ - и $4p$ -электронов для свободных атомов этих элементов. Причина повышенных значений орбитальных потенциалов ионизации валентных $4s$ - и $4p$ -электронов в атомах непериодических элементов 4-го периода по сравнению с соответствующими величинами валентных $3s$ - и $3p$ -электронов в атомах непериодических элементов

3-го периода, точнее, по сравнению с ожидаемыми значениями, заключается, естественно, в принципиальном отличии электронной структуры атомов непериодических элементов 4-го периода от электронной структуры атомов элементов предшествующего, 3-го, периода. Это отличие — появление в атомах элементов 4-го периода (сверх замкнутой электронной оболочки атома соответствующего инертного газа) внутреннего $3d^{10}$ -электронного слоя, который двояким 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. Однако этот слой имеет низкую орбитальную энергию и глубоко расположен в электронных оболочках атомов непериодических элементов 4-го периода, поэтому его дестабилизирующее воздействие на валентные $4s$ - и $4p$ -электроны этих атомов относительно невелико. Другим и противоположно действующим фактором, более чем компенсирующим дестабилизирующее воздействие межэлектронного отталкивания с участием $3d^{10}$ -электронов, является относительное возрастание (на 10 ед.) положительного заряда ядер атомов непериодических элементов 4-го периода. Этот второй фактор — решающий в понижении орбитальных энергий валентных $4s$ - и $4p$ -электронов в атомах непериодических элементов 4-го периода: $4s$ - (особенно) и $4p$ -электроны являются глубоко проникающими, и существенная доля их зарядовой плотности расположена в атоме в близких к ядру областях пространства, перед $3d^{10}$ -слоем, что и позволяет $4s$ - и $4p$ -электронам особо сильно воспринимать стабилизирующее действие относительного возрастания (на 10 ед.) заряда атомного ядра при появлении в атоме $3d^{10}$ -электронного слоя. Оценки показывают, что из дополнительных 10 ед. положительного заряда ядра $3d^{10}$ -электроны экранируют всего лишь 2,5 ед. для $4s$ -электронов и 5 ед. для $4p$ -электронов, т. е. $3d^{10}$ -электронный слой весьма «прозрачен» для нарастающего (на 10 ед.) положительного заряда ядра, что создает повышенный заряд остова для валентных электронов атомов непериодических элементов 4-го периода.

Таким образом, воздействие слоя $3d^{10}$ -электронов на энергетическое состояние валентных $4s$ - и $4p$ -электронов в атомах непериодических 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 валентных $4p$ -электронов. Объясняется это тем, что проникающая способность $4s$ -электронов с тремя внутренними максимумами зарядовой плотности, первый из которых находится в непосредственной близости от ядра, существен-

но выше, чем у $4p$ -электронов с двумя такими максимумами при отсутствии зарядовой плотности в примыкающей к ядру области пространства. Именно 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 непереходных элементов 6-го периода, замыкающих главные подгруппы и называемых иногда тяжелыми непереходными элементами, значительно отличаются по своим 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 $6p$ - и $6s$ -электронов для свободных атомов этих элементов. Причину повышенных орбитальных ионизационных потенциалов для атомов Tl, Pb, Bi, Po и At и связанных с этим особенностей химии тяжелых непереходных элементов следует, разумеется, видеть в принципиальном отличии электронной структуры этих 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 противоположно влияющим фактором, более чем компенсирующим дестабилизирующее воздействие межэлектронного отталкивания с участием $4f^{14}$ -электронов, является относительное возрастание положительного заряда

ядер атомов на 14 ед., без чего неминуемо появление $4f$ -слоя в атомах Tl, Pb, Bi, Po и At. Как и для $3d^{10}$ -слоя, этот второй фактор оказывается решающим в понижении орбитальных энергий валентных $6s$ - и $6p$ -электронов в атомах тяжелых непереходных элементов. Решающая роль этого второго фактора объясняется тем, что $6s$ - (особенно) и $6p$ -электроны являются глубоко проникающими, и существенная доля их зарядовой плотности расположена в атоме в близких к ядру областях пространства — перед $4f^{14}$ -слоем, что и позволяет $6s$ - и $6p$ -электронам особо сильно воспринимать стабилизирующее действие относительного возрастания (на 14 ед.) заряда атомного ядра при появлении в атоме $4f^{14}$ -электронного слоя. Простые вычисления показывают, что из 14 дополнительных единиц положительного заряда ядра $4f^{14}$ -электроны экранируют только 3,5 ед. для $6s$ -электронов и 7 ед. для $6p$ -электронов; следствием такой высокой «прозрачности» $4f^{14}$ -электронного слоя для увеличивающегося (на 14 ед.) положительного заряда ядра является повышенный заряд остова для валентных электронов атомов непереходных элементов 6-го периода.

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.

В тяжелых непереходных элементах Tl, Pb, Bi, Po и At стабилизирующий эффект $4f$ -слоя (точнее, стабилизирующее воздействие возрастающего на 14 ед. ядерного заряда) в значительно большей мере сказывается на энергетических характеристиках $6s$ - (а не $6p$ -) валентных электронов в их атомах. Объясняется это тем, что проникающая способность $6s$ -электронов (пять внутренних максимумов зарядовой плотности, первый из которых в непосредственной близости от ядра) существенно выше, чем у $6p$ -электронов (четыре таких максимума и отсутствие зарядовой плотности в прилегающей к ядру области пространства).

Именно поэтому особенности химии непереходных элементов 6-го периода, отличия их химических свойств от свойств всех их предшественников в главных подгруппах (при всех возможных формальных валентностях) наиболее ярко проявляются на высших, равных номеру группы, ступенях окисления и выражаются в резко 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 элементов 4-го периода, 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 им принято объяснять частое снижение максимально достижимой степени окисления тяжелых непереходных элементов на 2ед. 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}). Пониженная валентность атомов, 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 ярко выражены у поздних элементов — V, VI и особенно VII, VIII групп. Причина нарастания этих эффектов в том, что преимущественная энергетическая стабилизация валентных $2s^2$ -, $4s^2$ -, $6s^2$ -электронных пар в атомах тем больше, чем больше заряд ядра атома. Упрочнение связи $6s^2$ -электронов с остовом в атомах Tl, Pb, Bi, Po и At выражено намного сильнее, чем аналогичное упрочнение связи $4s^2$ -электронов в атомах Ga, Ge, As, Se, Вг. 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 аналогичного 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 1); во-вторых, стабилизация $6s^2$ -электронов за счет относительного возрастания ядерного заряда на 14ед., естественно, выше стабилизации $4s^2$ -электронов за счет относительного увеличения заряда ядра на 10ед. (то же самое, в принципе, относится и к большему упрочнению связи с остовом $6p$ -, нежели $4p$ -электронов).

Вторичная периодичность, будучи в химии этих элементов явлением всеобщим, затрагивающим в той или иной степени все возможные ступени окисления, проявляется, вообще говоря, в свойствах всех соединений элементов той или иной главной подгруппы, но наиболее ярко — высших соединений непереходных элементов, включающих центральный атом на максимальной, равной номеру группы, ступени окисления, так как описанные изменения в электронной структуре атомов 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, вторичнопериодическое 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 вторичнопериодического изменения этих величин для валентных np -электронов. Участие же этих электронов в связях с лигандами единственно приводит, как полагают, к образованию высших окисленных форм. Иначе говоря, поскольку высшие окисленные формы образуются при участии валентных ns -электронов центрального атома, характеристики которых наиболее подвержены вторичнопериодическому изменению в пределах главной подгруппы, постольку именно в свойствах высших соединений непереходных элементов вторичная периодичность проявляется наиболее ярко. В высших соединениях вторичнопериодический характер изменения свойств проявляется, как правило, в виде экстремальных зависимостей. У других соединений непереходных элементов немонотонность в изменении свойств в подгруппе проявляется, в общем, значительно слабее и иногда обнаруживается лишь по изменению величины (но не знака) градиента, т.е. по перегибам линии, описывающей изменение того или иного свойства в главной подгруппе.

Валентные $2s$ -, $4s$ -, $6s$ -электроны атомов непереходных элементов четных периодов по указанным причинам относительно более стабилизированы, чем $3s$ - и $5s$ -электроны атомов 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 элементов той или иной подгруппы оказывается относительно малая устойчивость высших соединений, образуемых элементами 2-го, 4-го и 6-го периодов.

Теоретическая интерпретация вторичной периодичности в целом как отражения особенностей непереходных элементов четных периодов системы и составляющих ее моментов в отдельности (кайносимметрия, особенности химии непереходных элементов 4-го периода, эффект инертной пары) разработана с использованием концепции гипервалентных связей [90]. 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 А. Это приводит к сравнительно небольшим усредненным энергиям всех (ковалентных и гипервалентных) связей в молекулах и, следовательно, к пониженной устойчивости (или просто к 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 А. Именно поэтому имеющими наименьшие усредненные энергии связей между центральным атомом и лигандами оказываются высшие соединения обсуждаемых элементов, где необходимо участие валентной ns^2 -электронной пары центрального атома в связях с лигандами.

Количественной мерой преимущественной стабилизации ns -орбитали атома А может служить разность в энергиях его валентных np - и ns -орбиталей ($\epsilon_{np} - \epsilon_{ns}$, так называемая *энергия np — ns -разделения*). Чем больше стабилизирована ns -орбиталь атома А, тем, с одной стороны, больше эта энергетическая разность, а с другой — тем меньше усредненная энергия связей А—L в молекулах высших соединений, где существуют гипервалентные связи $L_{(1)}-A(ns^2)-L_{(2)}$. Поэтому характеристики таких молекул, и в первую очередь суммарная энергия связей в них, зависят от энергии np — ns разделения валентных орбиталей центрального атома. И можно предвидеть, что с ее увеличением (уменьшением) в атомах непереходных элементов будут уменьшаться (увеличиваться) усредненная энергия связей А—L в образуемых этими атомами однотипных молекулах, все более затрудняться участие валентных ns^2 -электронов центрального атома в гипервалентном связывании с лигандами в тех молекулах, где центральный атом характеризуется повышенной величиной разности $\epsilon_{np} - \epsilon_{ns}$. В пределах главной подгруппы энергия np — ns -разделения меняется вторичнопериодически, поэтому усредненная энергия связей А—L в молекулах, а вместе с ней прочность высших соединений и их реакционная способность, должны меняться в главной подгруппе также вторичнопериодически. Ниже приведены значения энергии двухцентровых связей для гексафторидов AF_6 кислорода и халькогенов вместе с характерными для их свободных атомов величинами энергии np — ns -разделения:

	OF_6	SF_6	SeF_6	TeF_6	PoF_6
E_B , кДж/моль	0	305	288	330	238
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 по-настоящему начинают проявляться лишь с появлением гипервалентных структур. В новой теории вторичной периодичности кайносимметрия фигурирует непосредственно (особенности валентных $2p$ -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 кулоновское поле ядра в сравнении с s^2 - и p^6 -слоями.

5.7. Периодическая система химических элементов как упорядоченное множество

Формулировка того или иного закона природы совершенна, лишь 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 по причине его всеобъемлющего характера. И поэтому Д. И. Менделеев предложил очень строгую, весьма лаконичную, элегантную и вместе с тем наиболее действительную и выразительную форму математического выражения принципа периодичности — *систему* химических элементов. К идее о системе химических элементов как к единственному реальному средству строгого математического описания принципа периодичности Менделеев обратился сразу же после открытия периодического закона. Именно *систему* предложил Менделеев как основу глубокого по смыслу и строгого по форме математического отражения периодического закона. Система — это строгая математическая категория, означающая *упорядоченное множество*. (Нельзя использовать термин «таблица», так как таблица есть лишь графическое изображение *системы* химических элементов на двумерной 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» [94]. Периодическая система — суперматрица, которая в наиболее яркой форме отражает взаимосвязь всех химических элементов и воплощает идею о том, что химические элементы, являясь качественно отличными индивидуальными субстанциями, представляют в своей 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 (элементы нельзя менять местами) — главнейшую характеристику этого элемента: порядковый номер элемента равен заряду ядра атома и числу электронов в оболочке атома (см. гл. 4).

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 существующих теоретических представлений: сложность

электронной структуры атомов сверхтяжелых элементов может привести к существенному изменению классических представлений о 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 очень много электронов. Традиционная периодичность, свойственная элементам первых пяти-шести периодов, может претерпеть в этой области сильное изменение. Уже в 6-м и 7-м периодах системы наблюдаются отклонения от эмпирического правила минимальности значения суммы $n + l$ (где n — главное и l — орбитальное квантовые числа). Возможно, что 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 значения энергии, последовательность которых подвержена влиянию тонких эффектов. И эта энергетическая последовательность верхних

Таблица 5.2

Экспериментально установленные положительные степени окисления (N) лантаноидов и актиноидов (выделены наиболее устойчивые формы)

Элемент	N	Элемент	N
La	3	Tb	3, 4
Ce	3, 4	Dy	2, 3
Pr	3, 4	Ho	3, 4
Nd	3	Er	3
Pm	3	Tm	2, 3
Sm	2, 3	Yb	2, 3
Eu	2, 3	Lu	3
Gd	3		
Ac	2, 3	Bk	3, 4
Th	2, 3, 4	Cf	2, 3, 4
Pa	2, 3, 4, 5	Es	2, 3
U	2, 3, 4, 5, 6	Fm	2, 3
Np	2, 3, 4, 5, 6, 7	Md	1, 2, 3
Pu	2, 3, 4, 5, 6, 7	No	2, 3
Am	2, 3, 4, 5, 6, 7	Lr	3
Cm	3, 4		

**Предельная короткопериодная (менделеевская) форма
Периодической системы элементов**

H								He
Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni	
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru Rh Pd	
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm		
Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er		
Tu	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os Ir Pt	
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu Am	
		Cm	Bk	Cf	En	Fm		
Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs Mt 110	
111	112	113	114	115	116	117		118
119	120	121	<i>122</i>	<i>123</i>	<i>124</i>	<i>125</i>		
<i>126</i>	<i>127</i>	<i>128</i>	<i>129</i>	<i>130</i>	<i>131</i>	<i>132</i>		
<i>133</i>	<i>134</i>	<i>135</i>	<i>136</i>					

атомных орбиталей может подвергаться существенной перестройке под действием многих и разнообразных факторов, приводя к чрезвычайно многообразию электронных конфигураций и к соответствующему вырождению традиционной периодичности, связанной с понятиями групп и подгрупп сходных по химической природе элементов. Интересно, что Д. И. Менделеев вскоре после открытия периодического закона предвидел возможность исчезновения идеальных групп, объединяющих действительно близкие по своему поведению химические элементы, что, безусловно, лишь обогащает принцип периодичности, делает его более сложным и многогранным.

Изложенные соображения приводят к предельному короткопериодичному варианту Периодической системы элементов. Дело в том, что в варианте, принятом ИЮПАК в 1987 г., лантаноиды и актиноиды, экспериментально установленные положительные степени окисления которых приведены в табл. 5.2, в Периодической системе «обособлены», что демонстрирует отказ авторов такого варианта периодического закона увидеть какие-то признаки периодичности в ряду лантаноидов и актиноидов. Между тем, эти признаки настолько заметны, что еще Д. И. Менделеев поместил актиний, торий и уран соответственно в III, IV и VI группы. Для лантаноидов такая периодичность гораздо менее заметна, но это и не удивительно, ибо лантаноиды являются кайносимметриками (см. подразд. 5.1). Компиляция всех свойств лантаноидов (как и актиноидов) позволила В. К. Григоровичу [104] включить эти элементы в короткопериодный вариант Периодической системы.

Предлагаемый вариант *предельной Периодической системы элементов* (табл. 5.3) несколько отличается от варианта В. К. Григоровича, поскольку мы наибольшее значение придаем валентным формам элементов. Именно для предсказания химических свойств элементов короткопериодичная форма Периодической системы (см. табл. 5.3) имеет преимущества перед ее длиннопериодичной формой Бора—Сиборга, более удобной для предсказания физических свойств элементов.

Периодическая система продлена нами до 136-го элемента и оборвана на нем, ибо, согласно релятивистской теории [88, 105], существование атомов элементов с $Z > 136$ принципиально невозможно (поэтому табл. 5.3 и названа предельной). Было обнаружено качественное отличие 8-го периода от всех прочих: после элемента $Z = 121$ (экаактиния) и элемента $Z = 122$ (экатория) должна появиться подподгруппа 18 кайносимметриков — *экаториоидов*, являющихся новым классом g -элементов, которые по химическим свойствам будут чрезвычайно сходны с торием, т.е. у всех элементов с $Z = 122 \dots 136$ основной валентностью будет 4 (в меньшей степени — 3). У элементов g -подподгруппы — кайносимметриков периодичность свойств будет выражена гораздо слабее, чем у актиноидов, но не хуже, чем у лантаноидов.

Глава 6 ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

6.1. Ковалентные и гипервалентные связи

При рассмотрении Периодической системы (подразд. 5.3 и 5.5) мы ввели понятие *многоцентровых гипервалентных связей* в орбитально-дефицитных соединениях непереходных элементов. Иссле-

дугем эти объекты более глубоко. Концепция *гипервалентных связей* (hypervalent bonds) появилась в 1970-е гг. как стремление теоретиков найти замену традиционной концепции экстравалентных *nd*-орбиталей, которая просто, ясно и, казалось бы, без погрешности описывала электронную структуру формально высоко валентных соединений непереходных элементов (и тем самым — их свойства), но не выдержала «натиска» результатов строгих квантово-химических расчетов электронной структуры и данных высокоэнергетических (рентгеновских эмиссионных и рентгенофотоэлектронных) спектров этих соединений [98, 99, 102, 103].

Ниже будут приведены различные возражения против концепции *d*-орбиталей. Кризис последней 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.

Обсуждаемая концепция восходит к развитой Дж. Пиментелом и Р. Рандлом идее о *трехцентровых четырехэлектронных взаимодействиях* [106—108] 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 *ns²*-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 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*-электронов или, реже, *ns²*-электронов атома А [95, 109—111]. Участие *Als²*-электронов в валентных МО считается обязательным в случае комплексов с максимальной степенью окисления А (SF_6 , PF_5 и др.).

Согласно концепции Пиментелла—Рандла:

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

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

• электронная структура AL_k включает 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 включает занятую связывающую и вакантную разрыхляющую МО (рис. 6.1, а):

$$\begin{aligned}\varphi_1 &\approx \chi_A + \chi_L(2e^-), \\ \varphi_2^* &\approx \chi_A - \chi_L(0e^-).\end{aligned}\quad (6.1)$$

Ковалентные связи обычно имеют высокую энергию, до 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 занятую связывающую, занятую несвязывающую и вакантную разрыхляющую МО (рис. 6.1, б):

$$\begin{aligned}\varphi_1 &\approx \chi_{L(1)} + \chi_A + \chi_{L(2)}(2e^-), \\ \varphi_2 &\approx \chi_{L(1)} - \chi_{L(2)}(2e^-), \\ \varphi_3^* &\approx \chi_{L(1)} - \chi_A + \chi_{L(2)}(0e^-).\end{aligned}\quad (6.2)$$

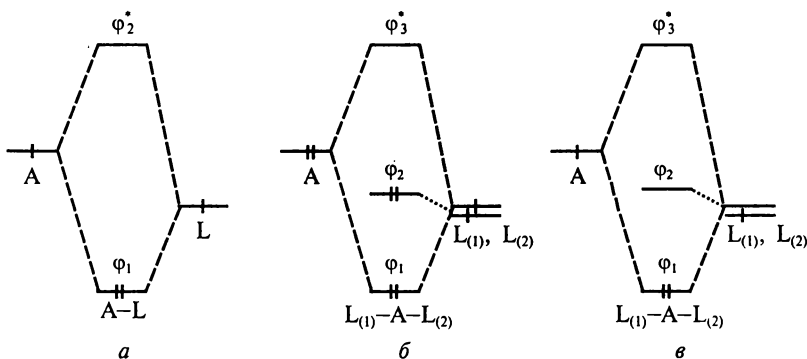


Рис. 6.1. Образование молекулярных орбиталей при двухэлектронном двухцентровом (а), четырехэлектронном (б) и двухэлектронном (в) трехцентровых взаимодействиях

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, поэтому HV-связи в целом обладают достаточной для своего возникновения энергией (например, 120 кДж/моль для каждой связи Xe—F в XeF₂), хотя они значительно менее прочны, чем CV-связи. В зависимости от того, участвует ли в образовании HV-связей np^2 -орбиталь атома А или его ns^2 -орбиталь, различают соответственно *гипервалентные-1* (HV-1: XeF₂, XeF₄, XeF₆, 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 свои валентные np -орбитали, но и занятую неподеленной электронной парой валентную ns^2 -орбиталь. Так что гипервалентные-2 — 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 связях же HV-2 участие ns -орбитали атома А обеспечивает наиболее симметричную из доступных геометрию молекулы.

Особенность гипервалентных связей обеих разновидностей — они отвечают заполнению электронами не только связывающих молекулярных орбиталей, что типично для ковалентных связей, но и соответствующих несвязывающих МО. Относительный вклад связывающих МО 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. Их относительная прочность такова: ковалентная двухцентровая связь прочнее трехцентральной гипервалентной-1 связи, поскольку первая включает два только связывающих электрона, а гипервалентная-1 — 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 [109]. Гипервалентные связи представляют орбитально-дефицитные электронные взаимодействия между атомами и образуются в электроноизбыточных молекулах.

Существует и третий тип связей в молекулярных системах непереходных элементов: орбитально-избыточные (OS) 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 занятую связывающую, вакантную несвязывающую (точнее, слабо связывающую) и одну вакантную разрыхляющую МО (рис. 6.1, в):

$$\begin{aligned}\varphi_1 &\approx \chi_A + (\chi_{L(1)} + \chi_{L(2)})(2e^-), \\ \varphi_2 &\approx \chi_A + (\chi_{L(1)} - \chi_{L(2)})(0e^-), \\ \varphi_3^* &\approx \chi_A - (\chi_{L(1)} + \chi_{L(2)})(0e^-).\end{aligned}\quad (6.3)$$

Орбитально-избыточные (OS)-связи обладают значительно меньшей энергией, чем CV-связи, и образуются, естественно, в электронно-дефицитных молекулах. Классическим примером являются связи в молекулах многочисленных бороводородов и их производных; в них основным структурным фрагментом является трехцентровая группировка $B-N-B$ (центральным атомом является атом N, а лигандами — атомы B). 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) [98, 99]. Таким образом, орбитально-избыточные связи всегда стабилизируют трехцентровый фрагмент $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ в нелинейной, изогнутой C_{2v} -форме. Действительно, во всех без единого исключения молекулах боранов группировка $B-N-B$ всегда изогнута.

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

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

До сих пор были обсуждены особенности CV-, HV- и OS-связей только σ -типа. В принципе, те же самые представления справедливы и по отношению к взаимодействиям π -типа, но при этом необходимо учитывать специфику, вносимую в электронную структуру молекулы возникновением в ней кратных связей А—L.

Итак, электронную структуру любого комплекса непереходного элемента в терминах локализованных молекулярных орбиталей можно приближенно представить как единую систему МО, являющуюся индивидуальной совокупностью трех перечисленных выше типов электронных взаимодействий (т.е. молекулярно-орбитальных фрагментов трех типов: CV, HV и OS). Одни комплексы включают 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 OS-связи (B_2H_6). Возможно, что названными категориями комплексов непереходных элементов не исчерпываются все известные молекулярные системы, но 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 в линейном трехцентровом фрагменте $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ содержат четыре валентных электрона, заселяющие связывающую φ_1 и несвязывающую φ_2 молекулярные орбитали (рис. 6.2). Такое заполнение может произойти в результате двух разных взаимодействий:

- пары электронов центрального атома (на χ_A) и неспаренных электронов обоих лигандов (на $\chi_{L(1)}$ и $\chi_{L(2)}$, рис. 6.2, а);
- вакантной орбитали центрального атома (χ_A) и электронных пар обоих лигандов (на $\chi_{L(1)}$ и $\chi_{L(2)}$, рис. 6.2, б).

Поскольку несвязывающая φ_2 -МО представляет чистую групповую орбиталь лигандов, гипервалентное связывание во фраг-

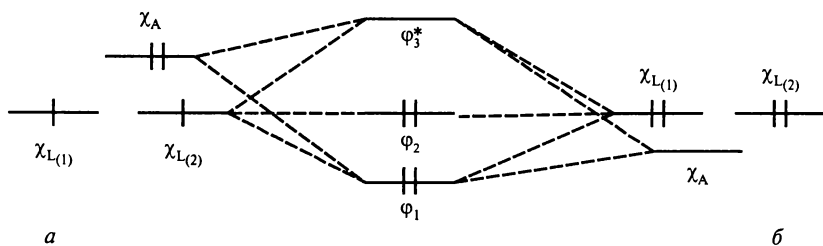


Рис. 6.2. Схема образования трехорбитальных трехцентровых МО (связывающей φ_1 , несвязывающей φ_2 и антисвязывающей φ_3^*) в линейном фрагменте $L_{(1)}-A-L_{(2)}$

менте $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ осуществляется, очевидно, в результате или дативного $A \rightarrow (L_{(1)}, L_{(2)})$ (см. рис. 6.2, а), или донорно-акцепторного $A \leftarrow (L_{(1)}, L_{(2)})$ (см. рис. 6.2, б) взаимодействий, отвечающих соответственно, связям центрального атома с кислотными или донорными лигандами [112]. В принципе аналогичные различия можно, по-видимому, найти и в механизме образования двухэлектронных трехцентровых (OS) 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 исходном состоянии это были два неспаренных электрона $\chi_{L_{(1)}}^1$ и $\chi_{L_{(2)}}^1$, по одному на двух лигандах). В образовании этой φ_2 -МО валентная np^2 - или ns^2 -орбиталь центрального атома А участия не принимает, и 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

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= c_{11}\chi_A + c_{21}\chi_{L(1)} + c_{31}\chi_{L(2)}, \\ \varphi_2 &= c_{12}\chi_A + c_{22}\chi_{L(1)} - c_{32}\chi_{L(2)}\end{aligned}\quad (6.4)$$

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 о том, 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. Образование гипервалентных связей $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ происходит по механизму дативного взаимодействия $L_{(1)} \leftarrow A \rightarrow L_{(2)}$, где 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 выступает в роли донора электронов, постольку прочность и энергия диссоциации гипервалентных связей должны в общем случае уменьшаться по мере увеличения потенциала ионизации центрального атома. Это, кстати, объясняет большое семейство (около 200 соединений) устойчивых фторидов, хлоридов, оксогалогенидов, оксидов ксенона, ксенатов, перксенатов, тогда как для криптона известны лишь несколько фторидов (KrF_2 , $[KrF]^+[SbF_6]^-$ и т. д.), да и то на грани устойчивости, а для аргона, неона и гелия до сих пор не получены устойчивые химические соединения.

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. Здесь образуются гипервалентные-2 связи $L_{(1)}-A-L_{(2)}$, 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 , для которых энергия σ -орбиталей лигандов меньше (лежит ниже) энергии ns -орбитали атома А. Поэтому неустойчивы гипервалентные-2 молекулы типа PH_5 или $P(CH_3)_5$, и их стабилизация требует введения более электроотрицательных лигандов; действительно, устойчивыми оказываются не только PF_5 , но уже и $(CF_3)_2P(CH_3)_3$, $(CF_3)_3P(CH_3)_2$ и т. д.

Эта же причина лежит в основе очень важного явления в химии элементов главных подгрупп — отсутствия 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 указано, орбитально-дефицитны. Поэтому в электронной структуре молекул с такими связями 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). В терминах теории молекулярных орбиталей связи в орбитально-дефицитных молекулах обязаны своим происхождением расщеплению между соответствующими связывающей и несвязывающей молекулярными орбиталями, 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 обций перенос электронного заряда в комплексе AL_k при возникновении таких связей не всегда должен идти в указанном направлении ($A \rightarrow L$).

Таким образом, для образования гипервалентных связей необходимо выполнение условий:

- 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;

- лиганды должны иметь высокую электроотрицательность;

- орбитальные энергии (потенциалы ионизации) валентных ns - и np -электронов атома A должны быть небольшими; в сочетании со вторым условием это означает, что необходима значительная разница в электроотрицательностях центрального атома и лигандов.

Гипервалентные связи универсальны, но реально возникают, лишь когда природа центрального атома и лигандов удовлетворяет перечисленным требованиям. Гипервалентные связи в молекулах непереходных элементов V—VIII групп Периодической системы возникают, по-видимому, всякий раз, когда центральный атом образует с лигандами больше связей по сравнению с числом имеющихся у него неспаренных валентных np -электронов, доступных для образования ковалентных связей; и, конечно, гипервалентные связи возникают, 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, когда 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 смешиваться сильно и играть при этом решающую роль в молекулярной устойчивости (PF_5 , SF_6 , IF_7); но 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 в двух разновидностях 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 переходных элементов.

Подробное изложение концепции гипервалентных связей как альтернативы концепции экстравалентных nd -орбиталей в теории электронного строения соединений переходных элементов, иллюстрация использования этой концепции для конкретных типичных молекул и комплексов, строение соединений благородных газов и особенности их химии, а также обсуждение проблемы высших соединений переходных элементов содержатся в [98, 99]. В этих же монографиях на основании результатов квантово-химических расчетов молекулярных орбиталей в комплексах переходных элементов и имеющихся для них данных рентгеновской спектроскопии сделано заключение, что для соединений переходных элементов типична 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 приглушена (за исключением высших окисленных форм), влияние nd -орбиталей пренебрежимо мало; характеристические свойства соединений переходных элементов могут быть получены без участия nd -орбиталей центрального атома — поляризационных добавок орбитального базиса; $sp^m d^n$ -гибридизация валентных орбиталей центрального атома представляется нереалистической. По отношению к «нормальным» соединениям, содержащим только двухэлектронные двухцентровые связи, многие соединения переходных элементов являются электронноизбыточными или, по-другому, орбитально-дефицитными с многоцентровыми гипервалентными связями.

Однако концепция гипервалентных связей не абсолютно строга и не дает окончательного ответа на вопрос о том, какие валентные электроны (орбитали) атомов переходных элементов реально участвуют в связях с лигандами. 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 переходных элементов, обсуждаемая проблема требует дальнейших исследований.

В отличие от концепции d -орбиталей, концепция NV -связей более обоснована с общетеоретических позиций и чаще подтверждается квантово-химическими расчетами электронной структуры комплексов переходных элементов. Она может быть названа универсальной, так как на ее основе можно дать единообразную интерпретацию электронного строения весьма разных комплексов. Эта концепция позволяет *на единой основе* представлений об образовании гипервалентных связей в результате трехцентрового четырехэлектронного взаимодействия сформулировать общие пред-

ставления 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., что является ее преимуществом.

Концепция гипервалентных связей является, несомненно, универсальной концепцией электронного строения соединений непереходных элементов, способной 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.

6.2. Природа водородной связи

Концепция гипервалентных связей прояснила и 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*. Последняя, как правило, оказывается заметно прочнее обычных межмолекулярных связей.

Водородная связь — уникальный, совершенно особый вид межмолекулярного взаимодействия. При ее образовании между молекулами XAH и BY :



частота (ν) валентных колебаний группы $\text{A}-\text{H}$ и, соответственно, силовая постоянная уменьшаются. Одновременно образование водородной связи вызывает увеличение межъядерного расстояния 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 $\text{A}-\text{H}$ 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 свидетельствует об ослаблении связи в группе $\text{A}-\text{H}$ по мере увеличения прочности водородной связи в комплексе $\text{XA}-\text{H}\cdots\text{BY}$. Это

оказывається очень важным для квантово-химического описания электронной структуры водородной связи.

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

Итак, во многих водородсодержащих соединениях существуют особые межмолекулярные взаимодействия, непохожие по своей природе на обычные межмолекулярные взаимодействия Ван-дер-Ваальса—Лондона. Эти особые взаимодействия возникают с непременным участием атома водорода, образующего связи одновременно с двумя атомами, один из которых (A) принадлежит молекуле XAH , включающей рассматриваемый атом водорода, а другой (B) — контактирующей с ней молекуле BY . Водородная связь — центральная по своему значению связь в комплексе $XA-H \cdots BY$, где молекулы XAH и BY могут быть как одинаковыми, так и разными (водородные связи могут быть и внутримолекулярными). Наиболее сильны водородные связи в водородсодержащих соединениях фтора, кислорода, азота, хлора. В качестве A чаще всего выступают атомы F, O, N ; в качестве B — O, N, F, Cl, S , сохраняющие в соответствующих молекулах BY неподеленные валентные электронные пары. Перечисленными элементами не исчерпывается ряд соединений с водородными связями; но в присутствии атомов именно этих элементов образование водородных связей наиболее эффективно. Если атомы A и B неодинаковы, то водородная связь $A-H \cdots B$, разумеется, несимметрична (межъядерные расстояния $A-H$ и $H-B$ не равны); если же атомы A и B одинаковы, то водородная связь может быть как несимметричной ($A-H \cdots A$), так и симметричной ($A \cdots H \cdots A$) с равными межъядерными расстояниями $A-H$ и $H-A$. Последняя отличается наибольшей прочностью.

Энергия разрыва водородной связи $[XA-H \cdots BY] \rightarrow [XAH + BY]$ в общем случае включает разные энергетические изменения во всей системе и зависит от природы атомов A и B и от электронной структуры молекул XAH и BY в целом. Она составляет обычно $10-35$ кДж/моль, но иногда достигает $60-80$ кДж/моль.

Энергии водородных связей коррелируют с межъядерными расстояниями в трехатомных фрагментах $A-H \cdots B$. В типичных случаях несимметричных водородных связей с небольшими ($30-35$ кДж/моль) энергиями межъядерное расстояние $A-H$ в фрагменте $A-H \cdots B$ близко к длине нормальной ковалентной связи $A-H$ (точнее, немного ее превышает), тогда как межъядерное

расстояние $\text{H}-\text{B}$ значительно больше длины нормальной ковалентной связи $\text{H}-\text{B}$; это превышение может достигать 1 \AA . Такая картина наблюдается, например, в структуре льда с несимметричными водородными связями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, в молекулярных структурах белков и нуклеиновых кислот также с несимметричными водородными связями $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ и т. д.

В наиболее прочных водородных связях (особенно когда атомы A и B одинаковы) межъядерные расстояния $\text{A}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{B}$ в фрагменте $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ имеют тенденцию к выравниванию. Общая длина такого фрагмента заметно меньше, чем в случае слабых водородных связей $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ с резко различающимися межъядерными расстояниями $\text{A}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{B}$. 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 линейном анионе $[\text{F}-\text{H}-\text{F}]^-$ равновесное расстояние $\text{F}-\text{F}$ в зависимости от сопутствующего катиона составляет всего лишь $2,26-2,28 \text{ \AA}$. Сопоставление этой величины с межъядерным расстоянием $\text{F}-\text{F}$ в двухатомной молекуле F_2 ($1,42 \text{ \AA}$) и в мономерной молекуле HF ($0,92 \text{ \AA}$) приводит к выводу об аномально коротком расстоянии $\text{F}-\text{F}$ в анионе HF_2^- по сравнению со значением, ожидаемым на основе представлений об обычных межмолекулярных взаимодействиях с участием частиц, включающих 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 [113] в интервале $150-240 \text{ кДж/моль}$).

Наиболее детально изучены структура, энергия, геометрия водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ [113—115]. Прочность водородной связи $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ вообще удобно определять по расстоянию между атомами A и B . Если $R_{\text{A}-\text{B}}$ более чем на $0,5 \text{ \AA}$ короче суммы ван-дерваальсовых радиусов A и B , то водородную связь считают очень сильной. Если укорочение $R_{\text{A}-\text{B}}$ лежит в интервале $0,3-0,5 \text{ \AA}$, то водородная связь сильная. Если же укорочение $R_{\text{A}-\text{B}}$ меньше $0,3 \text{ \AA}$, то водородная связь слабая. Для гомонуклеарной $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ связи соответствующие значения составляют менее $2,5 \text{ \AA}$ для очень сильной, $2,5-2,7 \text{ \AA}$ для сильной и более $2,7 \text{ \AA}$ для слабой водородной связи. Уменьшение расстояния между кислородными атомами сопровождается понижением потенциальной ямы, в которой находится атом водорода. Соответствующие энергии водородных связей составляют, кДж/моль : > 100 для очень сильных, > 50 для сильных и < 50 (часто < 30) для слабых.

Очень сильная водородная связь с энергией $\sim 100 \text{ кДж/моль}$ обнаружена в моногидрате гидроксила H_3O_2^- с симметричной линейной трехцентровой группой $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ с необычайно коротким

(2,29 Å) расстоянием O—O в одном из комплексов; обычно (в частности, в трехъядерных кластерах) это расстояние $\leq 2,47$ 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 (~ 150 кДж/моль) водородной связью является дигидрат катиона водорода или моногидрат катиона гидроксония H_5O_2^+ также с симметричной линейной группой O—H—O с расстоянием O—O, равным 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 \cdots O с водородными связями зависят, естественно, от электронной структуры взаимодействующих молекул ХОН и ОУ и лежат в широком интервале: 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 \cdots O со стороны ослабевающей водородной связи, естественно, уменьшается. Это отражается в возрастании частоты (и силовой постоянной) валентных колебаний ковалентной связи O—H при увеличении равновесного расстояния O—O в разных комплексах O—H \cdots O с водородными связями.

Структура и энергия водородных связей O—H \cdots O исследованы на очень большом числе примеров [115]. Существует строгая корреляция между геометрией трехцентровой группы O—H—O и энергией водородной связи: сильные связи ($R_{\text{O—O}} < 2,7$ Å) делают фрагмент O—H—O линейным, при слабых связях ($R_{\text{O—O}} > 2,7$ Å) фрагмент O—H—O изогнут. Это общее положение для любых водородных связей A—H \cdots 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 от 2,6 до 2,7 Å происходят качественные изменения в природе водородной связи.

Описать электронную структуру водородной связи в комплексе ХА—H \cdots 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 непостоянно 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 невероятна.

Первоначально водородную связь описывали как не совсем обычное, электростатическое по своей природе, взаимодействие молекул XAN и BY . Но электростатический подход нельзя признать адекватным. Наиболее важной особенностью электростатического взаимодействия является его ненаправленный характер. Поэтому в рамках электростатического подхода следовало бы ожидать, что возникновение водородных связей может происходить при любом пространственном расположении двух взаимодействующих молекул XAN и BY . 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. Это выражается не только в том, что в комплексе $\text{XA}-\text{H}\cdots\text{BY}$ трехатомный фрагмент $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ часто имеет линейную структуру, но и в других геометрических особенностях комплексов с водородной связью; уместно в качестве примера указать на 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 бы 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 просто потому, что она универсальна, как любая электростатическая модель, и вследствие своей универсальности не может объяснить специфику водородной связи. Если бы водородная связь была обычным диполь-дипольным взаимодействием, то можно было бы ожидать ее появления в несравненно 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.

Недостаток любой электростатической модели заключается в пренебрежении перекрыванием волновых функций взаимодействующих молекул и делокализацией валентных электронов: в результате 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-химичес-

кие расчеты показывают, что в электронной структуре фрагмента $A-H \cdots B$, где главную роль играют неподеленная электронная пара атома B и два электрона ковалентной связи $A-H$, происходит общий сдвиг валентной электронной плотности от B к A . Такое ее перераспределение при образовании водородной связи затрагивает, естественно, не только атомы A , H и B , но почти все атомы молекул XAH и BY , и заключается в суммарном смещении электронной плотности от BY к XAH ; в результате между этими молекулами образуется донорно-акцепторная связь, специфическая особенность которой состоит в том, что донор электронов — молекула BY — имеет атом B с валентной неподеленной электронной парой, и эта пара электронов непосредственно взаимодействует с атомом H группы $A-H$, через которую заряд переносится на молекулу-акцептор XAH . Следствием указанного смещения электронной плотности, имеющего общий характер, является повышение дипольного момента комплекса с водородной связью по сравнению с геометрической суммой дипольных моментов изолированных молекул XAH и BY , т.е. повышение «неравномерности» распределения валентной электронной плотности в обеих молекулах с водородной связью.

Впервые идею о том, что дипольный момент двух молекул с водородной связью выше суммы дипольных моментов двух изолированных молекул, выдвинул Л. Полинг. Позднее она была теоретически обоснована 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 росту эффективного дипольного момента системы молекул, связанных водородными связями, по сравнению с системой изолированных молекул (от 1,85 до 2,60 D). Еще один пример: дипольный момент комплекса $CCl_3COO-H \cdots N(C_5H_5)$ с водородной связью (7,8 D), почти вдвое больше суммы дипольных моментов (4,1 D) изолированных молекул трихлоруксусной кислоты и пиридина.

На рис. 6.3 дана контурная диаграмма перераспределения электронной плотности при образовании водородной связи между двумя молекулами формамида, т.е. при переходе от двух изолированных молекул NH_2COH к комплексу $HOCHN-H \cdots OCHNH_2$. Прежде всего следует обратить внимание на общее смещение валентного электронного заряда от одной молекулы NH_2COH к другой и на изменение электронной плотности на всех атомах.

В комплексе $XN-H \cdots OY$ увеличивается электронная плотность на связи $N-H$ молекулы-акцептора, что соответствует частичному заполнению электронами разрыхляющей молекулярной орбитали связи $N-H$ (ранее, в изолированной молекуле XNH , была заселена двумя электронами только связывающая молеку-

лярная орбиталь связи N—H). 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, понижению частоты этих валентных колебаний по сравнению с изолированной молекулой XNH . Поэтому для комплексов $XA—H\cdots BY$ с водородной связью характерно 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 именно такой эффект и следовало ожидать. В комплексе с водородной связью отталкивание между молекулами XAH и BY компенсируется притяжением противоположных зарядов, возникающих на этих молекулах в результате смещения электронной плотности от донора BY к акцептору XAH, что не имеет отношения к простой электростатической модели водородной связи, поскольку у исходных (изолированных) молекул XAH и BY эти заряды отсутствуют и величина их, что особенно важно, сильно зависит от межмолекулярного расстояния; эта зависимость означает отнюдь не кулоновский характер взаимодействия молекул XAH и BY. Упомянутый эффект означает отсутствие характерного для ковалентной связи увеличения валентной электронной плотности в области пространства между непосредственно связанными атомами.

Делокализация валентных электронов и заметное перераспределение их плотности при образовании комплекса $XA—H\cdots BY$ с водородной связью позволяет предвидеть, что при образовании полимерных систем, особенно циклических, эффект делокализации

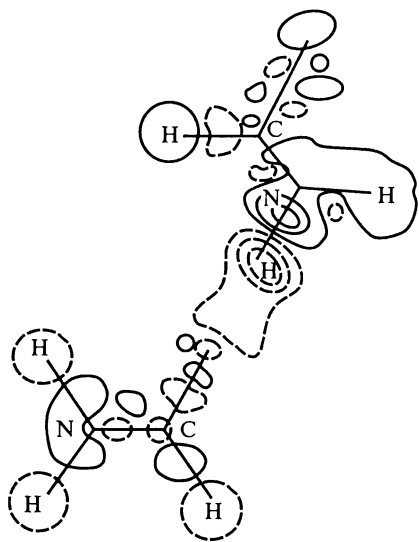


Рис. 6.3. Изменения в распределении электронной плотности при образовании димера формамида. Сплошные кривые ограничивают области увеличения зарядовой плотности, штриховые — ее уменьшения

ции должен усиливаться и приводить к неадекватности свойств. Квантово-химические расчеты методом ССП МО ЛКАО показывают, что энергия связи в циклических тетра- $(\text{H}_2\text{O})_4$, пента- $(\text{H}_2\text{O})_5$ и особенно гексамере $(\text{H}_2\text{O})_6$ для наиболее устойчивых конфигураций почти вдвое превышает соответствующую сумму энергий связи в линейном димере $(\text{H}_2\text{O})_2$.

Чем больше молекул участвует в образовании комплекса с водородными связями, тем эффективнее происходит перераспределение электронного заряда по ряду последовательно связанных 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.

Итак, водородная связь — это особый вид межмолекулярного электронного донорно-акцепторного взаимодействия, в котором участвуют практически все атомы взаимодействующих молекул, а не только те два, между которыми, собственно, и возникает водородная связь. Молекула-акцептор ХАН включает терминальную группу А—Н с высоко электроотрицательным атомом А, большой степенью ионности связи А—Н и достаточно большим положительным эффективным зарядом на водородном атоме. Молекула-донор ВУ содержит концевой атом В 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 ВУ к акцептору ХАН.

При возникновении водородной связи картина делокализации валентных электронов в химических связях в комплексе ХА—Н \cdots ВУ заметно отличается от присущей двум изолированным молекулам ХАН и ВУ. Перенос заряда ВУ \rightarrow ХАН и перераспределение валентной электронной плотности при образовании комплекса с водородной связью — главный фактор, с которым связаны повышенный дипольный момент комплекса ХА—Н \cdots ВУ, смещение частоты валентных колебаний группы А—Н и их высокая интенсивность, повышенная энергетическая устойчивость циклических полимеров с водородными связями и т. д.

Электронная структура водородной связи в пределах трехцентрового фрагмента А—Н \cdots В в терминах концепции гипервалентных орбитально-дефицитных связей описывается [100] следующим образом. Атом водорода имеет лишь одну валентную орбиталь

$1s(\chi_H)$, занятую единственным неспаренным электроном. На образование комплекса с водородной связью атом А поставляет также одну валентную σ -орбиталь (χ_A), занятую неспаренным электроном (ту самую, за счет которой реализована двухцентровая двухэлектронная связь А—Н в изолированной молекуле ХАН), а атом В — неподеленную электронную пару на валентной σ -орбитали (χ_B). Таким образом, описание электронной структуры водородной связи сводится к схеме уровней трехорбитального трехцентрового фрагмента А—Н \cdots В с четырьмя электронами:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &\sim \chi_A + \chi_H + \chi_B(2e^-) \text{ — связывающая МО,} \\ \varphi_2 &\sim \chi_A + \chi_H - \chi_B(2e^-) \text{ — несвязывающая МО,} \\ \varphi_3^* &\sim \chi_A - \chi_H + \chi_B(0e^-) \text{ — разрыхляющая МО.} \end{aligned} \quad (6.5)$$

Практически не связывающая 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 \cdots В, когда обычная ковалентная связь А—Н лишь слегка ослаблена, а связь Н \cdots В имеет небольшую энергию и характеризуется большим межъядерным расстоянием. Для очень сильных водородных связей, когда атомы А и В одинаковы ($A = B$) и атом Н занимает симметричное положение между ними, несвязывающая молекулярная орбиталь не содержит валентной орбитали атома Н:

$$\varphi_2 \sim \chi_A - \chi_B \quad (6.6)$$

и в этом смысле аналогична несвязывающей МО в трехцентровых линейных фрагментах типа $F_{(1)}\text{—Xe—}F_{(2)}$, 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 \cdots 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 в таком подходе к электронной структуре водородной связи становится вполне понятным ее возникновение; действительно, в трехцентровом трехорбитальном фрагменте (а именно таковым и является центральный фрагмент А—Н \cdots В комплекса ХА—Н \cdots ВУ с водородной связью) энергетически выгодно находиться четырем электронам.

Далее, заполнение четырьмя электронами связывающей φ_1 и несвязывающей φ_2 молекулярных орбиталей (разрыхляющая МО φ_3^* всегда остается вакантной) автоматически приводит к появлению отрицательных зарядов на атомах А и В. Это энергетически выгодно только для атомов с большой электроотрицательностью; последнее сразу же объясняет, почему водородная связь наиболее эффективно образуется только лишь между такими молекулами

ХАН и ВУ, которые включают в качестве А и В наиболее электроотрицательные атомы.

С позиций концепции гипервалентных связей находит объяснение линейность сильной водородной связи: линейность трехцентрового фрагмента $A-H\cdots B$ диктуется, как показано выше, его четырехэлектронным строением.

Из модели трехцентрового четырехэлектронного гипервалентного взаимодействия следует, что в фрагменте $A-H\cdots B$ упрочнение связи $H\cdots B$ должно сопровождаться сопутствующим ослаблением связи $A-H$. Действительно, это всегда наблюдается экспериментально по понижению частоты валентных колебаний группы $A-H$ в комплексе $XA-H\cdots BY$ с водородной связью по сравнению с изолированной молекулой ХАН.

Трехцентровый четырехэлектронный механизм образования водородной связи отвечает перераспределению заряда и накоплению электронной плотности на концевых (в трехатомном фрагменте $A-H\cdots B$) атомах и удалению ее с атома Н. Поэтому можно предвидеть «разкранирование» 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.

Квантово-химические расчеты показывают, что при образовании типичных водородных связей изменения в распределении электронной плотности в пределах трехцентрового фрагмента $A-H\cdots B$ имеют тот же порядок величины, что и в остальной части (X, Y) комплекса $XA-H\cdots BY$. Стабилизация системы $XA-H\cdots BY$ обусловлена увеличением энергии связывания не во фрагменте $A-H\cdots B$, а во всей системе в целом. Поэтому можно рассматривать водородную связь как мостиковую, где атом водорода соединяет две взаимодействующие части единой системы. Тогда удастся объяснить определенное сходство между комплексами с водородными связями и системами с литиевыми, 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*, может подойти к молекуле-*акцептору*, включающей 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 [116], 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 А—Н и Н—А связях фрагмента А—Н—А. 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 разной 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 [98, 99].

6.3. Молекулярные орбитали, изоэлектронные молекулы

Принцип изоэлектронности — одна 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* квантово-механической теории электронного строения молекулярных систем.

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 в энергиях валентных и остовных электронов, о чем свидетельствуют данные высокоэнергетических (рентгеновских эмиссионных и рентгенофотоэлектронных) спектров.

Роль каждой делокализованной МО в валентной оболочке видна из распределения всех МО по трем типам: *связывающие*, *несвязывающие* (неподеленные электронные пары, вакансии) и *разрыхляющие*. Важно подчеркнуть, что разрыхляющая орбиталь *разрыхляет* в большей степени, чем соответствующая ей связывающая орбиталь *связывает*. Дело в том, что значения энергий связывающей и антисвязывающей орбиталей [117]:

$$E_{\pm} = \frac{E_A \pm \beta}{1 \pm S}, \quad (6.7)$$

где E_+ — энергия связывающей МО ($< E_A$); E_- — энергия разрывающей МО ($> E_A$); E_A — энергия каждой из двух АО, при взаимодействии которых образуются обе МО; S — интеграл перекрытия взаимодействующих АО; β — резонансный интеграл, отражающий энергию взаимодействия двух АО. Энергетическое расщепление относительно атомных уровней E_A (его величина определяется величиной резонансного интеграла) несимметрично, 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 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 своей общей форме *принцип изоэлектронности* [117] гласит: изоэлектронные молекулы с одинаковой геометрией обладают сходными молекулярными орбиталями (рис. 6.4). Основу принципа изоэлектронности нетрудно уяснить при помощи так называемых *корреляционных диаграмм* [117, 118], отражающих 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 молекул с образованием другой предельной конфигурации — объединенного атома). Корреляционные диаграммы, показывающие изменение энергий молекулярных орбиталей с изменением межъядерных расстояний, исключительно важны и, согласно Ван-Флеку, «вполне достойны находиться рядом с Периодической системой элементов Д. И. Менделеева. Точно так же, как последняя позволяет понять строение атомов, эти диаграммы позволяют понять строение молекул».

При построении корреляционных диаграмм необходимо следовать строго определенным правилам. В случае гомоядерных двухатомных молекул учитывают, что четные («g») МО могут образовываться лишь из четных атомных s -, d -функций, нечетные («u») МО — из нечетных атомных p -, f -функций. *Четность* МО

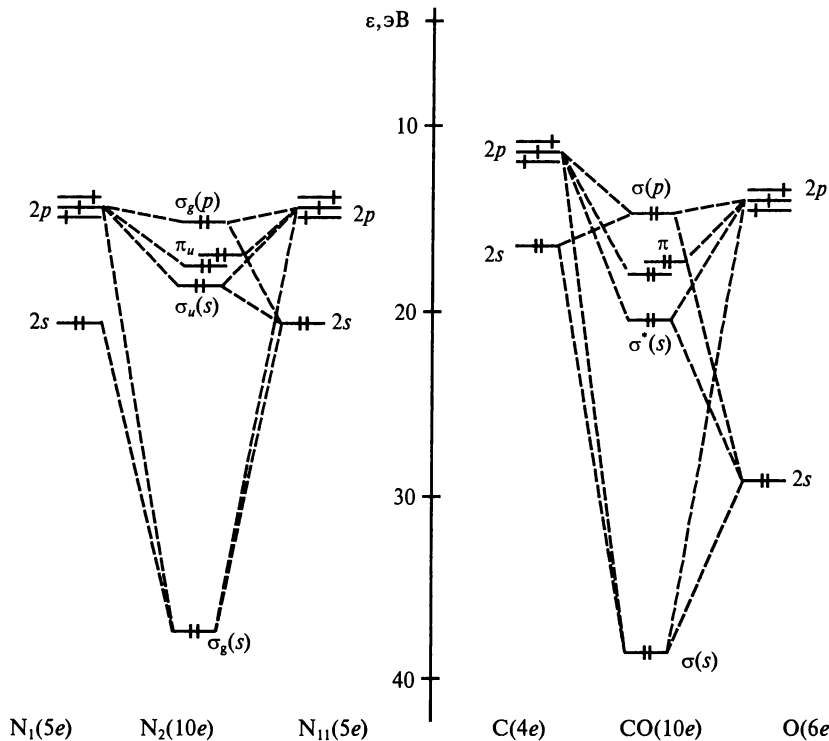


Рис. 6.4. Занятые молекулярные орбитали изоэлектронных молекул N_2 и CO

определяется сохранением («g») или изменением на противоположный («u») знака ее волновой функции при операции инверсии. Четность атомной функции определяется сохранением или изменением знака лишь ее угловой составляющей Y_{lm} при операции инверсии, так как радиальная составляющая r_{nl} при этом, естественно, не изменяется. В сферических координатах операции инверсии соответствуют преобразования:

$$\theta \rightarrow \pi - \theta \quad (0 \leq \theta \leq \pi), \quad (6.8a)$$

$$\phi \rightarrow \phi + \pi \quad (0 \leq \phi \leq 2\pi). \quad (6.8b)$$

Сферическая функция меняется при этом следующим образом:

$$Y_{\lambda m}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^\lambda Y_{\lambda m}(\theta, \phi), \quad (6.9)$$

т. е. четность атомной функции определяется просто положительным или отрицательным значением сомножителя $(-1)^\lambda$, где λ — 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

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 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 понижает прочность химической связи.

Главное — надлежит соблюдать *правило непересечения Неймана—Вигнера* [117, 119], 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 получить как еще один важный результат *вариационного метода Рунца*. Составим линейную комбинацию двух функций φ_1 и φ_2 , энергетические значения которых суть зависящие от межъядерного расстояния R величины E_1 и E_2 — энергии, соответствующие отдельным слагаемым, из которых строится волновая функция молекулы). Для такой линейной комбинации

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \quad (6.10)$$

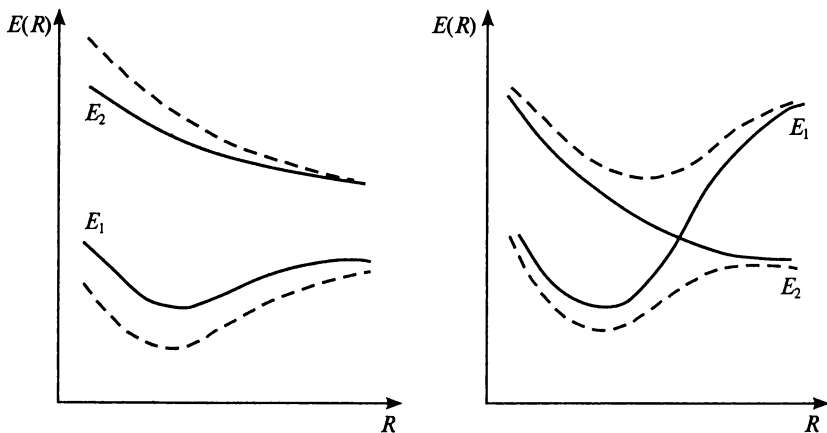


Рис. 6.5 Правило непересечения для двух случаев. Сплошными кривыми изображены уровни энергии E_1 и E_2 , отвечающие отдельным функциям u_1 и u_2 ; штриховыми — уровни, возникающие в результате линейной комбинации u_1 и u_2

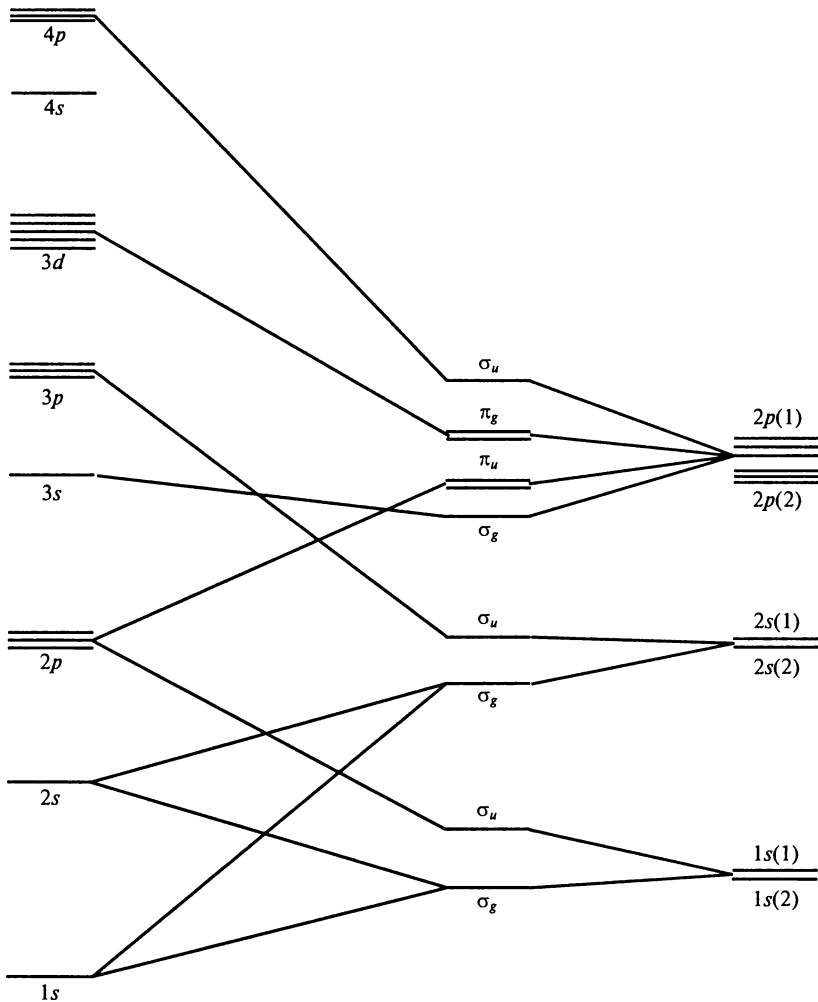


Рис. 6.6. Корреляционная диаграмма для двухъядерной молекулы с одинаковыми ядрами. Слева — объединенный атом (например, Si), справа — разделенные атомы (например, N)

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 одна от другой (рис. 6.5). Даже когда кривые $E_1(R)$ и $E_2(R)$ пересекаются, энергетические кривые $E(R)$ для двухчленной функции никогда не пересекутся.

Правило непересечения относится только к уровням, соответствующим отдельным слагаемым в полной волновой функции вида $\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$, форма которой требует выполнения условий, связанных с симметрией функций ϕ_1 и ϕ_2 : это правило можно применять только к состояниям одинаковой симметрии. Энергетические кривые состояний, соответствующих разной симметрии, 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. 6.6.

Хотя корреляционные диаграммы для гомо- и гетероядерных молекул несколько разнятся, 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 ко второму ядру азота. Если это проделать достаточно постепенно, то можно ожидать, что орбитали молекулы N_2 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 атома ($N_2 \rightarrow CO$) орбитали обеих молекул должны коррелировать. 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*, указывающего на близость свойств молекул со сходными ядерными конфигурациями и с одинаковым числом электронов. 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 — числа 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 состоит именно в приближенном постоянстве энергий диссоциации для изоэлектронных молекул [120].

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. 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 моноок-

Энергии диссоциации E , межъядерные расстояния R и силовые постоянные k для двухатомных гомо- и гетероядерных молекул элементов 2-го периода

Молекула	E , кДж/моль	R , пм	k , Н/см	Молекула	E , кДж/моль	R , пм	k , Н/см	Молекула	E , кДж/моль	R , пм	k , Н/см
Li ₂	105	268	0,25	LiO	347	180	—	LiF	577	156	—
Be ₂	—	—	—	BeO	443	133	—	BeF	669	136	—
B ₂	276	159	3,5	BO	769	121	—	BF	757	126	—
C ₂	691	124	9,3	CO	1070	113	18,6	CF	481	127	—
N ₂	953	110	22,4	NO	627	115	15,5	NF	301	132	6,0
O ₂	493	144	4,5	FO	184	140	5,4	FF	155	144	4,5
F ₂	155	144	4,5	FO	184	140	5,4	FF	155	144	4,5
Ne ₂	—	—	—	NeO	—	—	—	NeF	—	—	—

сидов АО—молекула СО и, наконец, в ряду монофторидов АF—молекула ВF (табл. 6.1). Объясняется это тем, что в случае гетероядерных двухатомных молекул (типа АО, АF и т.д.) молекулярно-орбитальная структура такая же, как и для гомоядерных молекул А₂. Здесь сохраняется общее соответствие связывающих и антисвязывающих МО, даже инверсия $\sigma(p)$ и π -МО также имеет место и происходит по тем же причинам. Поэтому в рядах А₂, АО и АF по мере увеличения порядкового номера элемента А и сопутствующего увеличения числа валентных электронов в его атомах происходит последовательное заполнение электронами сначала связывающих молекулярных орбиталей, а затем разрыхляющих, и в соответствии с этим меняется разность между числом связывающих и числом разрыхляющих электронов в молекулах А₂, АО и АF. Эта последняя разность достигает предельного значения ($6e^-$) в ряду молекул N₂, СО и ВF с тройными ($\sigma + 2\pi$) связями. Это, в свою очередь, объясняет, почему молекулы N₂, СО и ВF отличаются исключительной прочностью; их энергии диссоциации составляют 953, 1070 и 757 кДж/моль соответственно. В молекуле ВF энергия двухцентровой связи (757 кДж/моль) почти вдвое превышает среднюю энергию двухцентровой связи В—F в молекуле ВF₃, что надежно свидетельствует о ее высокой (тройной) кратности за счет одного ковалентного (1:1) и двух донорно-акцепторных (0:2) электронных взаимодействий.

Сходство в свойствах изоэлектронных молекул охватывает не только нейтральные, но и заряженные частицы. Так, к вышеприведенному ряду изоэлектронных молекул N₂, СО и ВF в полной мере должны быть причислены молекулярные ионы: цианид-анион CN⁻

и нитрозильный катион NO^+ . И нитрозильный катион $[\text{N}\equiv\text{O}]^+$, и цианид-анион $[\text{C}\equiv\text{N}]^-$ также включают тройные связи и отличаются высокой прочностью; об этом говорят не только их энергии диссоциации (1045 и 961 кДж/моль соответственно), но и особая устойчивость многочисленных нитрозильных и цианидных комплексов в разных процессах (за исключением, естественно, реакций внутрисферного замещения). С учетом принципа изоэлектронности ясно, что наличие у молекулярного иона электростатического заряда, придающего этому иону особые свойства (скажем, облегчающие комплексообразование), не является фактором, разграничивающим свойства нейтральных и заряженных частиц. Показателен в этом отношении пример большего сходства 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. Последнее зависит от разных ядерных зарядов атомов, межъядерных расстояний и т. д. По-видимому, одним из главных факторов в этом отношении является степень ионности связи. Так, 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: исчезает 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 большим эффективным зарядом, появляется дипольный момент двухцентральной связи (и двухатомной молекулы в целом), что сразу же изменяет реакционную способность молекулы не только в процессах присоединения (легкость образования разнообразных карбонил переходных металлов и трудности образования комплексов с молекулярным азотом), но и в процессах, связанных с исчезновением (разрушением) исходной молекулярной структуры, например, в окислительно-восстановительных реакциях.

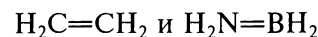
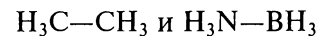
Асимметрия в распределении валентной электронной плотности существенно облегчает образование переходного комплекса, значительно снижает энергию активации и тем способствует протеканию реакции. Пример — повышенная реакционная способность монооксида углерода по сравнению с молекулярным азотом, несмотря на то, что энергия связи в молекуле CO (1070 кДж/моль) превышает энергию связи в молекуле N_2 (953 кДж/моль).

Принцип изоэлектронности часто позволяет глубже понять природу химического соединения на основе сопоставления его строения и свойств со строением и свойствами изоэлектронного

ему партнера, даже если они относятся к разным классам веществ. Так, природу кристаллического боразона — нитрида бора BN можно интерпретировать как подобную природе твердого углерода. Аналогия в их пространственной структуре проявляется в одинаковости их элементарных ячеек. 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 два моля углерода), и его инертность по отношению ко многим весьма агрессивным реагентам. Различия в структуре и свойствах боразона и углерода вызваны разным характером химических связей: если между атомами углерода связи ковалентные (1:1) гомоядерные, то в структуре боразона связи между атомами бора и азота образуются не только по ковалентному (1:1) за счет валентных неспаренных электронов атомов В и N, но и по донорно-акцепторному (0:2) механизму за счет вакантной орбитали атома В и электронной пары атома N, и к тому же, будучи связями гетероядерными, имеют отличную от нуля степень ионности. Много общего обнаруживают также изоэлектронные двухатомные молекулы BN и C_2 с двойными связями, обладающие диамагнитным поведением и большими энергиями диссоциации.

Принцип изоэлектронности делает понятным сходство в строении и химическом поведении бензола C_6H_6 и «неорганического бензола» — боразола $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$. Оба кольца представляют плоские правильные шестиугольники. В боразоле в результате донорно-акцепторного взаимодействия π -электронных пар атомов азота с вакантными π -орбиталями атомов бора атомы N и В становятся формальными аналогами атомов С 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 в том, что в боразоле связи N—N и В—N имеют разную полярность (отрицательный эффективный заряд на атомах N и положительный — на атомах В), тогда как в бензоле свойства связей С—Н, естественно, одинаковы.

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



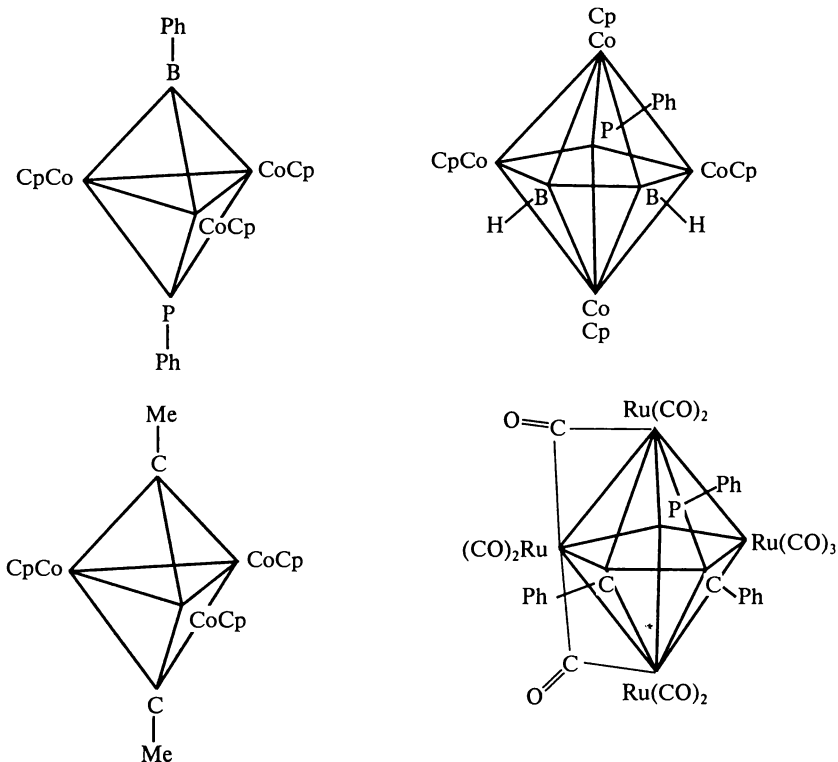


Рис. 6.7. Структуры изоэлектронных $(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-BPh})(\mu_3\text{-PPh})$ и $(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-CMe})_2$, псевдоизоэлектронных $(\text{CpCo})_3(\text{PPh})(\text{BH})_2$ и $[\text{Ru}_4(\text{CO})_9](\text{PPh})(\text{CPh})_2(\text{CO})_2$

В настоящее время изоэлектронные аналогии распространяют значительно шире, включая так называемые псевдоизоэлектронные двойники. Например, клзোকобальтоборану $(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-BPh})(\mu_3\text{-PPh})$ соответствует чисто изоэлектронный аналог $(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-CMe})_2$, тогда как клзোকобальтоборану $(\text{CpCo})_3(\text{PPh})(\text{BH})_2$ соответствует псевдоизоэлектронный двойник $[\text{Ru}_4(\text{CO})_9](\text{PPh})(\text{CPh})_2(\text{CO})_2$ (рис. 6.7).

6.4. Валентное приближение в теории МО

Концепция, отражающая весьма высокую роль остовных орбиталей атомов в химических связях [98, 121], 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. В простой МО ЛКАО теории электронного строения молекул и комплексов главная роль отводится валентным электронам (орбиталям) взаимодействующих атомов, важнейшим эффектом считается образование делокализованных МО при взаимодействии валентных АО в соответствии с точечной группой симметрии молекулы, а образованию и заселению электронами связывающих МО приписывается роль главного фактора в понижении полной энергии молекулы по сравнению с суммой полных энергий соответствующих свободных атомов. При этом первостепенное значение придается 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, ключевой момент теории МО ЛКАО состоит в признании за делокализацией валентной электронной плотности на канонических МО роли исключительного фактора, определяющего главные свойства молекулы, начиная с ее стабильности и первопричины образования. Но есть веские основания подвергнуть сомнению такие представления. Эти основания восходят к теореме вириала и к результатам экспериментального и теоретического исследования электронного строения комплексов.

Сформулированная впервые Р. Клаузиусом *теорема вириала* (ТВ) есть следствие второго закона Ньютона и представляет фундаментальное и весьма общее соотношение, которое может быть отнесено к законам сохранения моментов и энергии. Область применимости ТВ включает все сферы физики; ТВ «находит бесчисленные применения в физических проблемах, простирающихся от атомов и молекул до галактик» [122].

Поскольку электростатические взаимодействия включают обратноквадратичные силы, ТВ утверждает, что средняя кинетическая энергия системы равна ее вириалу:

$$2\bar{T} = -\bar{V} \quad (6.11)$$

при условии нулевого давления на граничной поверхности системы. Это соотношение 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 замкнутой системы постоянна 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 $E(R)$ дана, легко найти зависимости средних кинетической и потенциальной энергий от R :

$$\bar{T}_e = -E - R \frac{dE}{dR}, \quad \bar{V} = 2E + R \frac{dE}{dR}. \quad (6.12)$$

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_{∞}

$$\left(\bar{T}_e\right)_{\infty} = -E_{\infty}, \quad \bar{V}_{\infty} = 2E_{\infty}. \quad (6.13)$$

При равновесном межъядерном расстоянии R_e величина $\frac{dE}{dR} = 0$ (минимум E), так что из (6.12) следует

$$\left(\bar{T}_e\right)_{R_e} = -E_{R_e}, \quad \bar{V}_{R_e} = 2E_{R_e}. \quad (6.14)$$

Наконец, из (6.13) и (6.14) получаем неравенства:

$$\begin{aligned} \left(\bar{T}_e\right)_{R_e} - \left(\bar{T}_e\right)_{\infty} &= -(E_{R_e} - E_{\infty}) > 0, \\ \bar{V}_{R_e} - \bar{V}_{\infty} &= 2(E_{R_e} - E_{\infty}) < 0. \end{aligned} \quad (6.15)$$

Выполнение этих неравенств 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 и уменьшением потенциальной энергии. Именно на этом аспекте ТВ остановимся при обсуждении феномена химической связи.

По данным валентных рентгенофотоэлектронных спектров [123, 124] в электронной структуре большинства комплексов многие

занятые электронами МО существенно дестабилизированы по сравнению с соответствующими валентными орбиталями свободных атомов (рис. 6.8), причем чем сложнее комплекс, чем больше он содержит центров и электронов, тем сильнее выражена дестаби-

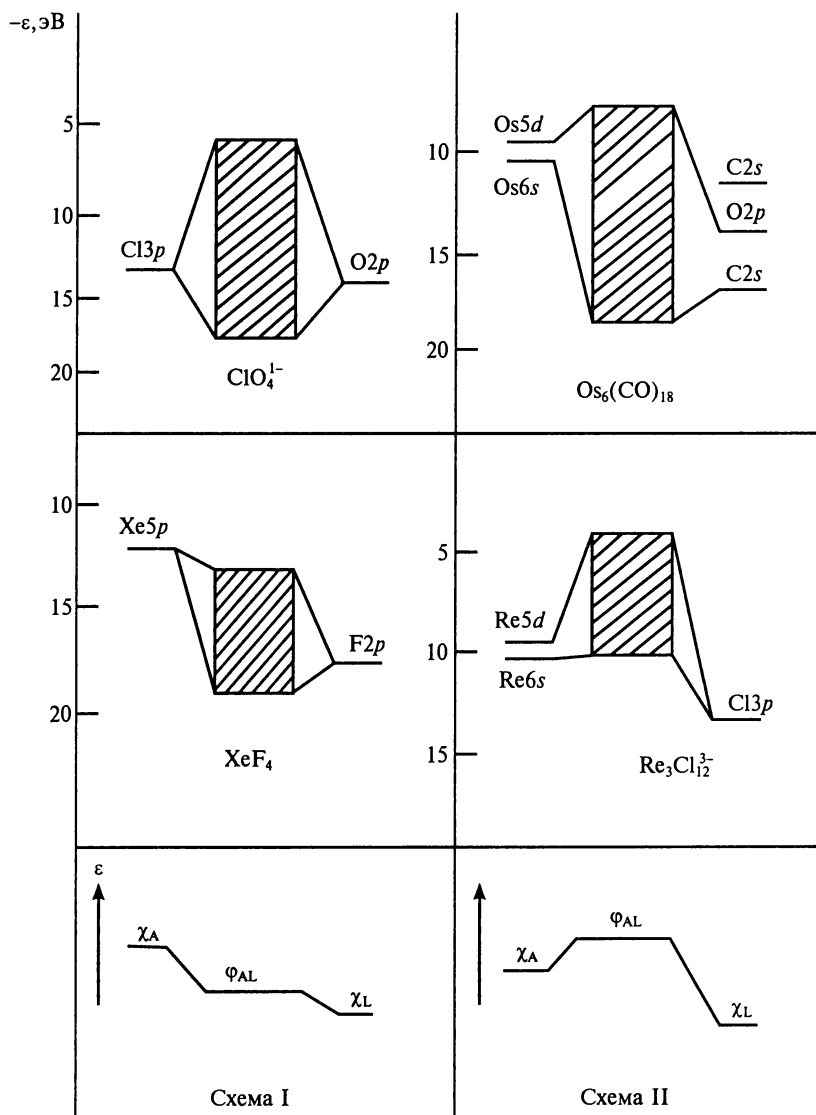
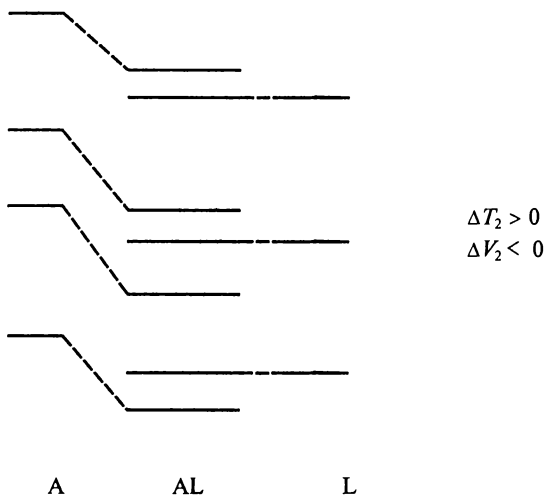
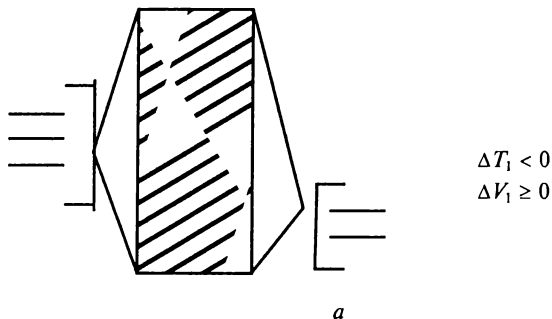


Рис. 6.8. Энергии занятых молекулярных орбиталей в комплексах в сравнении с энергиями соответствующих валентных орбиталей свободных атомов. Вакантные разрыхляющие МО не указаны, так как они всегда характеризуются большей, чем АО, энергией

лизация. 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 энергия *сразу всех* занятых МО не оказывается 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 энергетики химических связей простой МО ЛКАО теорией за счет лишь таких МО противоречит теореме вириала [123, 124], поскольку образование занятых электронами делокализованных МО сопровождается уменьшением кинетической энергии ($\Delta T_1 < 0$) и возрастанием или малым изменением потенциальной энергии ($\Delta V_1 \geq 0$).

Однако, в рентгенофотоэлектронных спектрах внутренних уровней всегда наблюдаются сильное понижение энергии, стабилизация всех остовных (квазиатомных) уровней центральных атомов при одновременно малых, как правило, изменениях энергий остовных уровней лигандов (рис. 6.9). 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 не только дестабилизацию. По-видимому, возможна и стабилизация некоторых квазиатомных уровней лигандов, особенно при небольших разности электроотрицательностей центрального атома и лигандов, а также различий гомоатомных молекул. 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 — стабилизация остовных электронов лигандов в результате делокализации их валентных электронов по молекулярным

ϵ 

$$\Delta T = (\Delta T_1 + \Delta T_2) > 0,$$

$$\Delta V = (\Delta V_1 + \Delta V_2) < 0,$$

$$\Delta E = (\Delta T + \Delta V) < 0$$

b

Рис. 6.9. Изменения энергии валентных (*a*) и остовных (*б*) атомных орбиталей при образовании химических связей

орбиталям комплекса; для остовных электронов центральных атомов оба эти эффекта действуют в одном (экзо) направлении.

Таким образом, в многоатомных многоэлектронных комплексах экзоэффекты образования химических связей обусловлены стабилизацией остовных уровней. В некоторых молекулах эти экзоэффекты 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 сильно связывающей МО, которая из-за отсутствия остовных АО и несмотря на делокализованный характер претерпевает [125, 126] сжатие (по сравнению с исходными атомными $1sH$ -орбиталями), чем обеспечивается выполнение теоремы вириала.

Другая ситуация, где экзоэффект связей частично обусловлен образованием сильно связывающих МО наряду со стабилизацией остовных АО, представляется промежуточной между предельным вариантом H_2 и большинством многоцентровых многоэлектронных комплексов. Она характерна для малых (с малыми невалентными электронными атомными остовами) молекул, например LiH , NH_3 , CH_4 , CO и др. 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 весь экзоэффект связей, все понижение полной энергии при образовании молекулы из свободных атомов. Эта стабилизация МО происходит наряду с рассмотренными выше эффектами стабилизации остовных электронных уровней и сопровождается сжатием МО.

Представления о различиях во взаимном экранировании позволяют говорить о молекулах трех типов, 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, тогда как все заселенные электронами валентные МО дестабилизированы или по крайней мере не вносят значительного вклада в экзоэффекты 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 основных уровней центральных атомов, а иногда и лигандов. По внутреннему экранированию такие сдвиговые эффекты несовместимы со сжатием делокализованных МО.

В молекулах с малыми остовами квазиатомных орбиталей стабилизация занятых валентных делокализованных МО во многом определяется симметрией МО в сравнении с симметрией основных АО (в частности, благоприятна стабилизация валентных π -МО на фоне одних лишь σ -АО остовов), а также с энергетическими соотношениями орбиталей. В упрощенном подходе можно полагать, что в отсутствие основных орбиталей той же симметрии, что и симметрия делокализованных МО, эти занятые МО сжаты и стабилизированы, являются действительно связывающими по своим энергиям и вносят существенный вклад в экзoeffект химических связей. Когда же в электронной структуре молекулы есть основные орбитали с той же симметрией, что и делокализованных МО, такие МО в соответствии с правилом непересечения [119] 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.

6.5. Стабилизация внутренних уровней атомов в молекуле

Результаты *ab initio* ССП МО ЛКАО расчетов [127] электронной структуры некоторых малых молекул (CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , C_2H_2 , V_2H_6 , VF , CO , N_2) как в базисе неварьируемых атомных орбиталей, так и с использованием (на основе идеи Лёвдина) масштабных факторов для всех базисных волновых функций, указывают на сжатие одних и расширение других АО при образовании МО в ходе образования химической связи. При этом существенным фактором являются эффекты взаимного экранирования электронов на разных орбиталях (как на основных уровнях, так и валентных МО). Эти эффекты различны для разных молекул, что, естественно, ведет к различиям в их свойствах. Существенно, что вклады и *делокализации*, и *сжатия* электронной плотности в полную энергию молекулы CH_4 (в суммарную энергию ее связей) отрицательны, тогда как вклад делокализации орбиталей молекулы N_2 поло-

жителен, 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 одна с другой, так и с $2p_\sigma$ -орбиталями другого атома N. Тройная связь $N\equiv N$ 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, тогда 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 $N\equiv N$ 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 практическом отсутствии (скомпенсированности) вклада электронов $2\sigma_g^+$ -МО и $2\sigma_u^-$ -МО, образующихся главным образом при взаимодействии $2s$ -АО. Именно валентный характер $N2s$ -АО обеспечивает эффективное взаимодействие между ними и с $N2p_\sigma$ -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 Σ_g^+ или Σ_u^- точечной группы симметрии $D_{\infty h}$) энергия $2\sigma_g^+$ -МО резко понижена, а энергия

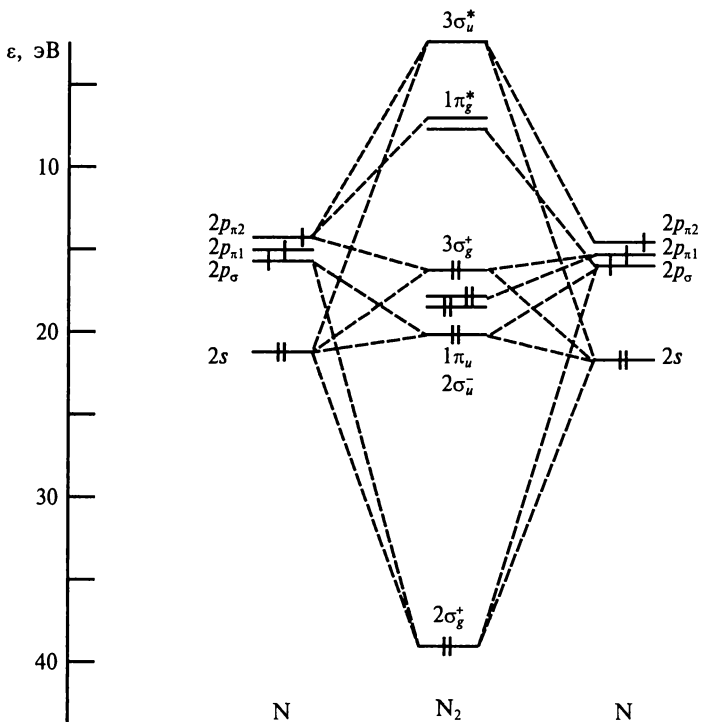


Рис. 6.10. Электронная структура молекулы N_2

$3\sigma_g^+$ -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. 6.10).

Все это полностью соответствует известному в квантовой механике *правилу непересечения Неймана — Вигнера* [117, 119]: 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 основных $1s^2$ -уровней, то сейчас невозможно сделать на этот счет точные количественные выводы из-за отсутствия надежных экспериментальных данных об энергиях $1s^2$ -уровней в свободных атомах N и в молекуле N_2 . Но иллюстрирующие релаксацию $1s^2$ -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 $N_2(1\Sigma_g^+)$ один $2p$ -электрон каждого атома N делокализуется на МО $3\sigma_g^2$, в результате чего его экранирующее воздействие на $1s^2$ -электроны ослабевает. Предположим, что это ослабление составляет всего лишь 10%. Тогда в молекуле N_2 $1s^2$ -электроны находятся в кулоновском поле с $z_{эф} = +6,11$ и имеют энергию $E(1s^2) = -1015,8$ эВ. Таким образом, лишь за счет этого фактора понижение полной энергии при образовании молекулы N_2 достигает 6,6 эВ — больше половины 9,8 эВ — энергии связи N—N в N_2 .

Разумеется, теорема вириала строго применима лишь к полной энергии молекулы, а не к энергиям ее орбиталей или к энергиям совокупностей МО. Вышеприведенные 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 [118]. Отметим, что это приближение — более тонкое, чем используемое в простых полуэмпирических подходах теории МО приближение равенства суммарной энергии заселенных МО полной энергии молекулы.

Важный теоретический аспект — 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 районе связи по сравнению с суммарной электронной плотностью при простом наложении зарядовых плотностей валентных орбиталей двух соответственных невзаимодействующих атомов, сближенных на характеристичное для молекулы равновесное межъядерное расстоя-

ние, т. е. по сравнению с электронной плотностью так называемой «промолекулы». Накопление электронной плотности на связях определено происходит лишь в некоторых малых молекулах (безусловно, в H_2) или в малых фрагментах больших молекул при непреременном 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 большими атомными остовами распределение электронной плотности иное. Сжатия валентных МО не происходит; 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 является функция деформационной электронной плотности ДЭП [128]:

$$\delta\rho(r) = \rho_{\text{эксп}}(r) - \sum_n \rho_n(r), \quad (6.16)$$

представляющая разность между полной экспериментальной электронной плотностью реальной молекулы и суммарной для совокупности сферически симметричных атомов, расположенных так же, как и в реальной системе (электронная плотность «промолекулы»).

Результаты прецизионного измерения [98] и теоретического расчета деформационной электронной плотности для многоцентровых многоэлектронных молекул (комплексов) выявили лишь 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 [128, 129] даже в отсутствие мостиковых лигандов. Хотя 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, как в молекуле H_2 , не является общим явлением для ковалентных связей [130]. К примеру, результаты неэмпирических расчетов [131] показывают, что при сближении двух атомов He на расстоянии $R = 1,50 \text{ \AA}$ (намного меньше, чем $2,74 \text{ \AA}$ для ван-дер-ваальсового взаимодействия) в межъядерной области «молекулы He_2 » появляется значительная доля электронного заряда, что отнюдь не означает образования связи между атомами He.

Общепринятой представлением, что обусловленное перекрыванием валентных АО накопление заряда в межъядерной области всегда приводит к образованию связи (или что существует однозначная взаимосвязь между этими двумя эффектами), не оправданы. Известно [132], что эксимер Xe_2 (${}^1\Sigma_g^+$, $E_{\text{дисс}} \approx 0,03$ эВ) резко упрочняется при электронном возбуждении в Xe_2^* (${}^1\Sigma_g^+$, $E_{\text{дисс}} \approx 3$ эВ). На потенциальной кривой $\text{Xe}({}^1S_0) + \text{Xe}({}^1S_0) \rightarrow \text{Xe}_2({}^1\Sigma_g^+)$ нет минимума, тогда как для $\text{Xe}({}^1S_0) + \text{Xe}^*({}^3P_0) \rightarrow \text{Xe}_2^*({}^1\Sigma_u^+)$ 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. Нельзя не вспомнить эмоциональное откровение 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 изменения ее одноэлектронной энергии, полной кинетической энергии молекулы, полной потенциальной энергии молекулы оказываются, как правило, значительными (величинами первого порядка малости, умноженными на большие значения энергии остовной орбитали). Однако вклад в энергию связей, в составную часть полной энергии молекулы, может оказаться величиной второго порядка малости (вследствие 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 — образование делокализованных МО в электронной структуре молекулы не только при взаимодействии незаполненных валентных, но и полностью занятых электронами

внутренних АО. Согласно [133, 134], любой рентгенофотоэлектронный спектр можно условно разделить на три области:

1. Область с энергиями 0—15 эВ со слабо разрешенной структурой, отвечающую электронам ВМО — внешних МО; 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 обычно с хорошо разрешенной структурой, обусловленной электронами ВВМО — внутренних валентных МО; эти ВВМО в большой степени состоят из заполненных АО, имеющих то же главное квантовое число n , что и для 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 одна с другой, и образующиеся при этом полностью занятые ВВМО так же, как и валентные ВМО, расщеплены по энергии на разрыхляющие и связывающие (иногда сильно связывающие) состояния; в некоторых случаях образуются преимущественно связывающие ВВМО и поэтому электроны ВВМО в своей 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, где принимается неизменность волновых функций остовных электронов при вступлении атомов в химические связи. Здесь задача сведена к решению волнового уравнения для 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.

6.6. 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 [135].

Представление о ППЭ возникает при решении волновых 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 — определяет электронную волновую функцию Ψ_e для заданной ядерной конфигурации, другое при этом определяет ядерную волновую функцию для каждого электронного состояния, так что полная волновая функция всей молекулярной системы определяется произведением электронной и ядерной волновых функций.

Электронные состояния молекул определяются решением электронного уравнения Шредингера [135, 136]:

$$\widehat{H}_e \Psi_e \equiv \left[\widehat{T}_e + V_{ne} + V_{ee} \right] \Psi_e = E^{el} \Psi_e, \quad (6.17)$$

а также

$$\widehat{H}^{(e)} \Psi_e \equiv \left[\widehat{H}_e + V_{nn} \right] \Psi_e = E^{(e)} \Psi_e, \quad (6.18)$$

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 и, одновременно, соответствующие функции Ψ_e .

Равновесные конфигурации электронных состояний имеют возрастающие энергии:

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

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

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

$$E^{(e)} = E^{el} + V_{nn} = E^{(e)}(R_1, \dots, R_n). \quad (6.19)$$

Это геометрически отвечает потенциальной поверхности (в случае двухатомной молекулы — потенциальной кривой). *Потенциальной поверхностью* или *поверхностью потенциальной энергии* называется функция $E^{(e)}(R)$, представленная графически как функ-

ция переменных R , определяющих конфигурацию ядер. Находя $E^{(e)} = E^{el} + V_{nn}$ для фиксированных положений ядер, можно построить поверхность потенциальной (электронной) энергии и по выявленному на ней минимуму (если он имеется) определить расположение ядер, соответствующее равновесной конфигурации. Если такая поверхность имеет хотя бы один минимум, лежащий ниже всех диссоциативных пределов, то в состоянии, отвечающем соответствующим энергии $E_e = E^{(e)}(R_{1e}, \dots, R_{ne})$ и ядерной конфигурации, молекула существует как устойчивая система. В этом устойчивом состоянии образуется химическая связь, признаком чего является понижение (при сближении атомов) энергии $E^{(e)}$ до минимальной (E_e). В отсутствие минимума на потенциальной поверхности химическая связь не возникает, и молекула в данном состоянии не существует.

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

Определяя поле, в котором движутся ядра, ППЭ определяет тем самым распределение плотности вероятности нахождения ядер и относительные энергетические уровни молекулярной системы. Минимумы ППЭ соответствуют равновесным геометрическим ядерным конфигурациям. При этом стабильность разных молекулярных форм определяется соотношением энергий соответствующих им минимумов и характеристиками потенциальной поверхности вблизи каждого из них. Поэтому для решения структурных и кинетических задач необходима общая топография потенциальной поверхности и ее особенности в разных областях пространства ядерных переменных.

Адиабатическое приближение и потенциальные поверхности представляют весьма работоспособную квантово-химическую конструкцию. Ниже кратко проиллюстрированы возможности ППЭ в определении главных характеристик молекулы: строение в равновесных конфигурациях, энергетический спектр, термодинамические функции соответствующего вещества как ансамбля этих молекул, электронно-возбужденные состояния (при наличии дополнительных данных о дипольных моментах переходов). И так как 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 др. 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.

При общем анализе ППЭ используют сечения (одно- и двумерные) и «картографические представления», когда на плоскости с координатами R_1, R_2 изображают линии одинаковых значений 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 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 энергетическими затратами имеется *седловая точка* перевала. Отвечающее седловой точке положение ядер принадлежит молекулярной системе, представляющей переходное состояние химической реакции $AB + C \rightarrow A + BC$. Сечение ППЭ в координатах $\{R_{AB}, R_{BC}\}$ представляет профиль химической реакции, указывающий высоту потенциального барьера при прямой и обратной реакциях; 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 [17, 137].

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

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

Важной характеристикой ППЭ является их симметрия. Для молекулы с идентичными ядрами потенциальная поверхность имеет ряд особенностей. ППЭ 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 ППЭ 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) ППЭ, относительно которых она инвариантна. Если равновесная конфигурация молекулы не обладает максимально допустимой симметрией, то на ППЭ обязательно имеются несколько эквивалентных, равных по энергии, минимумов, переходящих один в другой при тех или иных операциях группы симметрии ППЭ, которые не входят в набор операций симметрии равновесной конфигурации молекулы. Пример: равновесная конфигурация молекулы NH_3 в основном состоянии — «зонтик» с точечной группой симметрии C_{3v} , а не более симметричный плоский треугольник D_{3h} . Поэтому на ППЭ аммиака есть и второй минимум, отвечающий конфигурации «вывернутого зонтика», отделенный от первого потенциальным барьером.

Еще одной и часто встречающейся особенностью ППЭ 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 [135], поэтому пересечение ППЭ иногда маловероятно. Для двухатомных молекул, когда вместо потенциальных поверхностей появляются потенциальные кривые, малая вероятность их пересечения выражается в так называемом *правиле непересечения*.

В явлении пересечения ППЭ важную роль играет симметрия. При достаточно высокой симметрии молекулы некоторые точки на ее ППЭ соответствуют вырожденным электронным состояниям молекулы. 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 обусловленного симметрией вырождения электронных состояний. 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, называемое *эффектом Яна—Теллера*, всегда связано с наличием у молекулы двух электронных состояний, потенциальные поверхности которых пересекаются (вырождаются) в точке, соответствующей высокосимметричной ядерной конфигурации.

Для описания молекулы при сближении ППЭ существенно, что при вырождении (или при почти вырождении — *квазивырождении*) 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, где ППЭ двух ее электронных состояний сильно сближаются, адиабатическое приближение перестает быть приемлемым.

ППЭ проясняет очень интересное явление — природу так называемых *нежестких молекул*. В отличие от обычной («жесткой») молекулы, нежесткая молекула имеет на своей ППЭ несколько (равных 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/моль. Такие изменения конфигурации происходят при инверсии, конформационных превращениях, политопных перегруппировках, внутреннем вращении, таутомерии и др. Стереохимическая нежесткость характерна для многих молекул — неорганических, органических, металлоорганических, простых и комплексных. В нежестких молекулах ядерные смещения значительны 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 конфигурации к линейной и обратно за счет деформации валентного угла $C-C-C$. Тригонально-пирамидальные молекулы Al_3 (C_{3v}) (NH_3) претерпевают инверсию, при которой одна конфигурация молекулы за счет деформации углов переходит в другую (зеркальную) конфигурацию через плоскую форму. Барьер инверсии зависит от индивидуальной природы A 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

ся, но не единственным ее вариантом является *псевдобрращение Берри*, при котором один из трех эквивалентных лигандов сохраняет свое положение, два других за счет деформации валентных углов становятся аксиальными, а оба аксиальных лиганда одновременно становятся экваториальными. Указанная внутримолекулярная реорганизация тригонально-бипирамидальной молекулы 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).

Концепция ППЭ незаменима при изучении химических реакций, т. е. динамических проблем химии. Строгий подход включает [135] решение электронного уравнения Шредингера и определение на этой основе ППЭ для изучаемых состояний молекулярной системы. 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:

$$\{\widehat{T}_n + E_{ei}(R)\}\chi_{i\alpha}(R) = E_{i\alpha}\chi_{i\alpha}(R), \quad (6.20)$$

где \widehat{T}_n — оператор кинетической энергии ядер; R — совокупность ядерных переменных; $\chi_{i\alpha}(R)$ — ядерная волновая функция для каждого i -го электронного состояния; E_{ei} — собственные значения оператора Гамильтона для электронного уравнения; $E_{i\alpha}$ — собственное значение оператора Гамильтона для ядерного уравнения.

Кинетика химических реакций изучает заведомо нестационарные, т. е. зависящие от времени процессы, но ППЭ от времени не зависят, поэтому решение временных квантово-химических задач можно свести к решению стационарных задач на основе ядерного волнового уравнения (6.20), поскольку через его решения можно выразить изменения любой волновой функции в системе. При этом можно найти 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 ППЭ, в частности, попадают ли ядра в ту область ППЭ, 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 (вычислительных) сложностей использования квантово-механической теории химических реакций вмес-

то подробного анализа ППЭ при решении кинетических задач часто ограничиваются изучением ее небольших участков. К примеру, определяют переходные состояния и их положения по энергии относительно реагентов соотносят с энергией активации. Иногда изучают фрагменты ППЭ по одно- и двумерным сечениям, квантово-механически определяют вероятность преодоления потенциального барьера [135] и т. д.

Механизм химической реакции связан с симметрией ППЭ. Путь химической реакции обычно пролегает вдоль минимального градиента энергии и соответствует, как правило, конфигурации ядер с сохраняющейся симметрией. Точке перевала соответствует 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, соответствующим энергетическому максимуму. При этом точка на ППЭ, представляющая конфигурацию ядер молекулярной системы в ходе элементарного акта химической реакции, никогда не движется абсолютно точно вдоль пути реакции. Но усреднение множества элементарных актов по всем возможным траекториям дает эффективную траекторию, напоминающую путь реакции. Правда, химическая реакция с участием многоатомной системы обычно существенно затрагивает лишь ее локальную часть — *реакционный центр*. Качественный анализ симметрии для реакционного центра и пути реакции привел к *правилу сохранения орбитальной симметрии* в химических реакциях [138, 139].

Глава 7

ОРБИТАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

7.1. 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» [140]. Наиболее общее определение валентности 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 представления молекулы из понятия атома и связи произвольна по сути, но удовлетворяет физической интуиции [125, 126]. Валентность — фундаментальная и универсальная характеристика связанных в молекулу атомов — должна быть строго, полно и точно охарактеризована с физико-математической точки зрения, без какого бы то ни было эмпирического формализма.

Атом в молекуле описывают, считая его измененным, находящимся в модифицированном состоянии. Предполагается, что при образовании молекулы атом модифицируется так, чтобы были достигнуты параметры его электронной структуры, нужные для реализации соответствующей валентности. Валентность атома не является инвариантом, но изменяется в определенных пределах при изменении его окружения в молекулярной системе. Валентность может быть переменной, но обязательно неотрицательной величиной. Не существует определенных соотношений между валентностью атома в молекуле или комплексе и его степенью окисления, координационным числом, эффективным зарядом, определяемым из рентгенофотоэлектронных данных по энергиям орбитальных уровней [111].

В теории локализованных связей валентность атома отождествляется с числом двухэлектронных двухцентровых связей, образуемых этим атомом в молекуле. Действительно, для возникновения единичной химической связи генезис пары электронов безразличен: образуется ли 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 числу использованных в связывании валентных орбиталей атома при любой их исходной электронной заселенности. Участие вакантных виртуальных орбиталей атома в образовании связей подтверждено многочисленными прецизионными рентгено-спектральными 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, несвязанном атоме: независимо от того, заняты ли 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 про-

тяжностью и с большей 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 [98, 99, 117].

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), то *валентность* атома А равна числу таких гибридных АО или числу вышеуказанных ЛМО.

Строгая квантово-химическая теория валентности возможна лишь в рамках метода делокализованных МО. Конечно, и в теории делокализованных МО характеристикой валентности атома должно служить реальное число образуемых им в молекуле связей; это отвечает понятию 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.

В теории МО формальные *валентность* атомов и кратность двухцентровой связи в двухатомной молекуле можно определить из половины разности между числами электронов на связывающих и на разрыхляющих МО.

В теории делокализованных МО трудности в определении истинной валентности атома вызваны вовлечением атома в «парциальное» связывание. В расчетах МО, включающих все валентные электроны, учитываются 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 индивидуальные порядки связей для каждой пары валентных орбиталей обычно не являются целочисленными и не ассоциируются с электронной парой. Часто из совокупности МО не очевидна присущая молекуле равноценность всех ее химических связей, каждая из которых обеспечивается (эффективно) электронной парой. В частности, в молекулах BH_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 $\text{BH}_3 - (a'_1)^2(e')^4$ и $\text{CH}_4 - (a_1)^2(t_2)^6$, поскольку в этих молекулярных системах максимально допустимы соответственно только двух- и трехкратные орбитальные вырождения.

Молекулярно-орбитальная теория кратности связи и валентности атомов в молекулах развита в [141—154]. 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} двух 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 равной половине разности занятых связывающих и разрыхляющих одноэлектронных молекулярных спин-орбиталей;

3) кратность связи должна быть инвариантной 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:

$$K_{AB} = 2 \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} w_{ab}. \quad (7.1)$$

Здесь А и В — атомные центры; a и b — соответствующие базисные спин-орбитали;

$$w_{ab} = \sum_i \sum_j c_{ai} c_{bi}^* c_{aj}^* c_{bj}, \quad (7.2)$$

w_{ab} — обобщение индексов Вайберга [155] для пространства спин-орбиталей, c_{ai} — a -й коэффициент разложения i -молекулярной спин-орбитали по атомным спин-орбиталям левдинского базиса.

Итак

$$K_{AB} = 2 \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \sum_i \sum_j c_{ai} c_{bi}^* c_{aj}^* c_{bj} = \sum_i \sum_j 2 \left(\sum_{a \in A} c_{ai} c_{aj}^* \right) \left(\sum_{b \in B} c_{bj}^* c_{bi} \right). \quad (7.3)$$

Это определение имеет смысл в любых вариантах теории ССП МО ЛКАО (например, в методе Рутаана), если под базисными функциями понимать (ортогонализированные) левдинские орбитали.

В соответствии с п. 2 кратность связи в двухатомной гомонуклеарной молекуле должна быть равна числу электронных пар, обеспечивающих связь. Действительно, МО-расчеты кратности связи в нескольких двухатомных гомонуклеарных молекулах строго подтверждают это (табл. 7.1). В этой таблице даны термы двухатомных (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.

Кратности связей в двухатомных гомонуклеарных молекулах

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

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

M_L -состояние	0	± 1	± 2	± 3
Символ состояния	Σ	Π	Δ	Φ

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

В соответствии с представлениями [142] о соотношении кратностей связей и валентности, точнее, о распределении валентности атома по его связям с другими атомами молекулы, *валентность* атома можно определить как сумму кратностей всех связей, образуемых атомом в молекуле:

$$V_A = \sum_{B \neq A} K_{AB}. \quad (7.4)$$

И в гомо-, и в гетеронуклеарных двухатомных молекулах валентность атома тривиально совпадает с кратностью связи. В ортонормированном базисе

$$V_A = 2 \sum_{a \in A} \left(P_{aa} - \sum_{a' \in A} |P_{aa'}|^2 \right); \quad (7.5)$$

$$P_{aa} = \sum_i^{occ} c_{ai} c_{ai}^* \quad \text{и} \quad P_{aa'} = \sum_i^{occ} c_{ai} c_{a'i}^*, \quad (7.6)$$

P_{aa} и $P_{aa'}$ — соответственно заселенности и внутриатомные порядки связей спин-орбиталей.

Таким образом, валентность атома A в молекуле определяется матричными элементами $P_{aa'}$, относящимися лишь к атому A , т. е. валентное состояние атома A 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 (7.5) упрощается до

$$V_A = 2 \sum_{a \in A} P_{aa}^2. \quad (7.7)$$

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

$$K_{AB} = \sum_{\lambda \in A} \sum_{\sigma \in B} |P_{\lambda\sigma}|^2, \quad (7.8)$$

$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_k^{occ} c_{\lambda k} c_{\sigma k}^*$ — элементы матрицы плотности, которые являются для замкнутых оболочек в ортогонализированном базисе индексом Вайберга;

$$V_A = \sum_{B \neq A} K_{AB} = \sum_{\lambda \in A} 2P_{\lambda\lambda} - \sum_{\lambda \in A} \sum_{\lambda' \in A} |P_{\lambda\lambda'}|^2, \quad (7.9)$$

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

$$V_A = 2P_A - \sum_{\lambda \in A} \sum_{\lambda' \in B} |P_{\lambda\lambda'}|^2. \quad (7.9a)$$

Альтернативное определение кратности связи [156] для неортогонального базиса

$$K_{AB}^{(1)} = \sum_{\lambda \in A} \sum_{\sigma \in B} (PS)_{\lambda\sigma} (PS)_{\sigma\lambda}, \quad (7.10a)$$

и для открытых оболочек

$$K_{AB}^{(1)} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \left[(P^\alpha S)_{ab} (P^\alpha S)_{ba} + (P^\beta S)_{ab} (P^\beta S)_{ba} \right]. \quad (7.10b)$$

Здесь 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 целочисленны; они хорошо коррелируют с малликеновской 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 положительна; $K_{AB}^{(1)}$ может быть и отрицательной для химически несвязанных атомов А и В.

В формализме матриц плотности второго порядка электронная заселенность атома А

$$Q_A^e = \frac{1}{2} \left[\sum_{a, a' \in A} (PS)_{aa'} (PS)_{a'a} + \sum_{B(B \neq A)} \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \left[(PS)_{ab} (PS)_{ba} + (P^s S)_{ab} (P^s S)_{ba} \right] + \sum_{a, a' \in A} (P^s S)_{aa'} (P^s S)_{a'a} \right], \quad (7.11)$$

где $\sum_A Q_A^e = N$, $P = P^\alpha + P^\beta$ и $P^s = P^\alpha - P^\beta$.

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

$$V_A = \sum_{B(B \neq A)} K_{AB} + F_A, \quad (7.12)$$

где

$$F_A = \sum_{a, a' \in A} (P^s S)_{aa'} (P^s S)_{a'a}. \quad (7.13)$$

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, получим при суммировании индексов $K_{AB}^{(1)}$ [152]:

$$V_A = \sum_{a \in A} \left[2n_a^M - (n_a^M)^2 \right] - \sum_{a, a' \in A} (PS)_{aa'} (PS)_{a'a}. \quad (7.14)$$

Величина $[2n_a^M - (n_a^M)^2]$ есть мера потенциальной способности орбитали χ_a к связыванию в молекуле; $\chi_a^{\max} = 1$ для орбитали с неспаренным электроном и $\chi_a^{\min} = 0$ 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 [153, 154].

МО-концепция кратности связей и валентности атомов тесно связана с неклассическими эффектами обмена во взаимодействии атомных орбиталей. Величины K_{AB} и V_A , вычисляемые из волновых функций на уровне *ab initio* ССП МО ЛКАО, служат полезными звеньями между квантово-химическими расчетами и традиционными химическими концепциями, 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 разных неорганических и органических соединениях, включая координационные [146, 157]. В большинстве случаев их величины определены из бесспиновых матриц плотности на основе ССП МО ЛКАО вычислений, включающих все валентные электроны молекулы и все электронные взаимодействия. Анализ этого материала показывает следующее.

Во-первых, для большого ряда простых молекул вычисленные K_{AB} и V_A очень близки значениям, которые в теоретической химии никогда не подлежали сомнению (например, $V_H = 0,98$; $V_C = 3,99$; $V_N = 2,98$; $V_O = 1,99$ в NH_3 , H_2O , NF , HCN). Это означает, что в строгой по физическому смыслу и по использованным математическим методам теории делокализованных МО существует объективный путь для количественного определения валентности атома, без которой любые, сколько 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 (центральным $O_{(2)}$ и лигандами $O_{(1)}$ или $O_{(3)}$) далеки от двойных (1,26), но вклад делокализованного трехцентрового π -взаимодействия в эти двухцентровые связи весьма существенен. Важной особенностью электронной структуры угольной 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 электронами 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 величины кратностей связей между несоседними атомами малы в большинстве молекул. Отметим, 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 завершеного 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 двухцентровой связи и передают соотношения между ее кратностями, например:

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

Тем не менее ясно, что для описания наиболее важных черт электронной структуры молекулы кратность связи более полезна и значима. Действительно, порядок связи С—С, равный 1,88, не определяет однозначно свойства молекулы C_2H_2 , кратность же (2,99) сразу указывает на тройной, шестиэлектронный характер взаимодействия между атомами углерода. Рассчитанное значение кратности связи С—С в C_6H_6 составляет 1,44 и 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), где кратности связей С—С составляют 1,07 и 1,93 соответственно для одного внутреннего и двух внешних взаимодействий, надежно коррелируя с природой альтернатных двойных связей в полиенах.

Анализ данных по валентностям атомов и кратностям связей убеждает в том, что за исключением простых молекул вычисленные K_{AB} и V_A значительно больше или меньше «ожидаемых» значений. Далее, этот анализ приводит к выявлению эффектов, ранее не нашедших отражения в различных интерпретациях электронной структуры молекулярных систем. Так, валентность атомов кислорода часто существенно 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) и, напротив, существенно понижена в гипервалентных комплексах: NO_2^- (1,67), N_2O (1,70). В оксоанионах AO_m^{n-} валентность кислородных атомов падает до 1,3—1,7, что, по-видимому, компенсируется при взаимодействии AO_m^{n-} с катионами.

Аналогичны отклонения валентности атомов азота от трехвалентности (N_2 , NH_3 , HCN , FCN) 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) относительно очень 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 падают (от 2,84 до 2,54) из-за появления электрона на одной из ранее незаполненных разрыхляющих π^* -МО; такое снижение величин V_N , V_O и K_{N-O} хорошо коррелирует с одновременным увеличением межъядерного расстояния, уменьшением суммарной энергии связи и силовой постоянной валентных колебаний молекулы NO .

В большинстве систем валентность атомов бора $V_B \gg 3$ ($= 3$ в BH_3). Уже в диборане $V_B = 3,62$, в BH_4^- приближается к 4 ($V_B = 3,90$),

в кислороде- и галогенсодержащих молекулярных системах, в боранах, карборанах и металлкарборанах $V_B = 3,7 - 3,9$). Важная особенность электронной структуры комплексов $VH_3 \cdot CO$ и $VH_3 \cdot NH_3$ — донорно-акцепторные связи $V \leftarrow C$ и $V \leftarrow N$; 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 на это взаимодействие как на основную причину существования комплекса.

Для изоэлектронного ряда молекул N_2 , CO , BF кратности связей (3,0; 2,67; 1,5) заметно убывают по мере увеличения разности электроотрицательностей взаимодействующих атомов. В молекуле же N_2 одна σ -МО и две π -МО 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 МО (прежде всего π -типа) локализованы вблизи ядер атомов O и F 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 N_2 со строго целочисленной кратностью связи. В молекуле CO кратность связи 2,67, валентность обоих атомов 2,67; безусловно реализуется формально тройная ($\sigma + 2\pi$)-связь, но истинная кратность этой двухцентральной связи и валентность каждого атома несколько меньше трех. Это следует 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 N_2 , 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 два компонента формально тройной ($\sigma + 2\pi$) связи оказываются донорно-акцепторными (в молекуле CO — только один), и в этих донорно-акцепторных взаимодействиях в роли донора выступает атом F, лиганд с очень высокой электроотрицательностью (в молекуле CO — атом кислорода), что сдерживает делокализацию валентной электронной плотности по соответствующим МО двухцентральных π -связей и не позволяет им стать столь же эффективными, как в гомоатомной молекуле N_2 . С понижением валентности атомов в ряду $N_2 > CO > BF$ возрастает реакционная способ-

ность молекул, тогда как суммарные энергии связей в них (953, 1070 и 757 кДж соответственно) не отражают это возрастание реакционной способности.

7.2. Анизотропия распределения валентной электронной плотности

Концепция валентности атома в теории МО включает еще одну важную характеристику электронной структуры молекулы — *анизотропию* распределения электронной плотности в пространстве атома, т. е. меру несферического искажения распределения электронной плотности в атомном пространстве. Обычно это искажение проявляется в виде неподеленных электронных пар, как у атома N в NH₃ или NO, у атома O в H₂O, у атома C в CO или CN⁻ и т. д. 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 [142, 143] анизотропии

$$L_A = \sum_{\lambda \in A} \sum_{\lambda' \in A} P_{\lambda\lambda'}^2 - \sum_l \left(\sum_{\lambda=l^2+1}^{\lambda=(l+1)^2} P_{\lambda\lambda} \right) \frac{1}{2l+1}, \quad (7.15)$$

где l — орбитальное квантовое число, ясно, что она указывает на различия в электронном экранировании в разных пространственных направлениях и поэтому отражает легкость или затрудненность химической атаки на атом с заданного направления, что помогает выявить механизм реакции и способ образования и разрушения переходного состояния. Изменения анизотропии в данном процессе дают количественную меру повышения электронной симметрии зарядового распределения.

В донорно-акцепторных реакциях анизотропия атомов резко уменьшается. Например, анизотропия атома азота в молекуле NH₃ исчезает при переходе в катион аммония NH₄⁺ или сильно уменьшается при возникновении комплекса BH₃ · NH₃, точнее, при образовании донорно-акцепторной связи B←N.

Координационное поведение лигандов NO, NO⁺, CO, CN⁻ также можно описать в терминах большой анизотропии атома азота (NO, NO⁺) или C (CO, CN⁻), которая существенно уменьшается при образовании соответствующих комплексов. Валентности атомов C в CN⁻ (2,9) и CO (2,7) отражают электронно-донорные 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 спо-

соб 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 комплекса $\text{BH}_3 \cdot \text{CO}$ валентность атома кислорода (2,55) и кратность связи $\text{C}-\text{O}$ (2,38) в фрагменте CO заметно меньше соответствующих значений (2,67) для свободной молекулы CO .

Понижение валентности атома кислорода и уменьшение кратности связи $\text{C}-\text{O}$ указывает на дестабилизацию связи $\text{C}-\text{O}$ (это подтверждается колебательными спектрами) по причине уменьшения валентной электронной плотности на σ -связывающей молекулярной орбитали CO -группы за счет образования донорно-акцепторной σ -связи $\text{B} \leftarrow \text{C}$ (в комплексе $\text{BH}_3 \cdot \text{CO}$) с участием вакантной $2p_\sigma$ -орбитали атома бора. Повышенная валентность атома C (3,53) в этом комплексе по сравнению с его валентностью в свободной молекуле CO (2,67) объясняется тем, что понижение валентности атома C (как и кислорода) при дестабилизации связи $\text{C}-\text{O}$ с избытком компенсируется сопутствующим возрастанием этой величины за счет образования связи между атомами углерода и бора при возникновении комплекса.

7.3. Валентность радикала

В молекулярно-орбитальной теории *валентность радикала* R определяется как сумма валентностей составляющих его атомов за вычетом индексов (кратностей) внутрирадикальных связей [135]:

$$V_R = \sum_{A \in R} V_A - 2 \sum_{A < B} \sum_{B \in R} I_{AB}. \quad (7.16)$$

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; 2), причем индекс валентности изменяется практически при постоянной валентности каждого двухкоординатного 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 [158]:

$$V_A = \frac{1}{2} \left[C_A + (C_A^2 + 4Q_A^2)^{1/2} \right], \quad (7.17)$$

где Q_A — ионная составляющая (электровалентность); $C_A = \sum_{B \neq A} W_{AB}$ — ковалентная составляющая (ковалентность); $W_{AB} = \sum_a^A \sum_b^B P_{AB}^2$.

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

$$N_A = \sum_a^A P_{aa} = \frac{1}{2} \sum_a^A \sum_c^A P_{ac} P_{ca} = \frac{1}{2} \sum_a^A \sum_B^B \sum_b^B P_{ab} P_{ba} = \frac{1}{2} \sum_B^B W_{AB}. \quad (7.18)$$

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

В предсказаниях валентности атомов руководствуются суммарным числом валентных орбиталей атома и их электронной заселенностью. Среди элементов 2-го периода тенденции к проявлению предельно высокой валентности (4,0) следует ожидать от средних элементов (O, C, B). Валентность атомов снижается при переходе от В к Ве и Li из-за увеличения числа вакантных ВАО, вызванного уменьшением числа валентных электронов, и одновременного уменьшения акцепторной способности атома при образовании донорно-акцепторной связи $A \leftarrow L$ за счет вакантных орбиталей атома А. Валентность атомов снижается также при переходе от N к O, F, Ne из-за увеличения числа занятых электронными парами ВАО, вызванного увеличением числа валентных электронов, и одновременного уменьшения донорной способности атома при образовании 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 электронно-акцепторными 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 электронно-донорными свойствами, необходимыми для образования дативных связей, без которых не может быть повышения валентности.

Все изложенное показывает высокую информативность вычисляемых в теории делокализованных МО 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, показывает, что большинство неорганических соединений из-за делокализации и поляризации химических связей не могут быть охарактеризованы целочисленными значениями валентностей атомов и кратностей связей. Представления ССП МО ЛКАО о валентности атомов в молекулах и кристаллах со сведениями об анизотропии распределения электронной плотности в пространстве атома важны для решения общей проблемы устойчивости и реакционной способности химических соединений.

Таким образом, ясно, что с повышением валентности атомов, с увеличением числа и (или) кратности связей в молекулярной системе растет ее стабильность и уменьшается реакционная способность.

7.4. Принцип сохранения орбитальной симметрии

Представления об орбитальных взаимодействиях лежат в основе понимания реакционной способности и механизмов реакций на электронном уровне, являясь одним из краеугольных камней фундамента современной теоретической химии.

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, когда на каждой из обеих взаимодействующих орбиталей по одному электрону. Но стабилизация весьма значительна и когда 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 молекулярные *граничные орбитали*: верхняя занятая ВЗМО (highest occupied molecular orbital — НОМО) и нижняя свободная НСМО (lowest unoccupied molecular orbital — ЛОМО) [159]. Электронная делокализация между ВЗМО и НСМО есть главный фактор, определяющий химическую реакцию и ее селективный путь, безотносительно к внутри- или межмолекулярному характеру процесса. Орбитально-контролируемая реакция будет протекать (по крайней мере — изначально) с такой взаимной ядерной конфигурацией, которая наиболее благоприятна для перекрывания ВЗМО—НСМО. (Для рядово-контролируемых процессов реакция пойдет между центрами с наиболее противоположными зарядами.)

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, в НСМО-II связывающие взаимодействия 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, приводя к возрастанию перекрывания ВЗМО — НСМО.

Всегда ли только ВЗМО и НСМО являются единственно определяющими взаимодействие молекул? Безусловно, нельзя переоценить важность этих двух орбиталей, вместе с тем ясно, что во многих случаях следует учитывать не только ВЗМО, но и другие занятые орбитали, близкие этой ВЗМО по энергии. Тот же вывод можно распространить и на некоторые незанятые орбитали. Если ВЗМО и НСМО не соответствуют одна другой по своей протяженности, симметрии, узловым свойствам и т.д., то надлежит учитывать *следующие* орбитали.

Концепция орбитальных взаимодействий применима не только к основному электронному состоянию, но и к возбужденным состояниям, давая основу для интерпретации 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 смещение с ионизованной электронной конфигурацией или с 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 надо знать, по какому пути идет химическая реакция и какова ППЭ реакционной системы).

Для трактовки всех синхронных (согласованных, или «концертных») реакций была разработана фундаментальная идея о том, что реакция протекает легко, если существует соответствие между характеристиками орбитальной симметрии исходных и конеч-

ных молекул; если такого соответствия нет, то реакция протекает трудно. Этот принцип в краткой формулировке гласит: *в синхронных реакциях сохраняется орбитальная симметрия* [160].

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, но химические явления не следуют строго за симметрией. Так, слабое возмущение (например, замещение молекулярных фрагментов — атома Н на метил CH_3 и др.) нарушает общую симметрию молекулярной системы, но оно вряд ли полностью изменит ход реакции. Решающий фактор, определяющий запрещенность реакции, — наличие в переходном состоянии хотя бы одного уровня, не являющегося связывающим, и с существенно большей энергией, чем у 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 будут отсутствовать, 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. Уровень имеет высокую энергию и в переходном состоянии, если первоначальная корреляция нарушается. Итак, наиболее вероятно, что реакция идет с *сохранением орбитальной симметрии*. Простое и эффективное *правило Вудворда — Хоффмана* гласит: реакция разрешена, если симметрия образовавшихся связей совпадает с симметрией разорванных связей. Тем не менее, главное содержание принципа сохранения орбитальной симметрии основано на 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). Согласно этим прави-

лам, согласованный механизм возможен лишь при корреляции исходного и конечного состояния по симметрии. Эти правила тесно связаны с теорией граничных орбиталей. Но симметрия является необходимым, однако не достаточным условием согласованного механизма реакции. Решающий фактор — орбитальное взаимодействие (его энергия), прямо не связанное с симметрией. Электронная делокализация между наиболее «важными» орбиталями точно выражает, в терминах орбитальной симметрии, образование и разрушение связей.

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 — синхронный процесс, то изложенные корреляционные идеи можно применять ко *всем* реакциям.

Каким образом орбитальная симметрия может создавать большую энергию активации? Даже для разрешенных реакций энергия активации существует прежде всего из-за запрета Паули, требующего, чтобы каждая пара электронов, добавленная к группе ядер, занимала лишь орбиталь существенно более высокой энергии (обычно с еще одной узловой поверхностью) [161]. В химической реакции, где ядра (атомы) меняют относительные положения, энергия одних орбиталей повышается, других понижается. Это зависит от их узловой структуры, т. е. симметрии. Отсутствие узла между двумя атомами приводит к снижению энергии орбитали при сближении атомов (вследствие большего перекрывания и связывания), наличие узла — к увеличению орбитальной энергии (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 более высокой энергии могут смешиваться с исходной орбиталью с образованием новой орбитали, в которой эффект узловой поверхности ослаблен (если свободные орбитали различаются по симметрии, то энергию за счет смешивания понизить нельзя).

В ходе реакции ядра адиабатически перегруппируются, узловые поверхности орбиталей искажаются и деформируются. Но, как правило, их число и тип не меняются. Волновая 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.

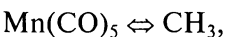
Смешивание занятой и свободной орбиталей определяется их перекрыванием. Эффективное смешивание происходит при большом положительном перекрывании. При этом более низкая энергия одной из орбиталей понижается, а более высокая — повышается. Величина перекрывания указывает, являются ли функции топологически идентичными и, соответственно, запрещена или разрешена реакция.

7.5. Изолобальное соответствие

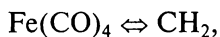
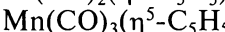
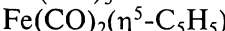
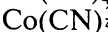
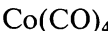
Концепция орбитальных взаимодействий универсальна и тем подчеркивает единство параметров весьма различных химических реакций — от реакций органических соединений до реакций комплексов переходных металлов. Это единство выражается в *принципе изолобальности*. Изолобальное соответствие между молекулярными фрагментами (ни изоструктурными, ни изоэлектронными) существует, если они имеют сходные граничные орбитали.

Как и все полуэмпирические правила, изолобальное соответствие имеет не очень жесткое определение: два молекулярных фрагмента *изолобальны*, если число, свойства симметрии, энергии и формы их граничных орбиталей, а также их электронные заселенности сходны (не идентичны, но сходны!) [162, 163]. Суть принципа изолобальности (или изолобальных аналогий) заключается в образовании молекулярных систем со сходными электронной структурой, устойчивостью и реакционной способностью при взаимозаменяемости изолобальных групп, являющейся, в свою очередь, следствием близкой способности изолированных групп к химическому связыванию. Изолобальное соответствие связано с параметрами локализации электронной плотности в молекулярных фрагментах, с трансферабельностью (переносимостью) параметров электронной структуры фрагмента из одной системы в другую.

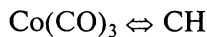
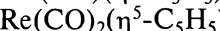
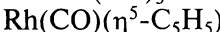
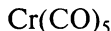
Необозримо велико число изолобальных групп, которые обычно не изоструктурны, не изоэлектронны, но имеют одинаковое число граничных орбиталей со сходными свойствами симметрии, формой, узловыми характеристиками, близкими одноэлектронными значениями энергии и заняты одним и тем же числом валентных электронов. Вот классические примеры (рис. 7.1):



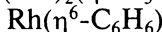
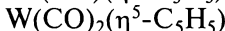
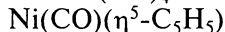
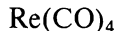
а также:



а также:



а также:



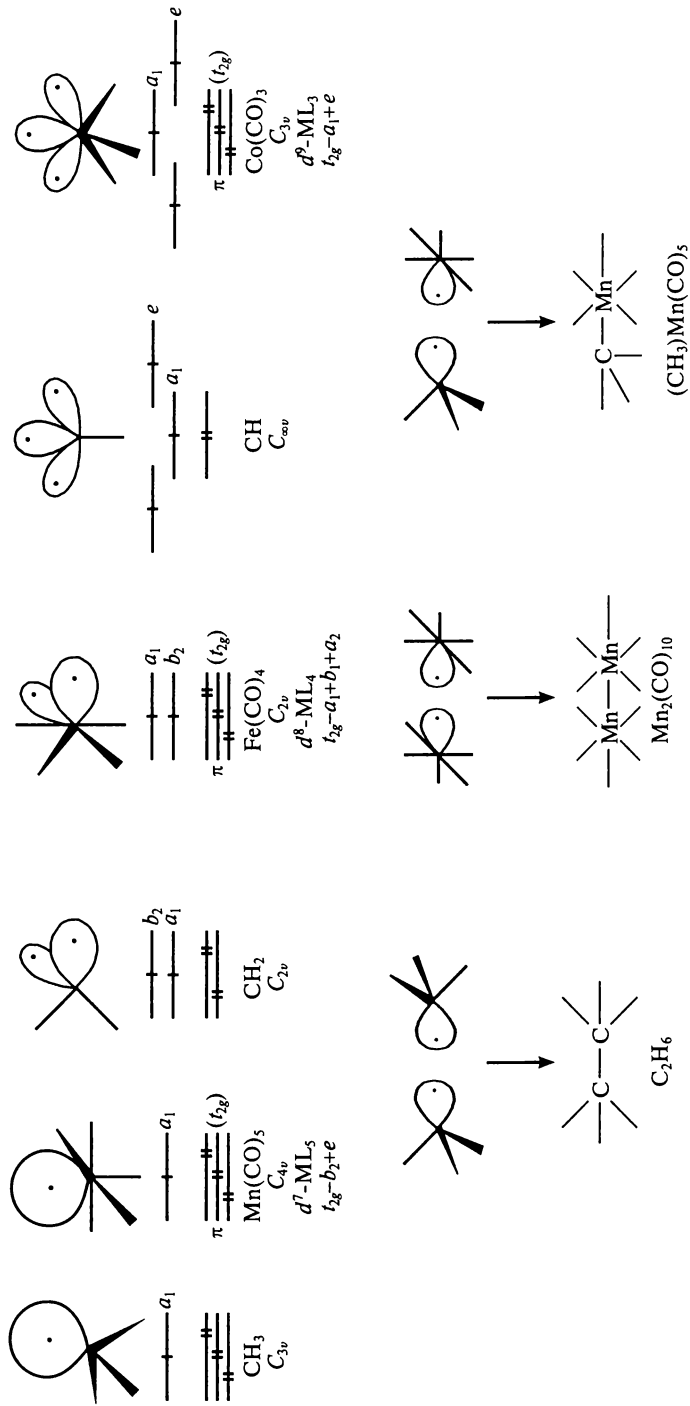
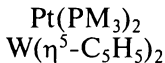
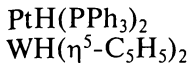


Рис. 7.1.1. Изоглобальные CH_n - и ML_m -фрагменты



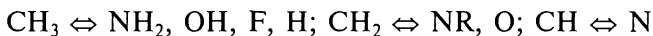
Сходство радикалов CH_3 и $\text{Mn}(\text{CO})_5$ проявляется в их способности к димеризации, к кодимеризации с образованием $(\text{CO})_5\text{Mn}(\text{CH}_3)$ и простирается до таких детальных характеристик как величины интегралов перекрывания их a_1 -орбитали с какой-либо σ -орбиталью некоторого лиганда (например, $1s\text{-H}$) [162]. Далее можно расширить это изоlobalьное соответствие:

1. Если $\text{Mn}(\text{CO})_5$ изоlobalен CH_3 , то это соответствие, без сомнения, охватывает и $\text{Tc}(\text{CO})_5$, $\text{Re}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_5^{1+}$;

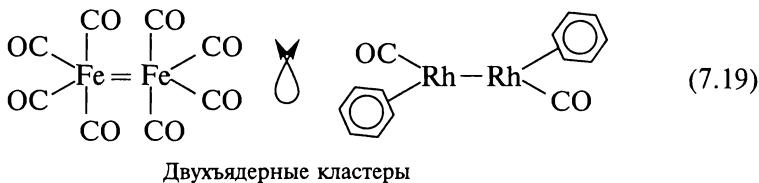
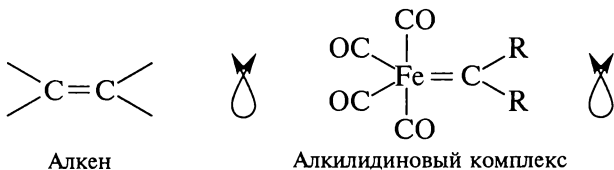
2. Если $\text{Mn}(\text{CO})_5$ изоlobalен CH_3 , то, естественно, $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_5$, $\text{W}(\text{CO})_5$ изоlobalьны CH_3^{1+} , а $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (квадратно-пирамидальный) изоlobalен CH_3^{1-} ;

3. Если $\text{Mn}(\text{CO})_5$ изоlobalен CH_3 , то радикалу CH_3 изоlobalьны $\text{Mn}(\text{PR}_3)_5$, MnCl_5^{2-} и любые другие $d^7\text{-ML}_5$ -фрагменты, а также фрагменты типа $\text{CrFe}(\text{CO})_2$.

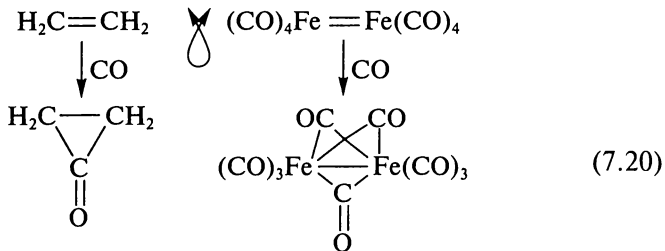
Очевидны изоlobalьности



Сфера изоlobalьных соответствий весьма широка; она охватывает, казалось бы, несопоставимые молекулярные системы [164]:



Разумеется, изоlobalьное соответствие не означает (и это полезное предостережение) идентичности свойств соответствующих систем. Так, соответствие $\text{Fe}(\text{CO})_4 \Leftrightarrow \text{CH}_2$ действительно указывает на существование $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$, как и C_2H_4 ; однако, в отличие от стабильного C_2H_4 , двухъядерный карбонил $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ устойчив лишь в матрицах при низкой температуре и быстро присоединяет CO с образованием стабильной молекулы $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в противоположность C_2H_4 , который спонтанно не превращается в циклопропанон при контакте с CO :



Изоглобальное соответствие лигандов проясняет строение металлокомплексов. Пример — изоглобальная аналогия между лигандами SO_2 и CO , имеющими вакантные π -акцепторные орбитали (рис. 7.2). Видно, что пространственное распределение электронной плотности при координации SO_2 или CO на атоме M (атомом 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 НСМО SO_2 и прекрасным акцептором электронов.

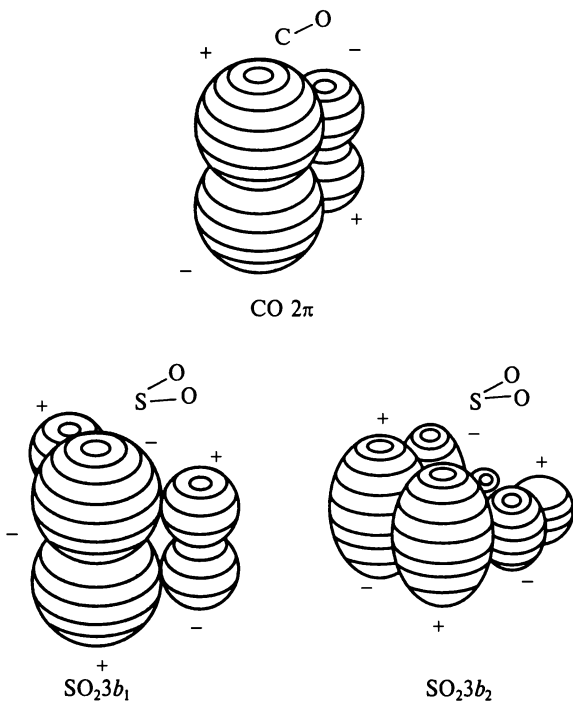


Рис. 7.2. Изоглобальная аналогия между π -акцепторными фрагментами SO_2 и CO [165]

Орбитали $d_{xz}(M)$ и $6b_2(SO_2)$, имеющие π -симметрию, тоже взаимодействуют одна с другой при компланарной ориентации SO_2 . В целом электронное распределение на атоме M меняется незначительно при замещении CO на SO_2 .

7.6. Активированные молекулы

Активация молекулы есть модификация электроноядерной структуры молекулы, приводящая к изменению (повышению) ее реакционной способности. Теория активации молекул выясняет, каким образом меняется ее электроноядерная структура под воздействием разных факторов и как эти изменения влияют на характеристики, определяющие кривую (точнее говоря, 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 превращению. Активированная молекула — претерпевшая активацию и находящаяся в особом (активированном) состоянии, которые не надо смешивать с общепринятым в теории реакционной способности «активированным комплексом» и «переходным состоянием». *Активация* — снижение энергетического барьера реакции, вызванное определенным воздействием на молекулы, участвующие в элементарном акте реакции.

Способы активации молекул, весьма разные по природе и по характеру, можно условно разделить на физические и химические [166], в соответствии с чем можно говорить о физической и химической активации молекул. Оба типа имеют сходные и отличительные особенности, влияют на электроноядерную структуру молекулы, в результате 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 особо важно.

Мы не будем касаться физической активации молекул (фотоактивации, активации электронным ударом и др., включая комплексную активацию), в основе которой лежат процессы воздействия на реакционную систему или электромагнитного излучения или потока частиц — электронов, протонов, нейтронов, атомов, ионов, молекул. Главное внимание уделим химической активации молекул при их координировании неким координирующим центром или при хемосорбции на поверхности твердого тела. Активация как уменьшение суммарной энергии связей в молекуле при ее координации неким центром является следствием электронных перестроек, происходящих в электронной структуре молекулы. Между молекулой и координирующим центром возникают ор-

битальные взаимодействия, как правило, с участием граничных, т. е. верхних занятых и нижних свободных молекулярных орбиталей (ВЗМО, НСМО). Эти взаимодействия являются электронодонорными и электроноакцепторными по своему 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. Очевидно, что 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. Активацию при координации количественно оценивают по экспериментальным (например, 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 атомы переходных металлов М, развита теоретическая модель [167, 168], в которой параметром активирующего действия служит перераспределение валентной электронной плотности при донорно-акцепторных взаимодействиях «центр (К) — 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 основой активации являются π -акцепторная способность S и π -донорная способность К ($K \rightarrow S$), 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, основой активации являются σ -донорная способность S и σ -акцепторная способность К ($K \leftarrow S$), т. е. преимущественный вклад в разрыхление S вносят его занятые связывающие σ -состояния. Однако есть много указаний на то, что даже 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 ($K \rightarrow S$).

Для решения этой альтернативы рассмотрен механизм активации связей в малых молекулах X_2 (в общем виде XY) атомами

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:

$$\varphi = [2(1 + S)]^{-1/2}(\chi_1 + \chi_2), \quad \varphi^* = [2(1 - S)]^{-1/2}(\chi_1 - \chi_2), \quad (7.21)$$

с относительными энергиями

$$\varepsilon(\varphi) = \alpha + \Delta, \quad \varepsilon^*(\varphi^*) = \alpha - \Delta^*, \quad (7.22)$$

где $\Delta = (\beta - \alpha S)/(1 + S)$ и $\Delta^* = (\beta - \alpha S)/(1 - S)$; α , β и S — кулоновский, резонансный интегралы и интеграл перекрывания соответственно.

Расщепление МО φ и φ^* по энергии несимметрично относительно энергии α соответствующих атомных орбиталей χ_1 и χ_2 : ε^* более повышена, чем ε понижена ($\Delta^*/\Delta = (1 + S)/(1 - S) > 1$, 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 $M-X_{(2)}$:

$$\left. \begin{aligned} \beta &= \langle \chi_M | \widehat{H} | \varphi \rangle = [2(1 + S)]^{-1/2} \left\{ \langle \chi_M | \widehat{H} | \chi_1 \rangle + \langle \chi_M | \widehat{H} | \chi_2 \rangle \right\}, \\ \beta^* &= \langle \chi_M | \widehat{H} | \varphi^* \rangle = [2(1 - S)]^{-1/2} \left\{ \langle \chi_M | \widehat{H} | \chi_1 \rangle - \langle \chi_M | \widehat{H} | \chi_2 \rangle \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (7.23)$$

Поскольку взаимодействие между неконтактирующими атомами M и $X_{(2)}$ значительно слабее, чем между соседними атомами $M-X_{(1)}$, то

$$\langle \chi_M | \widehat{H} | \chi_1 \rangle \gg \langle \chi_M | \widehat{H} | \chi_2 \rangle \quad (\text{в пределе } \langle \chi_M | \widehat{H} | \chi_2 \rangle = 0) \quad (7.24)$$

и, следовательно,

$$(\beta^*)^2/\beta^2 = (1 + S)/(1 - S) \quad \text{или} \quad (\beta^*)^2/\beta^2 = \Delta^*/\Delta. \quad (7.25)$$

Далее, взаимодействие $M-X_2$ много 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 [167]:

$$Q = \beta^2/(\varepsilon_M - \varepsilon), \quad Q^* = (\beta^*)^2/(\varepsilon^* - \varepsilon_M), \quad (7.26)$$

где ε_M — энергия валентной АО металла. Отсюда

$$Q^*/Q = \beta^{*2}(\varepsilon_M - \varepsilon)/[\beta^2(\varepsilon^* - \varepsilon_M)]. \quad (7.26a)$$

Учитывая, что

$$\beta^{*2}/\beta^2 = \Delta^*/\Delta = (\alpha - \varepsilon^*)/(\varepsilon - \alpha), \quad (7.27)$$

получаем

$$Q^*/Q = (\alpha - \varepsilon^*)(\varepsilon_M - \varepsilon)/[(\varepsilon - \alpha)(\varepsilon^* - \varepsilon_M)] \quad (7.27a)$$

или

$$Q^*/Q = (\varepsilon^* - \alpha)(\varepsilon - \varepsilon_M)/[(\varepsilon - \alpha)(\varepsilon^* - \varepsilon_M)]. \quad (7.27b)$$

Если $\varepsilon_M > \alpha$, то $(\varepsilon - \varepsilon_M)/(\varepsilon - \alpha) > 1$, $(\varepsilon^* - \alpha)/(\varepsilon^* - \varepsilon_M) > 1$ и в целом $Q^*/Q > 1$; напротив, $Q^*/Q < 1$ 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 XY), т. е. $\varepsilon_M > \alpha$. Поэтому можно заключить, что в большинстве случаев в энергию стабилизации М— X_2 или М—XY и, следовательно, в энергию дестабилизации координированной молекулы X_2 или XY преимущественный вклад вносят антисвязывающие φ^* -состояния X_2 или XY. Такая ситуация наиболее характерна для координации молекул X_2 или XY 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. При координации X_2 или XY мооядерными 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 со многими вакантными d -АО преимущественный вклад в энергию стабилизации М— X_2 или М—XY 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 активации кратных связей в малых молекулах X_2 или XY 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 орбиталей 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 М и существенно дестабилизирована по сравнению с энергией неподеленной электронной пары свободного атома М. Возможны и многоэлектронные (например, четырехэлектронные) переносы.

Электронные эффекты донорно-акцепторных взаимодействий между активатором К и координированной молекулой-субстратом S — решающий фактор активации S. Активация малой молекулы XY (дестабилизация кратной связи X—Y) обусловлена главным образом переносом электронов от активатора на вакантные разрыхляющие МО молекулы, координированной атомами М, т. е. заселением валентными электронами ее вакантных разрыхляющих МО. Отсюда следует 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.

7.7. 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*. Этот подход развит главным образом в работах И. Б. Берсукера [169, 170] и может быть назван вибронной теорией реакционной способности или, проще, *вибронной теорией активации*.

Вибронные эффекты приводят к понижению энергетических барьеров взаимодействия с другими молекулами в определенных направлениях, т. е. к увеличению реакционной способности для определенных каналов 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 [171—174], важнейшей частью которой является вибронная теория химической активации при координировании.

Один из двух главных ее моментов состоит в том, что вибронные эффекты являются следствием электронных перестроек молекулы — переноса электронного заряда. Другой пункт — перемешивание основного и возбужденного состояний молекулы, вызванное ядерными смещениями. Причиной такого перемешивания являются вибронные взаимодействия в молекуле. Согласно *теореме Яна — Теллера*, если адиабатический потенциал нелинейной многоатомной молекулярной системы $\epsilon(Q_1, Q_2, \dots, Q_\mu)$, яв-

ляющийся решением электронной части уравнения Шредингера, имеет несколько пересекающихся ветвей, то в точках пересечения всегда найдутся такие ядерные смещения Q_v , для которых $(\partial \epsilon / \partial Q_v)_{Q_v^0} \neq 0$, 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 по мере увеличения 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 координирующейся молекулы;
- 3) вибронное деформирующее и смягчающее действие центра на ядерную конфигурацию молекулы;
- 4) главный этап — 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 более лабильной ее части, т. е. с изменения электронных заселенностей ее МО. В координированной молекуле увеличены заселенности ранее (в изолированной молекуле) свободных МО и уменьшены заселенности ранее занятых МО. Достаточно малое изменение 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

$$f_{\alpha}^{(i)} = \left\langle \Psi_i(\mathbf{r}_j) \left| \left(\frac{\partial V_j}{\partial Q_{\alpha}} \right)_0 \right| \Psi_i(\mathbf{r}_j) \right\rangle + U_{\alpha}, \quad (7.28)$$

где V_j — взаимодействие j -го электрона с ядрами; $U_\alpha = \frac{1}{q} \left(\frac{\partial U}{\partial Q_\alpha} \right)$;

U — межъядерное взаимодействие; $\Psi_i(\mathbf{r}_j)$ — 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

$$F_\alpha = \sum_i q_i f_\alpha^{(i)} \quad (7.29)$$

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 деформирующей силы в направлении Q_α :

$$F_\alpha = \sum_i q_i f_\alpha^{(i)} \neq 0, \quad (7.29a)$$

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):

$$\Delta K_\alpha = \sum_i \Delta q_i K_\alpha^{(i)} + \sum_{ij} q_i \Delta q_j \left| f_\alpha^{(ij)} \right|^2 / \Delta_{ij}, \quad (7.30)$$

где $f_\alpha^{(ij)} = \left\langle \Psi_i(\mathbf{r}_k) \left| \left(\frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \right)_0 \right| \Psi_j(\mathbf{r}_k) \right\rangle$ — недиагональная орбитальная вибронная константа; $V = \sum_i V_i + U$, ϵ_i , ϵ_j — энергии МО;

$\Delta_{ij} = (\varepsilon_j - \varepsilon_i)/2$; $K_\alpha^{(i)} = \left\langle i \left| \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_\alpha^2} \right)_0 \right| i \right\rangle - \sum_{j \neq i} \frac{|f_\alpha^{(ij)}|^2}{\Delta_{ij}}$ — так называемая орбитальная силовая постоянная.

Оба воздействия — деформирующее ($F \neq 0$) и смягчающее ($\Delta K < 0$) — ведут к уменьшению энергии активации реакций, протекающих при ядерных смещениях (эти направления регламентируются симметрией i -й МО), к увеличению реакционной способности координированной молекулы.

Количественной мерой (определением) *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 величину энергии активации данной реакции. Для определения энергии активации нужна информация о восходящем участке кривой по-

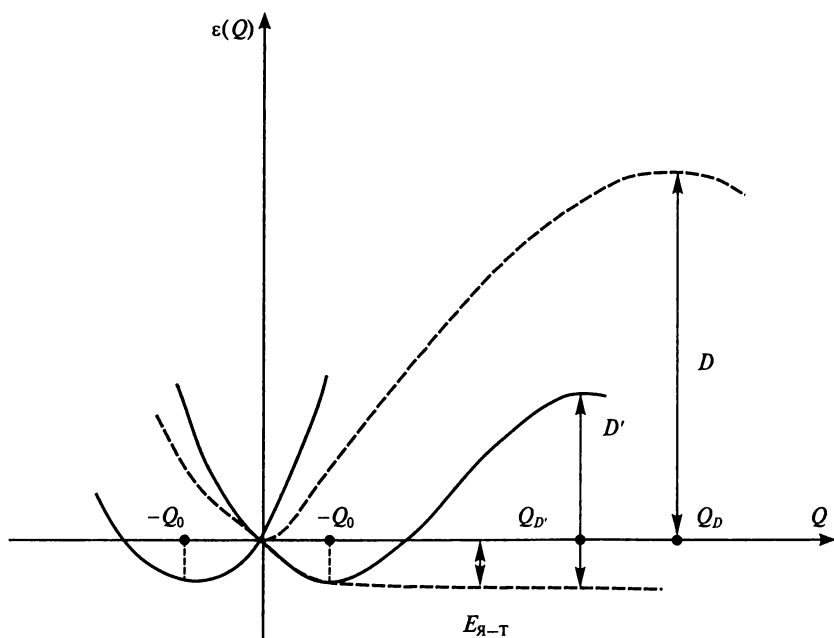


Рис. 7.3. Адиабатический потенциал в направлении активной в эффекте Яна—Теллера координаты Q на больших расстояниях, иллюстрирующий понижение энергии активации реакции $\Delta D = D' - D$, протекающей в этом направлении, по сравнению с той же реакцией в отсутствие эффекта Яна—Теллера (штриховые кривые)

тенциальной 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. 7.3).

Вызванные электронной перестройкой 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 могут быть большими, если в образовании связи между центром и молекулой участвуют больше одной орбитали и если для разных орбиталей величина 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

$$F = \Delta q_1 f^{(1)} + \Delta q_2 f^{(2)} = - (|\Delta q_1| |f^{(1)}| + |\Delta q_2| |f^{(2)}|) \quad (7.31)$$

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 будет меняться силовая постоянная при добавлении одного электрона на соответствующую орбиталь. Орбитальные переносы заряда при координировании выражаются соотношениями:

$$\begin{aligned} \Delta q_1 &= (\Delta K f^{(2)} - k^{(2)} F) / (k^{(1)} f^{(2)} - k^{(2)} f^{(1)}), \\ \Delta q_2 &= (\Delta K f^{(1)} - k^{(1)} F) / (k^{(2)} f^{(1)} - k^{(1)} f^{(2)}). \end{aligned} \quad (7.32)$$

Отсюда следует, что чем больше абсолютное значение имеющих разные знаки орбитальных переносов заряда, тем больше эффект воздействия на молекулу со стороны другой молеку-

лы или координирующего центра. При наличии более чем двух орбиталей, активных в рассматриваемых взаимодействиях, количество благоприятных комбинаций с увеличением вибронного влияния, но с сохранением малого полного переноса Δq , увеличивается, что указывает на существенный вклад 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, когда 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 к другой, хемосорбции на поверхности твердого тела. Особенно существенна активация при координировании и хемосорбции; когда 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, в расчетах полного электронного строения исходной и конечной систем.

Сравнительно небольшое изменение электронной структуры молекулы при координации подтверждается спектроскопическими характеристиками, свидетельствующими о сохранении молекулой своих индивидуальных характеристик, не слишком сильно измененных под влиянием координирования. В некоторых случаях это не исключает полной диссоциации молекулы в результате ее координирования, и в этих случаях описание процесса диссоциации на первоначальных этапах позволяет объяснить причину процесса, предсказать его направление и результат.

Изменение энергии активации реакции для молекулы, изменяющей электронное строение при координировании к любому координирующему центру, зависит от параметров ее молекулярно-орбитального строения, включая вибронные константы, а также от вариаций электронных заселенностей МО Δq_i , которые 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 .

Неэмпирический вариант вибронной теории активации наталкивается на огромные вычислительные трудности, связанные с необходимостью строгого расчета вибронных констант. Поэтому часто используют ее полуэмпирический вариант, в рамках которого приведенные формулы упрощаются введением параметров, алгоритмы определения которых известны [168, 169].

Однако 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 по 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 [175, 176]. Оно *не* предполагает неизменности МО при изменениях орбитальных заселенностей, вызванных электронными перестройками при координации молекулы. В этом приближении учитывается 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, к изменению силовой постоянной, «смягчающему» систему, к изменению константы ангармоничности. Эти силы 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 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 разрабатывать методы вибронной активации конкретных молекулярных систем и предсказывать их превращения в химических реакциях. Это особенно существенно в катализе (координационном, металлокомплексном, гетерогенном и даже биokoординационном).

КОМПЛЕКСНЫЕ МНОГОЯДЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Класс комплексных соединений бесконечен подобно классу органических соединений, а литература по комплексным соединениям необъятна. Известны прекрасные учебники и монографии, а потому не будем касаться хорошо освещенных вопросов и объектов. Комплексные соединения, согласно их краткой классификации, распадаются на *моноядерные комплексы* (в молекулах которых только один атом M комплексообразующего металла), *полиядерные* (в их молекулах несколько невзаимодействующих комплексообразующих атомов) и *кластерные соединения* (в их молекулах несколько *взаимодействующих* атомов комплексообразующих металлов). Мы ограничимся только кластерными соединениями, и притом лишь составленными из атомов переходных металлов в лигандном окружении — M_nL_m .

Но и этим объектам посвящена практически необозримая библиография; укажем лишь некоторые книги и обзоры последних полутора десятилетий: [177—191], в которых изложены главные теоретические концепции химии и физики кластеров, основанные на теории локализованных связей или на теории канонических делокализованных валентных молекулярных орбиталей.

8.1. Принципы электронного строения кластеров

Топологические и теоретико-групповые приближения в описании электронного строения кластерных комплексов (равно как и другие полуэмпирические приближения, основанные на учете симметрии) дают возможность рассматривать кластерные полиэдры независимо от индивидуальной природы кластерных атомов. Это объясняет работоспособность и успех основанных на симметрии приближений в объяснении и предсказании геометрии кластеров, оптимального числа их валентных электронов, корреляций «структура—число электронов» для кластеров (или их M_n -групп) разной нуклеарности.

Ниже изложены теоретические представления об электронном строении кластеров и схемы подсчета 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, — так называемых «скелетных» электронов, — во многих случаях оказываются устойчивой характеристикой кла-

стеров, разнящихся по составу, но подобных по строению, т.е. характеристикой определенного металлополиэдра.

Электронная структура кластерных комплексов M_nL_m , переходных металлов систематически изучена теоретически с использованием теории МО, а в экспериментах — с использованием оптической, рентгеновской, резонансной спектроскопии. В теории канонических делокализованных МО 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 разны. Но главные черты едины.

В M_n -группе кластера определенное (свое для каждого кластера) число валентных электронов делокализовано по валентным n -центровым валентным МО. Это означает, что в M_n -группе между атомами M образуются ковалентные связи, причем при взаимодействии главным образом валентных $(n - 1)d$ - 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 МО, 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 у низковалентных кластеров с π -акцепторными лигандами сильного поля. Сосредоточение электронной плотности $M-M$ в M_n -группе на валентных n -центровых МО влечет существенные изменения в межэлектронных взаимодействиях в кластерном комплексе в целом и особым образом «группирует» его молекулярные орбитали по энергиям, сокращает область энергий, в пределах которой находятся МО связей $M-L$ и псевдоатомные орбитали лигандов по сравнению с более широкими возможностями энергетического распределения МО в мономерном комплексе. Поэтому валентные рентгенофотоэлектронные 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 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 МО М—М (число, симметрия, кратность вырождения, электронная заселенность этих МО) позволяют определять наиболее стабильные, 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 (24 e) для октаэдрического (O_h) кластера предопределяет 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 (12 e) для тетраэдрического (T_d) кластера предопределяет устойчивость четырехъядерного кластера нульвалентного иридия с лигандами сильного поля (CO) — $Ir_4(CO)_{12}$ и т. д.

Характер пространственного распределения валентной электронной плотности в кластере позволяет разделить электронную систему кластера как полиэдрической молекулы на две независимые подсистемы: *экзополлиэдрическую* и *скелетную* (M_n), что напоминает известное выделение σ - и π -электронных систем в ароматических молекулах. В электронной структуре n -вершинных *клозополиэдрических* молекул с треугольными гранями (*клозо- n -вершинников* или *дельтаэдров*) существуют $(n + 1)$ связывающих МО, составленных преимущественно из орбиталей атомов полиэдрического каркаса M_n , являющихся верхними по энергии связывающими МО и отделенных от разрыхляющих МО значительным энергетическим интервалом. 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*-, *арахно*-, *гифо*-рядам соответственно. 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 существуют $(2n + 4)$ 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 количество 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 вводят 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 М—L зависит от характера связывания — терминального или μ_α -мостикового). Во многих случаях число КВЭ (N) на $12n$ (n — число атомов металла в полиэдре) больше числа скелетных электронов ($N_{\text{ск}}$), равного удвоенному числу СЭПП:

$$N = N_{\text{ск}} + 12n = (2n + 2) + 12n = 14n + 2. \quad (8.1)$$

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, характерные 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) равно 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 МО кластера на низколежащие связывающие (СВМО) и отделенные от них интервалом высоколежащие антисвязывающие (НЛАО). При координации лигандов с кластерным полиэдром СВМО существенно модифицируются вследствие участия в связывании М—L, а НЛАО изменяются меньше (из-за большей разницы в энергиях по сравнению с лигандными орбиталями) и остаются вакантными. Вычитая НЛАО из молекулярно-орбитальной диаграммы кластера, можно получить все СВМО и, стало быть, «магические числа» электронов, заселяющих СВМО данного M_n -полиэдра при его координации с лигандами. Полуколичественный критерий отделения НЛАО от СВМО таков: антисвязывающие МО кластера обычно расположены по энергии выше вакантных p -АО изолированного атома М. В отличие от эмпирического правила « $2n + 2$ », оперирующего внутриполиэдрической (скелетной) электронной конфигурацией, эта модель включает 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 (пентагональная пирамида, квадратная антипризма).

Число СВМО 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 М—М. Введение слагаемого X отражает многоцентровый характер связывания в кластере; $X = 0$ для полиэдров с вершинами порядка 3. Величины X для прочих кластеров, включая составленные из нескольких полиэдров, определяются по эмпирическим правилам.

Но эти и подобные схемы, правила и модели не охватывают многие кластерные комплексы и должны рассматриваться как имеющие ограниченную область применения в кластерной химии.

Принципы, определяющие архитектуру кластеров, отражающие изменения структурного типа металлополиэдра при изменении числа атомов М, учитывающие если не все, то многие факторы и параметры кластеров, можно вывести методами одной из наиболее современных и абстрактных областей математики — топологической интерпретации электронного строения кластерных систем.

Полиэдр из атомов М иногда называют *молекулярным графом* кластерного остова. В топологическом аспекте металлокластер — это молекула, содержащая непрерывный замкнутый контур из одинаковых (гомоядерный кластер) или разных (гетероядерный кластер) атомов М. Математическим условием существования полиэдрических молекул является *теорема Эйлера* для многогранников: $V + Г = P + 2$, где V , $Г$, P — числа 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 — 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 значениями матрицы смежности графа системы i -АО, представляющего 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 независимые одна от другой.

Появление дополнительной пары скелетных электронов в кластерах с открытой гранью легко обосновывается предположением 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 (*клозо*-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. Последнее в дельтаэдрических кластерах можно моделировать двумя предельными топологическими типами: топологиями D_n скелета соответствующего дельтаэдрического полиэдра и 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, устанавливать 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.

Для описания электронного и геометрического строения кластеров одной из наиболее подходящих и физически обоснованных является модель свободных электронов и разработанный в ее рам-

ках метод *тензорных поверхностных гармоник* (ТПГ). В этом методе используется теоретико-групповой принцип определения в явном виде узловой структуры молекулярных орбиталей кластерных комплексов (а значит 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 расположены 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) согласно теории возмущений на основе учета реальной симметрии кластера. Аналитические решения уравнения Шредингера, определяющие поведение свободного электрона на поверхности сферы — сферические гармоники Y_{LM} — используются для построения МО кластера в качестве коэффициентов при АО:

$$\Psi_{LM} = \sum_i c_{LM}(\theta_i, \varphi_i) \chi_i, \quad (8.2)$$

где

$$c_{LM} = \left[\frac{4\pi}{2L+1} \right]^{1/2} Y_{LM}. \quad (8.3)$$

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 разный вид в зависимости не только от квантовых чисел λ 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 — 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 — разрыхляющими; в n -вершинном кластере

P^n -МО распадаются на n четных связывающих P_p^n и n нечетных разрыхляющих \bar{P}_p^n -МО, что аналогично вышеуказанному 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, определенный характер — связывающий, несвязывающий или разрыхляющий, энергетическую последовательность и возможную электронную заселенность. В методе ТПГ определяют узловую структуру МО на основе теоретико-группового анализа. Для этого МО классифицируют по симметрии и узловым свойствам 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 дает способы построения МО и их разделения на связывающие, несвязывающие и разрыхляющие, но и подтверждает главный тезис: электронное строение кластера определяется незаполнением максимально разрыхляющих МО. Геометрия кластера определяется простым принципом — 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 МО 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 учитывается, что связывание и, соответственно, разрыхление для δ -орбиталей в 2—3 раза слабее, чем для π . 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. Пример: 86-электронный карбонильный кластер $[\text{Co}_6(\text{CO})_{14}]^{4-}$. В случае π -донорных лигандов число недоступных для заполнения МО увеличивается, что понижает «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 остав-

ляет 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 (5δ , 6π , 1σ) в $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ и 8 скелетных МО (1δ , 6π , 1σ) в $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$. Вместе с 60 электронами связей $M-L$ это объясняет числа 84 и 76 валентных электронов для этих кластеров.

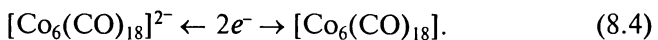
Теоретико-групповые соображения и идеи теории возмущений объясняют правило сохранения числа скелетных МО исходного полиэдра M_n при образовании «шапок» над его гранями (принцип *кэппинга*). Общее объяснение этого правила таково: приведенные по симметрии орбитали атомов шапок почти всегда находят подходящих 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, непригодных по энергии для заполнения электронами. Исключения из правила возникают, когда симметризованные орбитали шапок из-за отсутствия подходящей связывающей МО взаимодействуют с разрыхляющей МО.

Находит объяснение и валентное поведение атома, находящегося внутри кластерного полиэдра M_n . Его участие в связывании сводится к добавлению валентных электронов при неизменном числе скелетных электронов полиэдра. Все валентные АО такого атома обычно находят подходящих по симметрии партнеров среди связывающих МО полиэдра 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.

Уже отмечалось 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 альтернативных структур (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 определить, что $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ с 86 КВЭ ($14n + 2$) будет октаэдром, а $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ со 170 КВЭ ($14n + 2$) — икосаэдром. Эти две структуры особенно устойчивы, что является одной из закономерностей, объяснимой в рамках метода ТПГ. В соответствующих этим структурам точечных группах симметрии O_h и I_h скелетные МО подразделяются на чисто связывающие и полностью разрыхляю-

щие; это 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 ($60 + 12 \times 2$), в соответствии с правилом незаполнения максимально разрыхляющих МО, в двухшапочный тетраэдр при потере двух электронов:



Для кластерных комплексов переходных металлов действует более общая взаимосвязь между электронным строением и геометрической структурой, чем только соотношение числа КВЭ с конфигурацией ядер. Число $(14n + 2)$ определяет дельтаэдрическую топологию полиэдров M_n с n -вершинами. Согласно 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 определяемое с помощью теории групп изменение топологии МО: появление пары несвязывающих обычно ВЗМО, что определяет тогда $(n + 2)$ скелетных электронных пар *нидо*-полиэдра M_{n-1} . Возможность незаполнения этих несвязывающих МО определяет второе «магическое число» 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 M связан с тремя другими атомами M . Трехсвязные полиэдры распространены достаточно широко, особенно в форме призматов, кубанов, тетраэдранов, кунееанов; 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 $M-M$.

Экспериментальные рентгенофотоэлектронные спектры валентной области и теоретически рассчитанные плотности электронных состояний для разных по составу и геометрии кластеров M_nL_m согласованно указывают на *дестабилизацию валентных* занятых делокализованных МО (особенно типа $M-M$) в электронной структуре M_nL_m по сравнению с соответствующими валентными орбиталями свободных атомов M . 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 экзотермический эффект образования химических связей (особенно связей $M-M$). Одновременно рентгенофотоэлектронные спектры всегда указывают на значительную *стабилизацию остовных* уровней атомов M при вовлечении их валентных электронов в связи $M-L$ и $M-M$ в кластерах M_nL_m . Экзотермический эффект образования кластера во многом обусловлен стабилизацией остовных уровней атомов M в результате уменьшения их экранирования вследствие делокализации валентных электронов атомов M 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 M на МО связей $M-M$ 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 M (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 $M-M$, обуславливает повышенную прочность кластерных комплексов по сравнению с соответствующими им моноядерными комплексами и, наконец, объясняет существование кластеров.

При делокализации валентных электронов атомов M в M_n -группе их кинетическая энергия уменьшается ($\Delta T_1 < 0$), а потенциальная энергия возрастает из-за повышения энергии межэлектронного отталкивания и перетекания электронной плотности из районов ядер в районы связей, т.е. из-за уменьшения зарядовой плотности в околядерной области ($\Delta V_1 > 0$). Напротив, вызываемое валентной делокализацией уменьшение экранирования внутренних уровней атомов M 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 ($\Delta E < 0$) при соблюдении 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 рентгенофотоэлектронных 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 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 внутривещными атомами (Н, С, N, S, P, As, Sb). Включенный 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 обычно оказываются атомы с повышенной электроотрицательностью. Прежде всего роль внутривещного атома сводится 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 внутри M_n -группы.

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. 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 так, 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 -компонента в связях М—М такое расположение лигандов наиболее благоприятно для энергетической стабилизации дативных π -связей М—СО и карбонильного кластера в целом. Такова, например, структура тетраэдрического кластера $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 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; эти группы «отогнуты» наружу Ir_4 -тетраэдра, и валентный угол С—Iг—Iг равен 150° (значительно меньше линейного 180°). Такое искажение структуры $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ приводит, естественно, к некоторой дестабилизации дативных π -связей Иг—СО.

В изоэлектронном четырехъядерном карбонильном кластере $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ связи М—СО значительно короче, и поэтому из-за резко возрастающих стерических препятствий кластер $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ с тетраэдрической структурой энергетически нестабилен: в тетраэдрическом $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ СО-группы были бы слишком «отогнуты» наружу Co_4 -тетраэдра, и тем самым, 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 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ оказывается конформационно измененным по сравнению с $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ и в энергетически стабильном состоянии приобретает структуру с симметрией S_3 , где три лиганда из 12 оказываются мостиковыми. Появление карбонильного кластера $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 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 с π -акцепторными лигандами сильного поля) π -связей М—М, а также угловое распределение валентных молекулярных $2\pi^*$ -орбиталей СО-групп, образующих необходимые для энергетической стабилизации карбонильного кластера дативные π -связи М—СО, объясняют конформационные превращения карбонильных кластеров $3d$ -элементов, их существование в виде молекулярных структур с мостиковыми лигандами и отсутствие подобных явлений для кластерных соединений карбониллов $5d$ -элементов.

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 треугольные, тетраэдрические или октаэдрические фрагменты, соединенные общими вершинами, ребрами или треугольными гранями.

Образование средних кластеров можно представить как реализацию более компактных кластерных структур образованием шапок над гранями малых кластерных полиэдров или конденсацией 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 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. Число 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 . Такие 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} (D_{3h}) 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 количества атомов M в M_n -группе кластерного комплекса. Так, число атомов металла в сферически симметричных полиэдрах с кубооктаэдрической упа-

ковкой $n = 1 + \sum_1^z (10z^2 + 2)$, где z — число слоев вокруг центрального атома металла.

Кластерами с «магическими числами» n в для них являются M_{13} , M_{55} , M_{147} , M_{309} , M_{561} .

Квазисферическое расположение атомов M в больших кластерах согласуется со структурной нежесткостью n -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 падению числа лигандов, связанных с одним атомом M «поверхности». Следствием уменьшения соотношения числа лигандов и числа атомов M при увеличении размера кластера является уменьшение количества валентных электронов, вносимых координированными лигандами в связывание в кластерном комплексе, и соответственное увеличение количества валентных электронов, вносимых атомами M во взаимодействия $M-M$. Это означает, что формальная валентность атомов M увеличивается за счет кластерных связей $M-M$ и падает 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 6) является достаточно частое включение внутреннего атома (H, C, Si, P, S, As и др.) в полость кластерного 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, у атома углерода, находящегося в полости «скрученного» куба M_8 в структуре $[Co_8C(CO)_{18}]^{2-}$, КЧ = 8! Связи между внутренним атомом (при участии всех его валентных электронов) и атомами M соответствующего M_n -полиэдра стабилизируют кластер. При этом присутствие внутриполиэдрического стабилизирующего центра приводит, по-видимому, к ослаблению суперароматической системы скелетного связывания в кластере.

8.2. Физическая природа связей М—М в кластерах

В кластерной химии особое, центральное место занимают теоретические представления о физической природе кластерных связей М—М. Первые представления о природе кластерных связей М—М восходят к априорным суждениям о локализованном и ковалентном характере этих связей по причине малого числа атомов М в кластере и отсутствия проводимости у многих кластерных соединений. Эффекты химического сдвига К- и L-линий атомов М в рентгеновских эмиссионных спектрах и внутренних уровней атомов М в рентгенофотоэлектронных спектрах кластерных комплексов непосредственно выявляют дополнительную (сверх связей М—L) делокализацию зарядовой плотности валентных электронов атомов М в кластерах M_nL_m . Именно она и может быть отнесена к гомоатомным ковалентным связям М—М.

Эти же эффекты химического сдвига позволяют заключить, что кластерные связи М—М не похожи на обычные металлические связи по способу распределения зарядовой плотности участвующих в них валентных электронов атомов М. На резкие отличия кластерных связей М—М 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 разной геометрией ядерной конфигурации подтверждают эти представления и указывают на высокую степень делокализации и сосредоточения валентных, главным образом $(n - 1)$, d -электронов атомов М во взаимодействиях М—М. Кластерные связи М—М — делокализованные многоцентровые, но жестко ограниченные числом атомов М в M_n -группе, близки по природе к ковалентным связям; 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 [104].

Этот ясный и весьма общий взгляд на природу кластерных связей М—М объясняет многое в физико-химических свойствах полиядерных комплексов, прежде всего наиболее простых из них двухъядерных, в том числе безлигандных димеров M_2 . Вместе с тем результаты дифракционных определений и теоретических расчетов деформационной электронной плотности (ДЭП), представляющей разность электронной плотности реальной молекулярной системы и электронной плотности «промолекулы»:

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum_n \rho_n(\mathbf{r}), \quad (8.5)$$

показывают, что в кластерах с мостиковыми лигандами и без таковых невелики (иногда весьма незначительны) максимумы ДЭП на связях ММ и внутри M_n -групп. Эта черта электронной структуры кластерных соединений на первый взгляд противоречит традиционным 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 М (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 существенно разные детали и специфические особенности (например, рост величины пика ДЭП между атомами М по мере сокращения R_{M-M} наряду с отсутствием симбатности в изменении ДЭП для σ -, π -, δ -компонентов М—М).

Вообще для кластеров наблюдается весьма сложное многообразие 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} — кратностью связи, R_{M-M} , E_{M-M} , n_{M-M} — эффективным числом валентных электронов в двухцентровых связях М—М.

Все изложенные представления не имеют общей основы, разнохарактерны и не универсальны. Они не снимают вопроса о деталях взаимодействия валентных $(n - 1)d$ -электронов атомов М в связях М—М в M_nL_m . Необходимо альтернативное (по отношению к ковалентным моделям) объяснение природы связей М—М, например, с учетом *обменных взаимодействий*. Систематические исследования магнитных свойств двухъядерных комплексов с интерпретацией результатов в моделях Гейзенберга — Дирака — Ван-Флека и обменных каналов показывают, что обменные взаимодействия в двухъядерных комплексах с прямыми связями М—М между парамагнитными ионами в высокоспиновом состоянии ($S \geq 1$) отвечают антиферромагнитным взаимодействиям. Оно может быть описано суммой обменных параметров $2J_{ij}$ парных взаимодействий между i -м неспаренным электроном иона a и j -м неспаренным электроном иона b :

$$-2J_{\Sigma} = -2\sum_{ij} J_{ij} = -2J4S_aS_b, \quad (8.6)$$

где S_a и S_b — спины этих ионов; $4S_aS_b$ — число обменных каналов.

Даже сильные перекрывания М—М могут быть недостаточны для чистого диамагнетизма. Последний обычно возникает при

$$-2J = -2J_{\Sigma}/(4S_aS_b) < 1000 \text{ см}^{-1},$$

т.е. условия наблюдения антиферромагнетизма, из которого следует, что системы с высокими спинами и, следовательно, с

большим числом обменных каналов включая антиферромагнитные взаимодействия даже при сильном обменном спаривании, т.е. в присутствии связей М—М. В кластерах возможно нетривиальное сочетание ковалентной связи М—М с такими взаимодействиями.

В итоге, природу связей М—М в кластерах переходных металлов можно лучше понять на основе представлений о сочетании ковалентных (CV) и антиферромагнитных (AF) взаимодействий М—М, точнее о соотношении вклада разных структур (конфигураций) в полную волновую функцию. Это впервые было сделано применительно к двухъядерным безмостиковым комплексам Cr_2L_8 ($\text{Cr}^{\text{II}}, d^4, D_{4h}$). 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 ППЭ в область коротких расстояний Cr—Cr. Лишь при конфигурационном взаимодействии, включающем смешение конфигураций ${}^1A_{1g}(\delta^2)$ и ${}^1A_{1g}(\delta^{*2})$:

$$\left. \begin{aligned} \langle {}^1A_{1g}(\delta^{*2}) | H | {}^1A_{1g}(\delta^2) \rangle &= K = (\gamma_{AA} - \gamma_{AB})/2, \\ E_{1A_{1g}}(\delta^2) - E_{1A_{1g}}(\delta^{*2}) &= -4 \langle \delta_A | H | \delta_B \rangle = -4\beta(\delta_A\delta_B), \end{aligned} \right\} \quad (8.7)$$

в полном соответствии с экспериментом нижним по энергии оказывается синглет ${}^1A_{1g}$, и основное состояние описывается как суперпозиция исходной и электронно-возбужденной конфигураций:

$$\left. \begin{aligned} {}^1A_{1g} &= [{}^1A_{1g}(\delta^2) + {}^1A_{1g}(\delta^{*2})] / \sqrt{2}, \\ {}^1A_{1g} &= |\sigma^2\pi^4\delta_A\bar{\delta}_B| + |\sigma^2\pi^4\bar{\delta}_A\delta_B|. \end{aligned} \right\} \quad (8.8)$$

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 $\text{Cr}_{(1)}$ и *down spin* электроном на $\text{Cr}_{(2)}$ и наоборот. Смешивание этих двух конфигураций обеспечивает большую стабилизацию.

При больших $R_{\text{M-M}}$ в Cr_2 -кластере наименьшей энергией обладает состояние с антиферромагнитными взаимодействиями (AF; $K_{\text{M-M}} = 0$) 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 AF-взаимодействиями характеризуется разными спинами для разных пространственных орбиталей:

$$\Psi^{\text{UNF}} = \left| \sigma_A^\alpha \pi_{xA}^\alpha \pi_{yA}^\alpha \delta_A^\alpha \bar{\sigma}_B^\beta \bar{\pi}_{xB}^\beta \bar{\pi}_{yB}^\beta \bar{\delta}_B^\beta \right|. \quad (8.9)$$

При малых R_{M-M} в Cr_2 -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 много больше, чем для Cr_2 -кластеров. Поэтому для реальных кластеров Mo_2 CV-состояния представляются доминирующими. Показательно, что на картах ДЭП для двух одинаковых двухъядерных кластеров $Cr_2(O_2CCH_3)_4$ 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 Cr_2 и Mo_2 изучена с использованием теории локальной спиновой плотности. Результаты самосогласованных расчетов полной энергии (при точном совпадении D_e , R_e , ω_e для Cr_2 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 12-электронная конфигурация M_2 имеет вид:

$$\left(1\sigma_{A(d)}^\uparrow\right)\left(1\sigma_{B(d)}^\downarrow\right)\left(\pi_{A(d)}^\uparrow\right)^2\left(\pi_{B(d)}^\downarrow\right)^2\left(2\sigma_{A(s)}^\uparrow\right)\left(2\sigma_{B(s)}^\downarrow\right)\left(\delta_{A(d)}^\uparrow\right)^2\left(\delta_{B(d)}^\downarrow\right)^2,$$

где указаны спиновая ориентация, атомы (A, B) и атомные одноэлектронные состояния (s , d), из которых в основном образованы заселенные орбитали. Результаты дают полную картину взаимодействий между обменом и связыванием в этих кратносвязанных магнитных молекулах: для сохранения большей части спиновой энергии вклад атомных компонент в МО модифицируется так, чтобы занятые орбитали находились главным образом на атоме с благоприятной спиновой ориентацией.

CV- и AF-состояния — две экстремальные возможности описания взаимодействий M—M в двухъядерных кластерах переходных металлов. Полное конфигурационное взаимодействие для всей совокупности d -орбитального распределения валентных электронов дает наиболее адекватную картину электронного строения этих двухъядерных кластеров. Показательна большая 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, их энергии близки.

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 стабилизации остовных уровней атомов М, описанной для CV-структуры кластера, то и для AF-структуры она сохраняется, поскольку зарядовая плотность неспаренных валентных $(n - 1)d$ -электронов более диффузна (из-за изменений в межэлектронных взаимодействиях), чем в свободных атомах М, что и определяет энергетическую стабилизацию атомного остова М. Эта стабилизация проявляется в рентгеновских эмиссионных и рентгенофотоэлектронных спектрах кластеров

На основе высокоэнергетических спектров и результатов квантово-химического анализа можно считать связи М—М в кластерах переходных металлов ковалентными взаимодействиями $(n - 1)d$ -орбиталей атомов М с учетом смешивания разных 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 (о.ц.к), кубических или гексагональных плотноупакованных (к.п.у или г.п.у). Известное *правило Юм — Розери* для интерметаллических сплавов распространяется на структуры псевдо-плотноупакованных кластеров высокой нуклеарности. К тому же, плотность состояний безлигандных кластеров быстро приближается (сходится) к плотности состояний компактных металлов при числе атомов М, равном 13 — гранецентрированная кубическая решетка (г.ц.к.) или 15 — о.ц.к решетка.

Сопоставление характеристик связей М—М в кластерах переходных металлов и в соответствующих компактных металлах (металлических кристаллах) указывает на значительный вклад d -орбиталей атомов М 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 большой нуклеарности оказываются весьма нетривиальными (недавно это было показано на их магнитных свойствах), что позволяет предполагать существование нового состояния — «метаметаллического».

8.3. Электронно-возбужденные состояния кластеров

Кластерные комплексы d -элементов интенсивно поглощают свет в видимой и УФ-областях благодаря разнообразным по симметрии и по энергии электронным переходам с занятых (обычно связывающих) молекулярных орбиталей М—М 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, имеющие преимущественно d -электронный характер.

Переход кластера в электронно-возбужденное состояние (ЭВС) при облучении светом вызывает ряд последствий, зависящих как от индивидуальности кластера, так и от параметров возбуждающего излучения. При одинаковых значениях λ , но M_nL_m разных типов и, наоборот, для одного и того же M_nL_m , но разных λ , наиболее вероятны разные фотопревращения.

На электронно-возбужденном кластере протекают люминесценция (электронные переходы из ЭВС), фоторедокспроцессы 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 M—M (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 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 электронную структуру кластера и, возможно, 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 связей M—M в M_n -группе делокализованных МО. Изменения в электронной структуре кластера описывают в 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 двух- или многоцентровых взаимодействий в комплексе (это определяется вариационными коэффициентами в МО). Поэтому фотоиндуцированные изменения электронной заселенности МО (обычно — уменьшение для связывающих МО и увеличение для разрыхляющих) разупрочняют 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 переходе 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 предопределяют во многом разное фотохимическое поведение этих кластеров двух типов.

Для кластеров с лигандами слабого поля, где 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, 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 относительно числа остающихся заселенными связывающих МО $M-M$, не приводит к значительному уменьшению прочности связей в M_n -ядре кластера и стабильности кластера M_nL_m .

Отметим большое время жизни таких кластеров в электронно-возбужденных состояниях (например, 200 мкс для $Mo_6Cl_{14}^{2+}$). Этому возможно следующее объяснение. При возбуждении валентных электронов на разрыхляющие МО $M-M$, делокализованные по нескольким M -центрам, происходит стабилизация остовных уровней сразу нескольких атомов M в M_n -группе (тех атомов M , валентные орбитали которых составляют заселяющиеся при возбуждении разрыхляющие МО $M-M$). При радиационном же девозбуждении возвращение сразу нескольких остовных атомов M в прежние энергетические состояния требует, конечно, значительного времени.

При возбуждении кластеров с лигандами сильного поля, где связи $M-M$ обычно одинарные (двухэлектронные, σ -типа), молекулярных орбиталей $M-M$ меньше и они содержат значительный вклад лигандных орбиталей, электронные переходы резко увеличивают электронную заселенность разрыхляющих МО, отвечающих 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 происходит люминесценция.

Но еще чаще в таких кластерах при фотовозбуждении разрываются связи $M-M$ и/или $M-L$. Это определяется атомным составом заселяющихся в ЭВС разрыхляющих МО — являются ли они орбиталями преимущественно $M-M$ - или $M-L$ -типа, либо вообще имеют иные характеристики. В соответствии с этим ослабляются, наиболее вероятно, связи $M-M$ или $M-L$, либо происходят другие преобразования электронно-ядерной 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 свойственен 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) характерна 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 $M-M$. Эти кластеры устойчивы к возбуждению потому, что разрушается только часть из всех компонентов кратной связи $M-M$ или разрушается только часть из большого числа одинарных связей $M-M$. Тем самым сохраняется кластерная структура.

Для кластеров с лигандами сильного поля (π -электроны в основном в связях $M-L$, существенный вклад лигандных орбиталей в близкие по энергии граничные МО, ответственные за связи $M-M$), напротив, более характерны фотостимулированные процессы как в M_n -ядре кластера, так и в его лигандной короне, часто сопровождающиеся разрушением связей $M-M$ и/или $M-L$. 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 $M-M$ очень сильно ослабляются 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 M на атомы M' другого переходного металла) возбуждение сопровождается ослаблением или разрушением строго определенных связей $M-M$ и/или $M-L$, что определяется базисным составом тех разрыхляющих МО, на которые происходят электронные переходы в ЭВС.

8.4. Реакционная способность кластеров

В кластерной химии на первый план выдвигаются исследования реакционной способности кластеров и тех уникальных их свойств, которые часто радикально изменяют традиционные представления теории реакционной способности координационных соединений.

Большинство известных реакций кластерных комплексов можно разделить на происходящие в основных и в электронно-возбужденных состояниях.

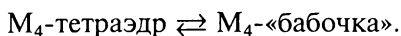
К первым относятся многочисленные реакции замещения лигандов (с сохранением или изменением типа лигандов), реакции замещения атомов металла при сохранении нуклеарности кластера, конформационные превращения с изменением структуры лигандной короны и одновременным сохранением структуры M_n -группы, реакции 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 на такое же число 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 *клиззо*-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 *клиззо*-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, так как 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 МО ВЗМО и НСМО, тогда как в фотовозбуждении вовлекаются не только граничные МО, но, как правило, и некоторые дополнительные МО. Как и при фотовозбуждении, в редокс-реакциях кластеров число электронов уменьшается на связывающих МО (окисление) или увеличивается 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 M . Как и при фотовозбуждении, редокс-превращения кластеров сопровождаются разными эффектами в зависимости от индивидуальных характеристик атомов M кластера и от природы лигандов (слабого или сильного поля). Здесь так же, как и при переходе кластера в ЭВС, возможны изменение стереохимии кластера при сохранении числа атомов M в M_n -группе, отщепление или присоединение одного или нескольких атомов M от или к M_n -группе, т.е. изменение нуклеарности кластерного остова (часто окислительная дегградация), полный разрыв связей $M-M$ 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 разные. В одних случаях изменяется в основном электронная структура связей $M-M$ в M_n -группе, в других — параметры терминальных и главным образом мостиковых связей $M-L$. Происходящий при восстановлении кластера переход ковалентных связей $M-L$ в донорно-акцепторные упрочняет электронные взаимодействия между атомами M , причем не только из-за увеличения кратности связей $M-M$ (за счет вовлечения в эти связи электронов, «освобождающихся» из связей $M-L$), 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, широкий спектр донорных и акцепторных свойств, множественность стабильных состояний окисления металла. Делокализация валентных электронов по МО М—М 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 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.

Часто кластеры обладают умеренными окислительно-восстановительными потенциалами; по-видимому, это позволяет им быть составной частью многоядерных ферментов — природные объекты не могут включать 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 внутрисполостными 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 М—М в M_n -группе, а также принимая во внимание, что в гетерометаллических кластерах с разными атомами М и М' внутрисполостной атом увеличивает неравномерность в распределении валентной электронной плотности на атомах М и М' и тем самым усиливает различия в поведении этих атомов в реакциях реорганизации кластера. Известные примеры реакций замещения и/или изменения нуклеарности кластеров, включающих внутрисполостные атомы, можно объяснить, исходя из изменений в делокализации валентных электронов в связях М—М в M_n -группе, в экранировании валентными электронами остовных уровней атомов М, в энергии этих уровней и в суммарной энер-

гии связей $M-M$ в M_n -группе. Здесь действует простое правило: отщепление, замещение или присоединение атома M к M_n -группе происходит в направлении увеличения различий в энергиях валентных $(n-1)d$ -орбиталей атомов M в M_n -группе, т.е. в направлении возрастания неравномерности распределения валентной электронной плотности на разных атомах M в M_n -группе, что дополнительно стабилизирует остов атомов M .

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 $M-M$ в M_n -группе, реорганизация металлокластера M_n , фотостимулированные реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, каталитические реакции.

Редокс-реакции кластеров в ЭВС отличает то, что кластеры, как и мооядерные комплексы переходных металлов, изменяют (усиливают) свои окислительные и восстановительные свойства при электронном возбуждении. Причина такого усиления 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 несколько одновременных превращений.

8.5. Кластерный катализ

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»:

- совокупность большого числа валентных d -электронов атомов M во взаимодействиях $M-M$ в M_n -группе, регионы связывания в M_n -группе, низкая формальная валентность атомов M ;
- весьма значительная электронодонорная и электроноакцепторная способности граничных (верхних занятых и нижних свободных) МО кластера M_nL_m , основной вклад в которые вносят валентные d -орбитали атомов M и которые отвечают взаимодействиям $M-M$ в кластере;
- многоорбитальный, многоэлектронный, многоцентровый характер связей между атомами M кластера M_nL_m и координированной молекулой, присущий этим σ - и π -взаимодействиям синер-

гический эффект двусторонних переносов валентного электронного заряда;

- многообразии структурных характеристик кластеров, способствующее оптимальной координации активируемой молекулы;

- 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;

- снятие запрета по симметрии для протекания какой-либо реакции с участием координированной и активированной молекулы, создание наиболее благоприятных условий для такой реакции сообразно правилам сохранения орбитальной симметрии.

Результаты количественных оценок активации координированных молекул всегда подтверждают, во-первых, значительно бóльшую активацию кластерными комплексами в сравнении с аналогичными моноядерными (кластерный эффект), во-вторых, предпочтительность орбитальных переносов зарядов, отвечающих на качке электронной плотности на разрыхляющие МО координированной молекулы с металлокластера M_n . Активация мало зависит от индивидуальности переходного металла, усиливается (ослабевает) при включении в кластер M_nL_m лигандов с меньшими (бóльшими), чем у координированной молекулы, π -акцепторными свойствами. Наиболее влияют на активацию способы координации молекулы на M_n -группе — μ_2 , μ_3 , μ_4 — мостиковые (в возрастающем порядке) и более сложные варианты, когда двухатомная молекула (или двухатомный фрагмент многоатомной системы) координируется металлокластером M_n так, что не только оба атома, но и зарядовая плотность координированной молекулы оказываются связаны с несколькими кластерными атомами M . Одна из самых эффективных активаций наблюдается для молекулы CO , координированной «плашмя» треугольным Nb_3 -кластером (параллельно его плоскости) и претерпевшей при этом столь сильную дестабилизацию, что можно говорить о разрушении CO на два слабо связанных атома. Для такой сильной активации приближение граничных орбиталей недостаточно: необходимо учитывать уменьшение заселенности не только занятой $5\sigma^2$ -МО, но и занятой $1\pi^4$ -МО CO -группы.

Для активации координирующихся молекул наиболее перспективны стереохимически открытые кластеры, характеризующиеся отсутствием одного или нескольких атомов M 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 M или сильным пространственным искажением этой координационной сферы. Для стереохимически открытых кластеров особенно значительна анизотропия L_A распределения валентного электронного заряда в про-

странстве того или иного атома М (анизотропия атома в молекулярной системе есть мера несферического искажения распределения электронной плотности в атоме):

$$L_A = \sum_{\lambda \in A} \sum_{\lambda' \in A} P_{\lambda\lambda'}^2 - \sum_l \left(\sum_{\lambda=l^2+1}^{\lambda=(l+1)^2} P_{\lambda\lambda} \right) \frac{1}{2l+1}, \quad (8.10)$$

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; $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{occ} C_{i\lambda} C_{i\sigma}$ — элементы матрицы плотности; $\sum_{\lambda \in A} P_{\lambda\lambda}$ — сумма всех орбитальных плотностей на атоме А.

Для электронной структуры стереохимически открытых кластеров свойственна значительно меньшая энергетическая разность между ВЗМО и НСМО, чем для закрытых форм. Все это и предопределяет повышенную способность стереохимически открытых кластеров к многоцентровому, многоорбитальному, многоэлектронному взаимодействию с координированной молекулой-субстратом и тем самым — их способность катализировать многоэлектронные окислительно-восстановительные реакции.

Активация координированной кластером молекулы непосредственно ведет к кластерному катализу. Каталитическая способность кластерных комплексов переходных металлов особенно ярко проявляется в окислительно-восстановительных реакциях и прежде всего в протекающих с переносом электронов редокс-расщеплениях 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), от их геометрического и электронного строения, 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) предопределяют 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 СО. 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 высокой кратности, с повышенными энергиями МО М—М. Третья модификация — активация молекулы с малой электроноакцепторной 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.

В этих модификациях кластерного катализа редокс-реакций активирующей реакцию кластер выступает в роли перераспределителя или переносчика электронов в процессах окислительного, гомолитического или гетеролитического присоединения.

Важное свойство кластерных комплексов, основанное на наличии у них нескольких координирующих М-центров (в M_n -группе) — 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: уменьшение электронной заселенности валентных МО связей М—М кластера стабилизирует остовные орбитали атомов М, повышая устойчивость M_n -группы кластера и обеспечивая 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 много 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.

Отметим 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 M с делокализацией электронов и перекрывании валентных орбиталей атомов M и/или с участием мостиковых лигандов. Главное — многоядерный комплекс в активном центре фермента снимает ограничения на многоэлектронные переносы в системе «фермент — субстрат», казалось бы, запрещенные энергетически или кинетически. Единственно возможным механизмом 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, изменением орбитальной симметрии. Эффективности переноса электронов способствует многоорбитальное перекрывание в донорно-акцепторных взаимодействиях, 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 M в активных центрах ферментов в многоядерные ансамбли, сопровождающееся взаимодействием валентных орбиталей атомов M , приводит к образованию густой (в энергетическом аспекте) сети делокализованных МО с незначительно отличающимися энергиями, обеспечивает высокую электронную емкость и оптимальные электроно-донорно-акцепторные свойства многоядерного ансамбля. В такой многоядерной системе изменение заряда при электронном переносе довольно равномерно распределяется по нескольким ядрам, и в целом изменения ядерной конфигурации могут быть минимальными. Именно поэтому одна из основных функций кластерных ферментов состоит в переносе электронов.

Глава 9

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Как и любая иная наука, химическая кинетика имеет две составные части: феноменологическую и структурную. *Феноменологическая* часть химической кинетики — это законы баланса (законы сохранения), не затрагивающие атомно-молекулярное строение вещества, и они уже были представлены в гл. 2 и 3. *Структурная* же часть химической кинетики занимается именно той стороной неравновесных химических явлений, которые существенно зависят от атомно-молекулярной структуры вещества. Вот этой структурной части химической кинетики и посвящена настоящая глава.

9.1. Кинетическое уравнение Больцмана

Рассмотрим газ в замкнутом объеме, состоящий из частиц нескольких сортов. Сорт частиц будем обозначать индексом a или b . Если ввести функцию распределения $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ по времени t , импульсам \mathbf{p} и координатам \mathbf{r} частиц, то для плотности числа частиц сорта a в единице объема получим выражение

$$\int f_a d\mathbf{p}_a = n_a, \quad (9.1)$$

а для полного числа частиц сорта a — аналогичное выражение

$$\int f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, t) d\mathbf{r}_a d\mathbf{p}_a = N_a. \quad (9.2)$$

Внутренние степени свободы молекул можно учесть, введя дополнительный аргумент в функции распределения $f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, s, t)$. Но поскольку молекулы являются квантовыми объектами, то их внутренние состояния характеризуются квантовыми числами, пробегающими дискретный набор значений. Поэтому молекулы сорта a в разных внутренних состояниях могут рассматриваться как час-

тицы 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 году предложил следующее интегро-дифференциальное уравнение [64]:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, t)}{\partial t} + \mathbf{v}_a \frac{\partial f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, t)}{\partial \mathbf{r}_a} + \mathbf{F}_a \frac{\partial f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, t)}{\partial \mathbf{p}_a} = \\ & = \sum_b \int K \int \left\{ f_a(\mathbf{p}'_a, \mathbf{r}_a, t) f_b(\mathbf{p}'_b, \mathbf{r}_b, t) - f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, t) f_b(\mathbf{p}_b, \mathbf{r}_b, t) \right\} \times \\ & \quad \times W_{ab}(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b | \mathbf{p}'_a, \mathbf{p}'_b) \delta(\mathbf{p}_a + \mathbf{p}_b - \mathbf{p}'_a - \mathbf{p}'_b) \times \\ & \quad \times \delta(E_a + E_b - E'_a - E'_b) d\mathbf{p}_b d\mathbf{p}'_a d\mathbf{p}'_b, \end{aligned} \quad (9.3)$$

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

$$\begin{aligned} & W_{ab}(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b | \mathbf{p}'_a, \mathbf{p}'_b) \delta(\mathbf{p}_a + \mathbf{p}_b - \mathbf{p}'_a - \mathbf{p}'_b) \delta(E_a + E_b - E'_a - E'_b) \equiv \\ & \equiv w_{ab}(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b, | \mathbf{p}'_a, \mathbf{p}'_b) \end{aligned} \quad (9.4)$$

представляет 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:

$$\mathbf{F}_a = m_a \mathbf{g}, \quad (9.5)$$

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 Лоренца

$$\mathbf{F}_a = e_a \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v}_a, \mathbf{B}] \right). \quad (9.6)$$

Величину (9.4) можно записать в другом виде:

$$W_{ab}(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b | \mathbf{p}'_a, \mathbf{p}'_b) d\mathbf{p}'_a = v_{ab} d\sigma_{ab} dE'_a, \quad (9.7)$$

$$\text{где} \quad d\sigma_{ab} = d\sigma_{ab}(v_{ab}, \theta, \varphi) \quad (9.8)$$

является эффективным сечением рассеяния частиц a и b при их столкновении в элемент телесного угла $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$; v_{ab} — относительная скорость сталкивающихся молекул,

$$\mathbf{v}_{ab} = \frac{\mathbf{p}_a}{m_a} - \frac{\mathbf{p}_b}{m_b}. \quad (9.9)$$

В результате кинетическое уравнение (9.3) можно записать более компактно:

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} + \mathbf{v}_a \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{r}_a} + \mathbf{F}_a \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{p}_a} = \sum_b \int (f'_a f'_b - f_a f_b) \nu_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_b, \quad (9.10)$$

где «интеграл столкновений» в правой части обозначают следующим образом:

$$\int (f'_a f'_b - f_a f_b) \nu_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_b = I_{ab} [f_a, f_b]. \quad (9.11)$$

Покажем, как одно кинетическое уравнение Больцмана (9.3) (или (9.10)) является источником целых областей знания в физической химии и собственно химии.

9.2. Распределение Максвелла

Рассмотрим случай отсутствия внешних сил, которые могли бы приводить к нарушению равновесия. Будем также считать, что при равновесии распределение частиц пространственно однородно. Поскольку при равновесии частная производная $\partial f_a / \partial t = 0$, то при равновесии левые части (9.3) (или (9.10)) равны нулю, т.е.

$$\int (f'_a f'_b - f_a f_b) \nu_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_b = 0. \quad (9.12)$$

Уравнение (9.12) может быть удовлетворено, если тождественно равно нулю подинтегральное выражение в скобках, т.е.

$$f'_a f'_b = f_a f_b \quad (9.13)$$

или

$$\ln f_a + \ln f_b = \ln f'_a + \ln f'_b. \quad (9.14)$$

Формула (9.14) означает, что сумма логарифмов функций распределения сохраняется при изменении их аргументов, происходящем в результате столкновения частиц. Но из (9.4) видно, что уравнение (9.12) предполагает соблюдение закона сохранения полного импульса и полной энергии сталкивающихся частиц:

$$\mathbf{p}_a + \mathbf{p}_b = \mathbf{p}'_a + \mathbf{p}'_b, \quad (9.15)$$

$$\frac{p_a^2}{2m_a} + \frac{p_b^2}{2m_b} = \frac{(p'_a)^2}{2m_a} + \frac{(p'_b)^2}{2m_b}. \quad (9.16)$$

Из (9.15), (9.16) следует, что выполнение формулы (9.14) возможно, если только $\ln f_a$ является линейной комбинацией импульса p_a и энергии $p_a^2 / (2m_a)$:

$$\ln f_a = c_1 \frac{p_a^2}{2m_a} + c_2 p_a + c_a, \quad (9.17)$$

где c_1, c_2, c_3 — постоянные. С учетом нормировки (9.1) получаем из (9.17)

$$f_a(\mathbf{p}_a) = \frac{n_a}{(2\pi m_a kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{(\mathbf{p}_a - m_a \mathbf{v}_0)^2}{2m_a kT}\right), \quad (9.18)$$

где T — температура газа; k — постоянная Больцмана; \mathbf{v}_0 — средняя скорость газа:

$$\int \mathbf{p}_a f_a(\mathbf{p}_a) d\mathbf{p}_a = n_a m_a \mathbf{v}_0. \quad (9.19)$$

Последнее соотношение можно проверить непосредственно подстановкой (9.18) под знак интеграла (9.19). Аналогично прямые вычисления убеждают, что

$$\int \frac{(\mathbf{p}_a - m_a \mathbf{v}_0)^2}{2m_a} f_a(\mathbf{p}_a) d\mathbf{p}_a = \frac{3}{2} kT n_a. \quad (9.20)$$

Формула (9.18) представляет *равновесное распределение молекул газа по импульсам*, найденное Дж. Максвеллом в 1860 г. Таким образом, максвеллово равновесное распределение молекул получается как одно из решений (точнее — равновесное решение) кинетического уравнения Больцмана (9.3).

Распределение (9.18) не содержит импульса в предэкспоненциальном множителе вследствие того, что в (9.18) 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 (9.18) имеем [42]:

$$f(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right), \quad (9.21)$$

где N — полное число молекул (массы m) в системе.

Из (9.21) непосредственно получается равновесное распределение молекул по их кинетическим энергиям $E = mv^2/2$:

$$f(E) = (2N/\sqrt{\pi})(kT)^{-3/2} \sqrt{E} \exp[-E/(kT)]. \quad (9.22)$$

Интегрированием (9.22) от E_a до ∞ получаем число молекул, кинетическая энергия которых превышает E_a :

$$N_{E>E_a} = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{E_a}{kT}\right) \approx 2N \sqrt{\frac{E_a}{\pi kT}} e^{-\frac{E_a}{kT}} \left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{kT}{E_a}\right) - \frac{1}{4}\left(\frac{kT}{E_a}\right)^2 + \dots\right], \quad (9.23)$$

где Γ — неполная гамма-функция [192]. Эта величина интересна для химиков в связи с вычислением доли «активных» молекул.

9.3. H -теорема Больцмана

Рассмотрим газ в отсутствие внешних сил, считая распределение частиц пространственно-однородным. Тогда уравнение (9.10) упрощается:

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} = \sum_b \int \{f'_a f'_b - f_a f_b\} v_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_b. \quad (9.24)$$

Введем так называемую H -функцию Больцмана:

$$H(t) = \sum_a \int f_a(\mathbf{p}_a, t) \ln[f_a(\mathbf{p}_a, t)] d\mathbf{p}_a. \quad (9.25)$$

Дифференцирование обеих частей уравнения (9.25) дает:

$$\frac{dH}{dt} = \sum_a \int [1 + \ln f_a] \frac{\partial f_a}{\partial t} d\mathbf{p}_a. \quad (9.26)$$

Использование кинетического уравнения (9.24) позволяет модифицировать правую часть (9.26):

$$\begin{aligned} & \sum_{ab} \int [1 + \ln f_a] (f'_a f'_b - f_a f_b) v_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b = \\ & = \frac{1}{2} \sum_{ab} \int [2 + \ln(f_a f_b)] (f'_a f'_b - f_a f_b) v_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b = \\ & = \frac{1}{4} \sum \int [2 + \ln(f_a f_b) - 2 - \ln(f'_a f'_b)] (f'_a f'_b - f_a f_b) v_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b, \end{aligned} \quad (9.27)$$

где в последнем равенстве учтено, что $d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b = d\mathbf{p}'_a d\mathbf{p}'_b$, а относительная скорость (9.9) и дифференциальное сечение (9.8) не меняются при замене импульсов до соударений (без штрихов) на импульсы после соударений (со штрихами). Таким образом, (9.26) можно переписать в виде:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \sum_{ab} \int \left(\ln \frac{f'_a f'_b}{f_a f_b} \right) [f'_a f'_b - f_a f_b] v_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b. \quad (9.28)$$

Под знаком интеграла в (9.28) — функция

$$F(x, y) = (x - y) \ln(x/y), \quad (9.29)$$

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 (9.28) следует, что всегда

$$dH/dt \leq 0. \quad (9.30)$$

Л. Больцман первый обратил внимание на то, что если H -функцию идентифицировать с энтропией S , то из (9.30) вытекает закон возрастания энтропии:

$$dS/dt \geq 0. \quad (9.31)$$

Таким образом, *второе начало термодинамики* (9.31) и, следовательно, огромная область химических знаний автоматически следуют из кинетического уравнения Больцмана (9.3).

9.4. Уравнения гидро(газо)динамики

Проинтегрируем по импульсам уравнение (9.10), используя нормировку (9.1); получим

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (n_a \langle \mathbf{v}_a \rangle) = \sum_b \int (f'_a f'_b - f_a f_b) \mathbf{v}_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b, \quad (9.32)$$

где средняя скорость газа

$$\langle \mathbf{v}_a \rangle = \frac{1}{n_a} \int \mathbf{v}_a f(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}, t) d\mathbf{p}_a. \quad (9.33)$$

Поскольку \mathbf{v}_{ab} и $d\sigma_{ab}$ не изменяются при замене штрихованных переменных на нештрихованные, то интеграл в правой части (9.32) оказывается полностью симметричным по отношению к штрихованным и не штрихованным переменным. Поэтому половину его можно заменить на

$$\frac{1}{2} \int \{f_a f_b - f'_a f'_b\} \mathbf{v}_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b$$

и сократить с оставшейся половиной. В результате, (9.32) упрощается:

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} + \text{div} (n_a \mathbf{v}_0 + n_0 \langle \mathbf{V}_a \rangle) = 0. \quad (9.34)$$

Здесь учтено, что $\langle \mathbf{v}_a \rangle = \mathbf{v}_0 + \langle \mathbf{V}_a \rangle$; \mathbf{v}_a является локальной тепловой скоростью

$$\langle \mathbf{V}_a(\mathbf{v}_a, \mathbf{r}, t) \rangle = \int (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_0) f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}, t) d\mathbf{p}_a = \langle \mathbf{v}_a - \mathbf{v}_0 \rangle, \quad (9.35)$$

обладающей свойством

$$\sum_a n_a m_a \langle \mathbf{V}_a \rangle = \sum_a n_a m_a \langle \mathbf{v}_a \rangle - \mathbf{v}_0 \sum_a n_a m_a = 0. \quad (9.36)$$

Умножив (9.34) на m_a , просуммировав по сортам частиц и учтя (9.36), получим

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \rho \mathbf{v}_0 = 0, \quad (9.37)$$

где плотность газа

$$\sum_a n_a m_a \langle \mathbf{V}_a \rangle = \sum_a n_a m_a \langle \mathbf{v}_a \rangle - \mathbf{v}_0 \sum_a n_a m_a = 0. \quad (9.38)$$

Таким образом, из кинетического уравнения Больцмана (9.3) мы вывели *уравнение непрерывности* (9.37) газо(гидро)динамического потока. Применимость уравнения даже шире: оно связывает плотность и скорость при течении каких угодно газа, жидкости (для несжимаемой жидкости $\operatorname{div} \mathbf{v} = 0$, а сжимаемой жидкостью моделируется газ).

Из (9.10) можно вывести и уравнения движения газа ([64, §8]):

$$\frac{\partial v_{0i}}{\partial t} + \left(\mathbf{v}_0 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) v_{0i} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P_{ik}}{\partial r_k} + \frac{1}{\rho} \sum_a n_a \mathbf{F}_{ai}, \quad (9.39)$$

где элементы полного тензора давлений (напряжений) газа

$$P_{ik} = \sum_a P_{aik} = \sum_a m_a n_a \langle V_{ai} V_{ak} \rangle; \quad (9.40)$$

$$m_a n_a \langle V_{ax} V_a \rangle = m_a \int V_{ax} V_a f_a d\mathbf{p}_a; \quad (9.41)$$

$i = 1, 2, 3$ — индекс.

Уравнения (9.39) — не что иное, как уравнения гидродинамики в эйлеровой форме ([193, §115]).

9.5. Первое начало термодинамики

Из кинетического уравнения Больцмана (9.10) выводится ([64, § 8]) уравнение переноса температуры:

$$\frac{3}{2} nk \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v}_0 \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \right) = -\operatorname{div} \mathbf{q} - \frac{\partial v_{0i}}{\partial r_k} P_{ik} + \sum_a n_a \mathbf{F}_a \langle V_a \rangle + \frac{3}{2} k T \operatorname{div} \sum_a n_a \langle V_a \rangle, \quad (9.42)$$

где \mathbf{q} — полный поток теплоты:

$$\mathbf{q} = \sum_a \mathbf{q}_a = \sum_a \frac{1}{2} m_a n_a \langle V_a^2 V_a \rangle = \sum_a \int \frac{1}{2} m_a V_a^2 V_a f_a d\mathbf{p}_a. \quad (9.43)$$

Уравнение переноса температуры (9.42) является фактически уравнением баланса энергии, следовательно из кинетического уравнения Больцмана (9.3) как частный случай вытекает первое начало термодинамики. А доказательство H -теоремы Больцмана, (9.30) или (9.31), означает, что из кинетического уравнения Больцмана как частный случай вытекает и второе начало термодинамики. [Из того же уравнения (9.3) были выведены уравнения гидрогазодинамики (9.37) и (9.39).]

Таким образом, кинетическое уравнение Больцмана включает как частные случаи целые области физической химии. Но кинетическое уравнение Больцмана включает также огромные области собственно химии.

9.6. Приближенные решения

С математической точки зрения (9.3) является уравнением, для которого нет общих методов аналитического решения ни конечно-го, ни в виде каких-либо бесконечных рядов или последовательностей. Тем не менее доказано существование решений (9.3) (см. Дополнение II в [65] и гл. 2 в [194]), что может служить базой для развития численных методов с использованием компьютеров [40].

Однако для некоторых частных видов вероятности (9.7) или сечения (9.8) кинетическое уравнение (9.3) допускает решение в явном виде! В таких случаях (9.3) называют *модельным уравнением* ([65, гл. VI; 194, гл. 4]). Происхождение этого термина таково. Из-за сложной структуры интеграла столкновений (9.11) для него предлагались 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 *максвелловы 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 [195], что для таких молекул пространственно-однородное уравнение Больцмана

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega d\mathbf{w} h(\cos \vartheta) [f(\mathbf{v}, t) f(\mathbf{w}, t) - f(\mathbf{v}', t) f(\mathbf{w}', t)] \quad (9.44)$$

имеет аналитическое неравновесное решение:

$$f(\mathbf{v}, t) = [\exp(-0,5v^2/\alpha)] (2\pi\alpha)^{-3/2} [5\alpha - 3 + v^2(1-\alpha)] / (2\alpha), \quad (9.45)$$

где

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-\lambda/(t - t_0)]; \quad (9.46)$$

$f(\mathbf{v}, t)$ — безразмерная функция распределения по скоростям; v' — угол рассеяния для столкновения $(\mathbf{v}) + (\mathbf{w}) \rightarrow (\mathbf{v}') + (\mathbf{w}')$; $d\Omega = \sin \nu d\Phi d\nu$; $h(\cos \nu)$ — частота столкновений, равная произведению относительной скорости $g \equiv |\mathbf{v} - \mathbf{w}|$ и дифференциального поперечного сечения. Для максвелловских молекул h зависит лишь от угла ν . Более полную информацию об уравнении Больцмана для максвелловского газа и других модельных интегралов столкновений можно найти в [196—198].

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 [199]

$$\varphi(r) = 4\varepsilon[(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6], \quad (9.47)$$

где ε — максимум энергии притяжения двух молекул, соответствующий расстоянию $r = 2^{1/6}r_0$. Для полярных молекул наиболее широко используют потенциал Штокмайера [199], равный сумме потенциала Леннарда — Джонса и слагаемого, зависящего от угла, описывающего взаимную ориентацию полярных молекул. Для потенциала (9.47) и иных, еще более сложных, потенциалов ни о каких аналитических решениях кинетического уравнения Больцмана не может быть и речи. Но чтобы получить хотя бы приближенные решения, используют разные варианты теории возмущений [65]. Для этого искомую функцию распределения $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ разлагают в ряд по степеням некоторого параметра ξ :

$$f = \sum_{j=0}^{\infty} \xi^j f_j, \quad (9.48)$$

где f_0 — равновесное распределение (9.18). Подставим (9.48) в уравнение (9.3) для однокомпонентного газа и ограничимся только членами, содержащими ξ не выше, чем в 1-й степени:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_0}{\partial t} + \xi \frac{\partial f_1}{\partial t} + \nu \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} + F \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} + \xi \left(\nu \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} + F \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{p}} \right) = \\ & = \int \dots \int \{ f_0(\mathbf{p}'_1) f_0(\mathbf{p}'_2) - f_0(\mathbf{p}_1) f_0(\mathbf{p}_2) \} w_{aa} d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}_2 + \\ & + \xi \int \dots \int \{ f_1(\mathbf{p}'_1) + f_1(\mathbf{p}'_2) - f_1(\mathbf{p}_1) - f_1(\mathbf{p}_2) \} f_0 w_{aa} d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}_2. \end{aligned} \quad (9.49)$$

В силу свойств равновесного распределения (9.18) имеем $\partial f_0 / \partial t = 0$; с учетом (9.12)

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_1}{\partial t} + \nu \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} + F \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{p}} + \frac{1}{\xi} \left(\nu \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} + F \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} \right) = \\ & = f_0 \int \dots \int \{ f_1(\mathbf{p}'_1) + f_1(\mathbf{p}'_2) - f_1(\mathbf{p}_1) - f_1(\mathbf{p}_2) \} w_{aa} d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}_2. \end{aligned} \quad (9.50)$$

Полученное уравнение для неизвестной функции f_1 является *линейным* интегро-дифференциальным, методы решения этих уравнений хорошо разработаны. Интеграл в правой части (9.50) называют *линеаризованным интегралом столкновений*, а метод линеаризации называют *методом Энскога — Чепмена*. Из линеаризованного уравнения Больцмана (9.50) удастся в хорошем приближении получить выражения для таких кинетических коэффициентов газа, как вязкость, теплопроводность, коэффициенты диффузии и термодиффузии. Например, в случае простого газа непроницаемых шариков диаметром d и массой m получается следующее выражение для вязкости:

$$\eta = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{mkT}}{d^2}. \quad (9.51)$$

Если же в степенном ряду (9.48) учесть также и члены, содержащие ξ^2 , то получится более точное выражение для вязкости [64]:

$$\eta = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{mkT}}{d^2} \left(1 + \frac{3}{202} \right). \quad (9.52)$$

Как видно, поправка составляет всего 1,5%, так что дальнейшее увеличение точности получаемых кинетических коэффициентов эффективнее достигать не увеличением числа учитываемых членов в разложении (9.48), а более точным моделированием потенциала межмолекулярных взаимодействий.

Сравнение формул (9.51) и (9.52) показывает, что ряд (9.48) сходится довольно быстро, так что переход от (9.3) к линеаризованному уравнению (9.50) не является слишком большой капитуляцией перед математическими трудностями. Более того, в ряде практически важных физико-химических задач линеаризованное уравнение (9.50) оказывается точным! Такие задачи возникают при рассмотрении переноса нейтронов в газовом замедлителе, переносе электронов в твердых телах и слабоионизованных газах и переносе излучения в оптически толстых средах [65]. Линейное уравнение Больцмана особенно широко применяется в теории переноса нейтронов в связи с развитием технологии ядерных реакторов. В области химии высоких энергий [200] и радиохимии линеаризованное уравнение Больцмана оказывается единственно адекватным теоретическим аппаратом при рассмотрении нейтронной активации толстых мишеней, поведения «горячих атомов», атомов отдачи и других аналогичных задач.

Чтобы получить, к примеру, коэффициент диффузии, необходимо вместо одного уравнения (9.50) решить систему двух линеаризованных уравнений для функции f_{a1} (описывающей частицы сорта «а» с массой m_a) и f_{b1} (описывающей частицы сорта «b» с массой m_b). Тогда в качестве первого приближения метода Энскога—Чепмена для коэффициента диффузии получают [64]

$$D_{ab} = - \frac{N_a \rho}{N m_b} \sqrt{\frac{kT}{2m_a}} c_a(0), \quad (9.53)$$

где $\rho = \sum N_a m_a$ — плотность газа, (N_a/N) — молярная доля компонента «а»; $c_a(0)$ — первый коэффициент в разложении по ортогональным полиномам Сонина—Лагерра $c_a(x) = \sum_{j=0}^{\infty} c_a(j) L_j^{3/2}(x)$:

$$c_b(0) = - \frac{N_a \sqrt{m_a}}{N_b \sqrt{m_b}} c_a(0), \quad (9.54)$$

$$c_a(0) = \left[-\frac{8\rho N_a \sqrt{\mu}}{3m_b \sqrt{m_a} \pi} \int_0^\infty x^5 e^{-x^2} Q^{(1)} \left(x \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} \right) dx \right]^{-1}, \quad (9.55)$$

$$Q^{(1)}(v_{ab}) = \int d\sigma \left(1 - \frac{nv_{ab}}{v_{ab}} \right) = \int d\sigma (1 - \cos\theta), \quad (9.56)$$

$$\mu = m_a m_b / (m_a + m_b). \quad (9.57)$$

В частности, для газа непроницаемых шариков с диаметрами d_a и d_b [64]:

$$d\sigma = (d_a + d_b)^2 \sin\theta d\theta d\varphi / 16; \quad Q^{(1)} = \pi (d_a + d_b)^2 / 4;$$

$$D_{ab} = \frac{3}{2\sqrt{2}\pi} \frac{\sqrt{kT/\mu}}{N (d_a + d_b)^2}, \quad (9.58)$$

где N — полное число молекул в 1 см^3 .

Формулы (9.18), (9.22), (9.23), (9.31), (9.37), (9.39), (9.51), (9.58) 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*.

9.7. Учет химической реакции

Кинетическое уравнение (9.3) можно обобщить в другом направлении — учесть помимо упругих столкновений молекул также и столкновения, приводящие к химической реакции:



Если процесс (9.59) характеризуется реакционным сечением

$$\sigma_{ab}^* = \sigma_{ab}^*(|v_a - v_b|), \quad (9.60)$$

то вместо (9.10) следует записывать следующее более общее кинетическое уравнение [15, 201]:

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} + v_a \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{r}_a} + F_a \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{p}_a} =$$

$$= \sum_b \int (f'_a f'_b - f_a f_b) v_{ab} d\sigma_{ab} d\mathbf{p}_b - \sum_b \int f_a f_b v_{ab} d\sigma_{ab}^* d\mathbf{p}_b. \quad (9.61)$$

Ограничимся случаем пространственной однородности и отсутствия внешних сил, после чего проинтегрируем обе части (9.61) по импульсам \mathbf{p}_a . Тогда, учитывая результаты п.9.4, выводим из (9.61):

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = - \sum_b \int f_a f_b v_{ab} d\sigma_{ab}^* d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b. \quad (9.62)$$

Таким образом, мы получили обобщение закона действующих масс химической кинетики, который для реакции (9.59) следовало записать следующим образом:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{AB} [A][B]. \quad (9.63)$$

Сравнение (9.63) с (9.62) показывает, что коэффициент скорости выражается через функцию распределения:

$$k_{AB} = \frac{\int v_{ab} f_a f_b d\sigma_{ab}^* dp_a dp_b}{\left(\int f_a dp_a\right)\left(\int f_b dp_b\right)}, \quad (9.64)$$

т. е. коэффициент скорости является средним от произведения $v_{ab}\sigma_{ab}^*$:

$$k_{AB} = \langle v_{ab}\sigma_{ab}^* \rangle. \quad (9.65)$$

При этом коэффициент скорости отнюдь не является *константой* скорости, пока функции распределения f_a и f_b не достигнут равновесных значений (9.18). Только по завершении столкновительной релаксации коэффициент k_{AB} потеряет зависимость от времени и концентраций $[A]$, $[B]$, т. е. окажется *константой* скорости. Следовательно, закон действующих масс (9.63) и константу скорости k_{AB} можно применять только для «больцманизированных» по поступательным степеням свободы компонентов А и В. В общем же случае в правой части (9.62) используют, как видно, *оператор скорости*.

Если сечение σ_{ab}^* не зависит от скорости v_{ab} , то (9.65) упрощается:

$$k_{AB} = \langle v_{ab} \rangle \langle \sigma_{ab}^* \rangle. \quad (9.66)$$

Формулы (9.65), (9.66) дают алгоритм для теоретического вычисления любой константы скорости k_{AB} , если из квантовомеханического расчета или из эксперимента установлен вид реакционного сечения (9.60).

Хотя ИУРАС рекомендует для бимолекулярных констант скорости размерность л/(моль · с), из (9.66) видно, что для k_{AB} более естественна размерность (длина)³/(частица · с), например,

$$k_{AB}, \frac{\text{см}^3}{\text{молекула} \cdot \text{с}} = \left(\langle v_{ab} \rangle, \frac{\text{см}}{\text{с}} \right) \left(\langle \sigma_{ab}^* \rangle, \frac{\text{см}^2}{\text{молекула}} \right). \quad (9.67)$$

Средняя скорость при любой температуре известна из закона Максвелла (9.21):

$$\langle v_{ab} \rangle = \sqrt{3kT/(2\mu_{ab})} \approx 1,22\sqrt{kT/\mu_{ab}}, \quad (9.68)$$

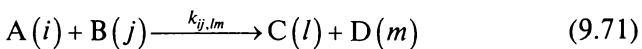
где приведенная масса

$$\mu_{ab} = m_a m_b / (m_a + m_b). \quad (9.69)$$

Формула (9.67) позволяет быстро оценивать величину (в единицах см²/молекула) реакционного сечения из измеренной константы скорости:

$$\langle \sigma_{ab}^* \rangle = k_{AB} / \langle v_{ab} \rangle. \quad (9.70)$$

Итак, мы убедились, что кинетические уравнения типа Больцмана включают как частные случаи не только всю термо- и газо-(гидро)динамику, но и всю газофазную кинетику. Формулы же (9.64)—(9.66) еще слишком общи. Но вся современная газофазная кинетика имеет дело с газами, почти достигшими термодинамического равновесия, так что функции распределения f_a и f_b слабо отличаются от равновесного распределения (9.18). В таких условиях для бимолекулярной реакции



вместо (9.64) имеет место следующая более простая формула [201]:

$$k_{ij,lm}(T) = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_0^\infty \sigma_{ij(lm)}^*(E_t) [\exp(-E_t/k)] \frac{E_t dE_t}{(kT)^2}, \quad (9.72)$$

где μ — приведенная масса (9.69) 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 (9.72) 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 обратным преобразованием Лапласа из (9.72) можно получить [202, 203]:

$$\sigma_{ij(lm)}^*(E_t) = \frac{1}{2\pi i E_t} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} k_{ij,lm}(\beta) e^{\beta E_t} \left(\frac{\pi\mu}{8\beta^3} \right)^{1/2} d\beta, \quad (9.73)$$

где $\beta = (kT)^{-1}$. Например, если реакционное сечение растет в степенной зависимости от энергии

$$\sigma^* = \sigma_0^* [E_t / (kT)]^j, \quad (j \geq 0), \quad (9.74)$$

то из (9.72) с помощью таблиц [204] получаем

$$k_{ij,lm} = \sigma_0^* \frac{\sqrt{8/\pi\mu}}{(kT)^{3/2}} \frac{(j+1)!}{(kT)^j} (kT)^{j+2} = (j+1)! \sigma_0^* \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \equiv \sigma_0 \sqrt{\frac{3kT}{2\mu}}. \quad (9.75)$$

Из (9.75) видно, что для самых разных значений показателя j (в реакционном сечении (9.74)) получается одна и та же температурная \sqrt{T} зависимость соответствующих констант скорости. Отсюда становится ясным, что попытки извлечь из констант скорости

информации 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 $\sigma_{ij,lm}^*$ в зависимости от энергии E_i и индексов i, j, l, m возможны только в экспериментах на молекулярных пучках [205].

Если для протекания элементарного акта (9.59) относительная поступательная энергия сталкивающихся партнеров должна превышать *потенциальный барьер* E_a , то в «больцманизированном» газе доля реагирующих молекул (в пренебрежении обратным процессом) представляется формулой (9.23). Это означает, что в таком газе константа скорости бимолекулярной реакции (9.59) зависит от температуры T по закону (9.23). Если в квадратных скобках оборвать степенной ряд уже на втором члене и пренебречь температурной зависимостью предэкспонента, то и получится известный закон Аррениуса для температурной зависимости констант скорости;

$$k(T) = A \exp[-E_a/(RT)], \quad (9.76)$$

где R — газовая постоянная.

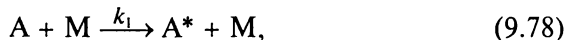
9.8. Детальная теория мономолекулярной реакции

Основой всех современных теорий мономолекулярных реакций является теория Линдемана (см. гл. 2), согласно которой процесс термического мономолекулярного распада или изомеризации



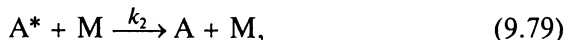
включает следующие три элементарные реакции:

1) активацию молекулы A (т.е. приобретение ею энергии, превышающей критическую величину 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 (9.78) — (9.80) уравнения обычной формальной кинетики, а затем положить концентрацию $[A^*]$ стационарной, то для полной скорости v процесса (9.77) получится уравнение (2.17), т. е.

$$k_{uni} = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3 / k_2}{1 + k_3 / k_2 [M]} [A]. \quad (9.81)$$

Главное достоинство теории Линдемана в том, что формула (9.81) естественно объясняет протекание процесса (9.77) по закону 1-го порядка в области очень высоких значений $[M]$:

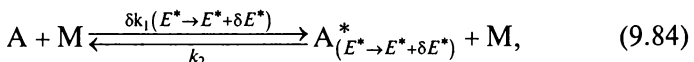
$$k_{uni} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] \quad (9.82)$$

и по закону 2-го порядка в области очень низких значений $[M]$:

$$k_{uni} = k_1 [M] [A]. \quad (9.83)$$

Однако подход Линдемана является всего лишь формально-кинетическим и не учитывает реальной структуры промежуточной активированной молекулы и реагирующих частиц. В результате, схема (9.78) — (9.80) не позволяет описать правильно ход зависимости v от $[M]$ во всем диапазоне изменения суммарной концентрации $[M]$ в тех случаях, где имелись экспериментальные данные.

Этого недостатка лишена теория *Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса* (теория *РПКМ*), в которой вместо (9.78) — (9.80) 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 схемы (9.84) — (9.85) получается следующая полная константа скорости первого порядка [17, 206]

$$k_{uni} = - \frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} = \int_{E^*=E_0}^{\infty} \frac{k_a(E^*) dk_1(E^* \rightarrow E^* + \delta E^*) / k_2}{1 + k_a(E^*) / k_2 [M]}, \quad (9.86)$$

где E_0 — критическая энергия мономолекулярной реакции в расчете на одну молекулу.

Выражение (9.86) уже вполне удовлетворительно описывает зависимость k_{uni} от $[M]$ для большинства исследованных термических мономолекулярных реакций [17, гл. VII]. Однако при высоких температурах экспериментальные измерения дают заметное

отклонение от предсказаний формулы (9.86) [207]. Причина в том, что процесс последовательной («лестничной» [208]) столкновительной активации молекулы А 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 (гл. 2). Например, в [209] в основу теоретического анализа положено *Управляющее уравнение (уравнение Паули)*

$$\frac{dN(E, t)}{dt} = \int_0^{\infty} P(E'/E)[M]ZN(E', t)dE' - Z[M]N(E, t) - k(E)N(E, t), \quad (9.87)$$

где $N(E, t) = g(E, t)N(t)$ — плотность частиц на уровне энергии E в момент t (здесь $g(E, t)$ — реальная функция плотности заселенности уровня энергии E); $P(E'/E)$ — вероятность перехода с уровня E на уровень E' ; Z — частота столкновений; $[M]$ — концентрация; $k(E)$ — удельная константа скорости на уровне энергии E . Для правильного описания мономолекулярного термического распада молекул N_2O , NO_2 и SO_2 (в ударных волнах) в [209] было предложено следующее ядро интегро-дифференциального уравнения (9.87):

$$P(E'/E) = \tilde{P}(E'/E) + \delta(E' - E) \left(1 - \int_0^{\infty} \tilde{P}(E'/E) dE' \right), \quad (9.88)$$

где

$$\tilde{P}(E'/E) = \frac{\rho(E')}{Q} \exp\left(-\frac{E'}{kT}\right) \times \frac{\rho(E') \exp\left(-\frac{E'}{kT}\right) \rho(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left\{ \rho(E') \exp\left(-\frac{E'}{kT}\right) + \rho(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right\}^2}, \quad (9.89)$$

$\rho(E)$ — плотность колебательных уровней; Q — статсумма. Форма ядра определяет среднюю энергию, передаваемую при столкновениях:

$$\langle \Delta E \rangle = \int_0^{\infty} (E' - E) P(E'/E) dE'. \quad (9.90)$$

В [207] использовалось следующее *Управляющее уравнение*:

$$\frac{d[A(E,t)]}{dt} = - \int_0^{\infty} Z(E)[M]P(E',E)[A(E',t)]dE' + \int_0^{\infty} Z(E')[M]P(E,E')[A(E',t)]dE' - k(E)[A(E,t)]. \quad (9.91)$$

Если учесть, что $[A(E,t)]$ — то же самое, что $N(E,t)$, и что

$$\int_0^{\infty} P(E',E)dE' = 1, \quad (9.92)$$

то видно, что (9.91) и (9.87) идентичны.

Глава 10

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА (РАВНОВЕСНАЯ И НЕРАВНОВЕСНАЯ)

10.1. Физико-химические системы

Теория систем была создана А. А. Богдановым (Малиновским) [210], который рассматривал ее как более общую и более формализованную теорию в сравнении с диалектическим материализмом. Теория систем была существенно развита Л. Берталанфи [211] и в настоящее время она представляет громадную область знания. Особое развитие получила теория управляемых систем (с обратной связью), самоорганизующихся систем, целеустремленных (развивающихся) систем и живых систем.

Теория физико-химических систем долгое время довольствовалась законами гегелевской диалектики (закон единства и борьбы противоположностей, закон перехода количественных изменений в качественные,...) [32], которые настолько неоспоримы и фундаментальны, что... мало что дают при планировании и выполнении конкретных физико-химических исследований. Лишь недавно в работах Г. Е. Скворцова [212—214] 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 соотно-

шений 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* (если состояние *неустойчиво*), либо *самоорганизационные* явления, 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 — трансформации и т. д.

Интенсивность внешнего воздействия можно характеризовать *фактором действия* (ДФ), а структура и энергетическая «емкость» системы определяются ее *структурным фактором* (СФ) [213]. Их отношение — *степень неравновесности*, достигнутая системой

$$\text{СНР} = \text{ДФ}/\text{СФ}, \quad (10.1)$$

определяется величинами

$$\Delta r = \lambda_i \left| \partial_x \ln(\rho/\rho_i) \right|, \quad \Delta t = \tau_i \left| \partial_t \ln(\rho/\rho_i) \right|, \quad (10.2)$$

где τ_i и λ_i — времена и длины, соответственно, характеризующие структуру системы; ρ — определяющая величина; ρ_i — «внутренний» параметр системы (ее структурная характеристика). Носителями структуры и являются *структурно-кинетические элементы* $\tau_i, \lambda_i, \rho_i$. 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 (*потенциал аномальности*). При этом СФ сразу за порогом растет быстрее, чем ДФ, в результате чего СНР падает (обобщение *принципа Ле-Шателье*) [213].

Вышеизложенная концепция позволяет систематизировать все физические явления посредством двумерной сети, где физические системы расположены в усложняющемся ряду материальных объектов (систем):

$$\left\| \begin{array}{l} \text{Элементарные} \\ \text{частицы} \end{array} \right. \rightarrow \text{Атомы} \rightarrow \text{Молекулы} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{Нано-} \rightarrow \dots \rightarrow \text{Космические} \rightarrow \text{Галактики} \left\| \right., \quad (10.3)$$

$$\text{структуры} \rightarrow \text{объекты}$$

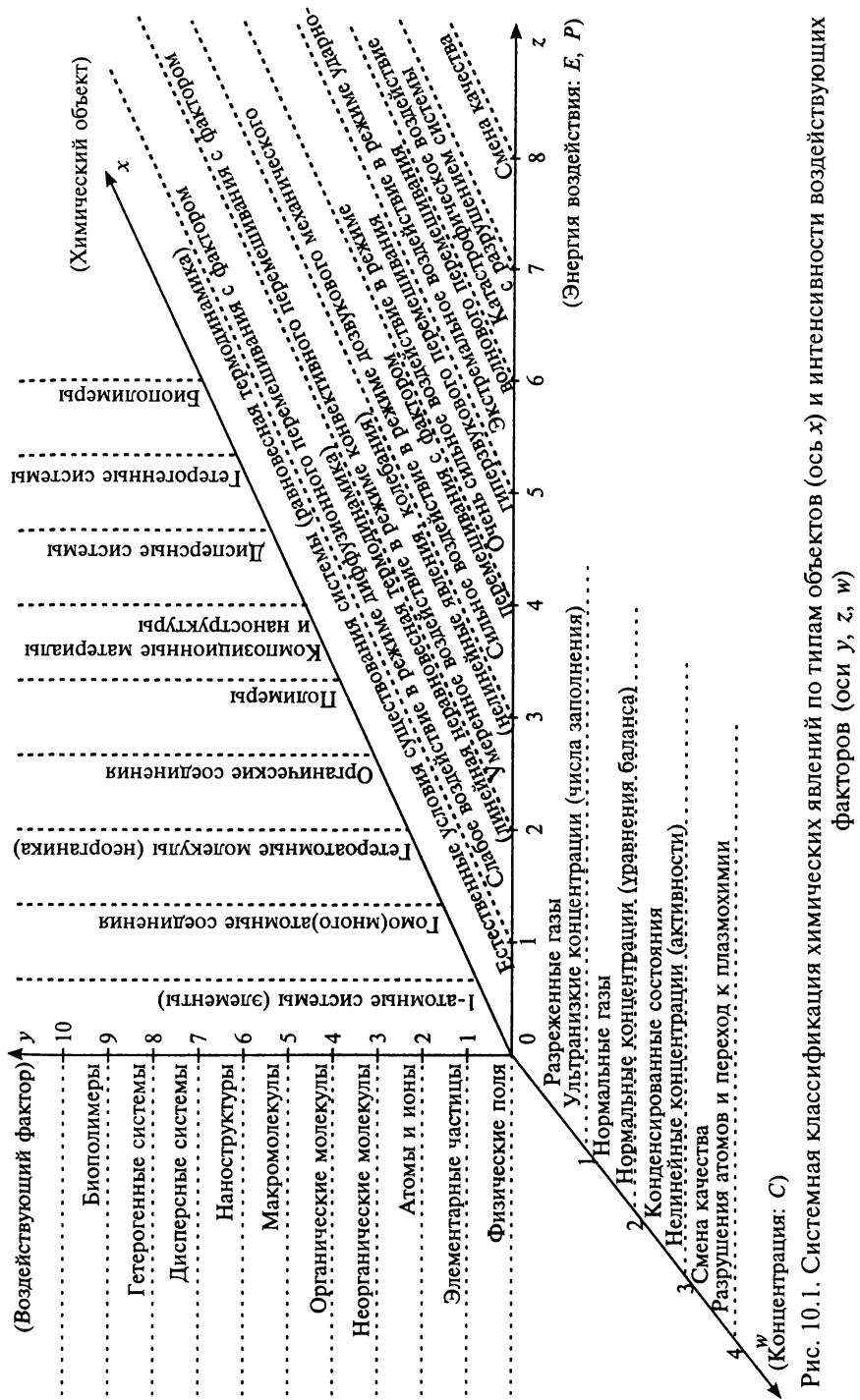


Рис. 10.1. Системная классификация химических явлений по типам объектов (ось x) и интенсивности воздействующих факторов (оси y, z, w)

а степеней неравновесности охарактеризована энергией и давлением, заключенными в систему.

При попытке применить аналогичную систематизацию к химическим явлениям выясняется, что двумерная картина оказывается недостаточной. Во-первых, *химическое* поведение любого из материальных объектов (10.3) существенно зависит от химической формы воздействующего фактора. Во-вторых, в области химических явлений в роли ДФ выступают не только энергия и давление, но и *концентрации* химических воздействующих факторов. В результате, все разнообразие химических явлений удастся систематизировать только с помощью четырехмерной картины (рис. 10.1). Например, феноменологическая равновесная химическая термодинамика на рис. 10.1 занимает область $0 \leq x \leq 10$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $1 \leq w \leq 3$. Равновесная статистическая термодинамика, в которой возможно вычисление всех макроскопических параметров системы из молекулярных параметров, 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 [215] 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 $0 \leq x \leq 8$, $0 \leq y \leq 5$, $2 \leq z \leq 6$, $1 \leq w \leq 4$. Таким образом из $9 \cdot 10 \cdot 8 \cdot 4 = 2880$ ячеек схемы рис. 10.1 современная химия охватывает лишь 1053, т.е. 36,6%. Это показывает, что в будущем развитии химии будут не только расширяться знания в уже существующих областях химической науки, но и будут возникать совершенно новые области химической науки. И схема, приведенная на рис. 10.1 позволяет предвидеть эти новые «точки роста». Кроме того, эта схема (рис. 10.1) показывает, что изложение даже основ всех областей современной теоретической химии в одной книге представляется делом безнадежным. Поэтому в этой главе мы лишь проиллюстрируем на нескольких областях химической науки универсальность системных закономерностей, представленных в концепции Г. Е. Скворцова.

10.2. Термодинамика

Область естественного существования химического вещества соответствует $0 \leq z \leq 1$ (см. рис. 10.1). В этой области вещество находится в состоянии термомеханического *равновесия* по всем параметрам. (По определению, *стационарное состояние* вещества — такое, при котором его *внутренняя энергия* (U) и все прочие параметры не изменяются с течением времени. Если же это состояние *устойчиво* относительно малых возмущений, то оно является *равновесным*.)

Простая гомогенная система (газ, пар или жидкость) описывается двумя парами переменных P , V (механика) и T , S (тепло) (P — давление, V — объем, T — температура, S — энтропия). Из

первого ($dU = \delta Q - PdV$) и второго ($dS = dQ/T$) начал термодинамики, с помощью этих переменных, получаем основное уравнение термомеханики

$$dU = TdS - PdV. \quad (10.4)$$

Отсюда следует, что U является функцией переменных S и V :

$$U = U(S, V). \quad (10.5)$$

Переменные T и P задаются производными:

$$T = (\partial U / \partial S)_V, \quad (10.6)$$

$$-P = (\partial U / \partial V)_S. \quad (10.7)$$

Если в замкнутой системе устранить связи, порождающие заторможенные состояния, то она будет стремиться к конечному состоянию, в котором согласно $dS/dt \geq 0$, энтропия максимальна. 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 состоять 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

$$\delta S \leq 0, \text{ если } \delta U = 0, \delta V = 0, \quad (10.8)$$

т. е.

$$S = S_{\max}, \text{ если } U = \text{const}, V = \text{const}. \quad (10.9)$$

Соотношение (10.8), или (10.9), является другой формой закона возрастания энтропии и как критерий равновесия было предложено еще Дж. Гиббсом [216]. Он дал также другую форму критерия равновесия:

$$\delta U \geq 0, \text{ если } \delta S = 0, \delta V = 0, \quad (10.10)$$

т. е.

$$U = U_{\min}, \text{ если } S = \text{const}, V = \text{const}. \quad (10.11)$$

Закон $dS/dt \geq 0$ или соотношение (10.9) означают *принцип максимума энтропии*, а соотношение (10.11) означает *принцип минимума внутренней энергии*. Второе начало термодинамики можно записать [216] в следующей форме:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}, \quad (10.12)$$

где ΔS — разность энтропий двух произвольных состояний (А и В) системы; $\delta Q_{\text{обр}}$ — количество тепла (dQ), подведенного к си-

способ обратимым путем. В общем случае в равновесной термодинамике возможны четыре варианта двух независимых переменных, из которых одна — термическая, а вторая — механическая:

$$S, V; S, P; T, V; T, P. \quad (10.13)$$

Этим четырем вариантам соответствуют следующие четыре функции:

$$\text{внутренняя энергия} \quad U(S, V), \quad (10.14a)$$

$$\text{энтальпия} \quad H(S, P) = U + PV, \quad (10.14б)$$

$$\text{свободная энергия Гельмгольца} \quad F(T, V) = U - TS, \quad (10.14в)$$

$$\text{свободная энергия Гиббса} \quad G(T, P) = U - TS + PV. \quad (10.14г)$$

Функции (10.14) называют *термодинамическими потенциалами*, так как из них можно получить сопряженные переменные дифференцированием этих функций по соответствующим аргументам аналогично тому, как в ньютоновой механике получают компоненты силы из потенциала последней. В табл. 10.1 суммированы соотношения между разными величинами равновесной термомеханики.

Для многокомпонентной системы с возможными химическими реакциями соотношения табл. 10.1 должны быть обобщены (табл. 10.2).

Ограничимся рассмотрением химических взаимопревращений компонентов при постоянном давлении (P) и постоянной температуре (T). Для этого случая имеем в условиях равновесия

$$\sigma G = 0,$$

где

$$G = U - TS + PV = H - TS. \quad (10.15)$$

Здесь

$$H = \sum_i n_i h_i(T), \quad (10.16)$$

Таблица 10.1

Соотношения между термодинамическими потенциалами и сопряженными переменными равновесной термодинамики

Потенциал (10.14)	Независимые переменные	Основное уравнение	Сопряженные переменные
U	V, S	$dU = TdS - PdV$	$T = (\partial U/\partial S)_V, \quad P = -\partial U/\partial V)_S$
H	P, S	$dH = TdS + VdP$	$T = (\partial H/\partial S)_P, \quad V = (\partial H/\partial P)_S$
F	V, T	$dF = -SdT - PdV$	$S = -(\partial F/\partial T)_V, \quad P = (\partial F/\partial V)_T$
G	P, T	$dG = -SdT + VdP$	$S = -(\partial G/\partial T)_P, \quad V = (\partial G/\partial P)_T$

**Соотношения между термодинамическими величинами
в многокомпонентной системе***

Потенциал		Фундаментальное уравнение
термодинамический	химический**	
U	$\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_j}$	$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$
H	$\mu_i = (\partial H / \partial n_i)_{S, P, n_j}$	$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$
F	$\mu_i = (\partial F / \partial n_i)_{T, V, n_j}$	$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$
G	$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_i}$	$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$

* n_i — число молей i -го компонента.

** Индекс n_j означает, что все n_i , по которым не ведется дифференцирование, являются постоянными.

$$S = \sum_i n_i [s_i(T, P) + R \ln(n/n_i)], \quad (10.17)$$

где h_i , s_i — соответственно парциальные молярные энтальпия и энтропия i -го компонента; $n = \sum_i n_i$; R — газовая постоянная.

Таким образом,

$$G = \sum_i n_i [g_i(T, P) - RT \ln(n/n_i)], \quad (10.18)$$

где

$$g_i(T, P) = h_i(T) - Ts_i(T, P). \quad (10.19)$$

Из (10.18) при постоянных P и T следует

$$\delta G = \sum_i \delta n_i [g_i(T, P) - RT \ln(n/n_i)] - RT \sum_i n_i - \delta \ln(n/n_i). \quad (10.20)$$

Поскольку $n = \sum_i n_i$, то в (10.20) последний член обращается в нуль, а потому условие равновесия (10.15) означает

$$\sum_i v_i [g_i(T, P) - RT \ln(n/n_i)] = 0, \quad (10.21)$$

где v_i — стехиометрический коэффициент, показывающий изменение δn_i — числа молей i -го компонента при рассматриваемой реакции:

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 : \dots = v_1 : v_2 : v_3 : \dots \quad (10.22)$$

(Для исходных компонентов $v_i < 0$, а для конечных продуктов $v_i > 0$.)

Потенцирование (10.21) приводит к закону действия масс:

$$K_p = \exp\left(-\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i g_i(P, T)\right), \quad (10.23)$$

где

$$K_p = \prod_i \left(\frac{n_i}{n}\right)^{\nu_i} \equiv \prod_i x_i^{\nu_i}. \quad (10.24)$$

Этот закон был установлен К. Гульдбергом и П. Вааге в 1867 г.

Итак, мы кратко очертили законы равновесной термодинамики (область $0 \leq z \leq 1$, рис. 10.1), 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 $2 \leq y \leq 5$, рис. 10.1), современная вычислительная техника позволяет вычислить 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 ($5 \leq y \leq 10$) остается 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, когда отклик системы *линейно* растет с величиной воздействия (область $1 \leq z \leq 2$, рис. 10.1). Начнем с феноменологических уравнений *линейной теории реакции*.

Если к равновесной системе приложены разные *движущие силы* X_j (или — *термодинамические*), то в ней возникают потоки 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:

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j, \quad (i = 1, \dots, n), \quad (10.25)$$

где L_{ij} — кинетические (феноменологические) коэффициенты, характеризующие реакцию системы на внешние силы. Уравнение (10.25) справедливо лишь для постоянных или, по крайней мере, медленно изменяющихся движущих сил. В самом же общем виде

(но еще в области линейного отклика системы) соотношение между потоками и движущими силами [214]:

$$J_i(x, t) = \sum_j \int d\tau \int dy L_{ij}(x - y, t - \tau) X_j(y, \tau). \quad (10.26)$$

Это *нелокальное* уравнение с запаздыванием необходимо использовать, когда возбуждающие силы очень быстро меняются в пространстве и времени.

Диагональные элементы матрицы $\|L_{ij}\|$ являются *коэффициентами переноса*. Их называют *собственными* коэффициентами, и они описывают «обычные» явления переноса. Например, если через J_1 обозначить поток тепла, а через X_1 — градиент температуры (∇T), то при отсутствии всех других процессов уравнение (10.25) будет означать $J_1 = L_{11}X_1 = L_{11}\nabla T$ (закон Фурье), где L_{11} — коэффициент теплопроводности. Если J_2 обозначить поток массы, а X_2 — градиент плотности ($\nabla \rho$), то при отсутствии иных процессов уравнение (10.25) будет означать $J_2 = L_{22}X_2 = L_{22}\nabla \rho$ (закон Фика), где L_{22} — коэффициент диффузии. Если J_3 обозначить электрический ток, а X_3 — градиент электрического потенциала (напряженность поля $\nabla \varphi = -E$), то при отсутствии иных процессов уравнение (10.25) будет означать $J_3 = L_{33}X_3 = -L_{33}\nabla E$ (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 тепла может происходить и перенос массы («термодиффузия») с коэффициентом пропорциональности L_{12} . Наоборот, при наличии градиента плотности возможен перенос не только массы, но и тепла с коэффициентом L_{21} и т. д. Два коэффициента L_{ij} и L_{ji} с одинаковыми индексами i и j называются *коэффициентами взаимности*. Они обладают свойством

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad (10.27)$$

которое является «микроскопическим» выражением «макроскопического» *принципа детального равновесия*, согласно которому при термодинамическом равновесии переходы любого типа полностью уравновешены обратными переходами. Равенства (10.27) называют *соотношениями взаимности Онзагера*.

Часть коэффициентов матрицы $\|L_{ij}\|$ может оказаться тождественно равной нулю вследствие свойств симметрии данной системы. В таком случае компоненты потоков зависят не от всех компонентов термодинамических сил. Это называют *принципом симметрии Кюри*. В частности, в изотропной системе линейно взаимосвязанными могут быть только потоки и силы одинаковой тензорной размерности. Поэтому матрица $\|L_{ij}\|$ (при подходящей нумерации индексов) оказывается квазидиагональной, т. е. состоящей из «бло-

ков», связывающих скалярные потоки со скалярными силами, векторные потоки с векторными силами и т. д. При этом скалярные скорости химических реакций зависят *только* от химического средства *всех* реакций («химический» блок матрицы $\|L_{ij}\|$).

Линейные уравнения (10.25) совместно с условиями симметрии (10.27) дают математическую формулировку вариационного принципа, называемого *принципом наименьшей диссипации*. Вместе с тем, если производство энтропии dS/dt в системе определить обычным образом:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i = \sum_{ij} L_{ij} \mathbf{X}_i \mathbf{X}_j, \quad (10.28)$$

то вариационный принцип для кинетических коэффициентов позволяет установить *принцип минимума производства энтропии* [201].

Все существующие руководства по феноменологической теории необратимых процессов рассматривают лишь процессы переноса, описываемые линейными соотношениями (10.25) градиентного характера [62]. 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 в. был эпохой зарождения, расцвета и завершения равновесной термомеханики, то линейная неравновесная термодинамика возникла и достигла высочайшего развития в XX в. К настоящему времени по неравновесной термодинамике написаны десятки монографий [62, 215—220] и получено огромное количество результатов. В [214] показано, что линейная теория реакции физико-химических систем эквивалентна применению кинетического уравнения Больцмана (9.10). Следует при этом подчеркнуть, что для обоснования *линейной* теории реакции системы достаточно использовать *линеаризованное* уравнение Больцмана. Так, в этой области ($1 \leq z \leq 2$, рис. 10.1) константы скорости любой химической реакции выражаются через функции распределения компонентов (f_a, f_b) не через общее соотношение (9.64), а через более частное соотношение (9.72), поскольку f_a и f_b отличаются от равновесного распределения (9.18) на малую величину.

Приведем еще один пример — уравнение баланса энтропии (см. (98.25) в [218] или (3.39) в [215]), получаемое в рамках неравновесной термодинамики из выражения для dU в табл. 10.2:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho S) = & -\nabla \left(\rho S \mathbf{u} + \frac{\mathbf{J}_q}{T} - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^m \mu_{\alpha} \mathbf{J}_{\alpha} \right) + \mathbf{J}_q \nabla (T^{-1}) - \\ & - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^m \mathbf{J}_{\alpha} \left[T \nabla \frac{\mu_{\alpha}}{T} - F_{\alpha} \right] + \frac{1}{T} \prod_{ik} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \frac{1}{T} \sum_{\beta=1}^n A_{\beta} \mathbf{J}_{\beta}. \end{aligned} \quad (10.29)$$

Здесь A_β означает химическое сродство β -й реакции

$$A_\beta = \sum_{\alpha=1}^m v_\alpha^\beta M_\alpha \mu_\alpha, \quad (10.30)$$

где n — число химических реакций; m — число химических компонентов; M_α — молярная масса α -компонента; $\rho = \sum \rho_\alpha$ — полная плотность газа; локальная скорость центра масс: $^\alpha$

$$\mathbf{u} = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha=1}^m \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha; \quad (10.31)$$

\mathbf{J}_q — тепловой поток; Π_{ik} — компоненты «вязкого» потока кинетической энергии с проекциями $(P\delta_{ik} - \Pi_{ik})u_i$, здесь $(P\delta_{ik} - \Pi_{ik})$ — «вязкий» поток импульса. Из (10.29) следует, что помимо конвективного потока энтропии $\rho S \mathbf{u}$ существует тепловой поток \mathbf{J}_q/T и диффузионный поток — $T^{-1} \sum_{\alpha} \mu_\alpha \mathbf{J}_\alpha$, а плотность источников энтропии определяется формулой (98.26) в [218] или (4.13) в [215]:

$$\sigma_s = \mathbf{J}_q \nabla (T^{-1}) - \sum_{\alpha=1}^m \mathbf{J}_\alpha \left[\nabla \left(\frac{\mu_\alpha}{T} \right) - \frac{\mathbf{F}_\alpha}{T} \right] + \frac{1}{T} \Pi_{ik} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \frac{1}{T} \sum_{\beta=1}^n A_\beta \mathbf{J}_\beta. \quad (10.32)$$

Из (10.32) видно, что производство энтропии в газе складывается из необратимых процессов четырех типов:

- 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 $(\partial u_i/\partial x_k)$;
- 4) химического сродства A_β ($\beta = 1, \dots, n$), которое обращается в нуль только по достижении термодинамического равновесия.

Выражение (10.29) билинейно, т.е. имеет вид (10.28): в нем каждое слагаемое состоит из произведения «поток \times сила». В [64, 215] показано, что (10.29) — (10.32) и все прочие соотношения *линейной* неравновесной термодинамики могут быть выведены из уравнения Больцмана использованием *первого* (т.е. *линейного*) приближения Энскога — см. формулы (9.48) — (9.50). Использование более точного второго (квадратичного) приближения Энскога приводит к более общим выражениям для потока энтропии по сравнению с макроскопическим выражением (10.29).

Итак, в области слабых воздействий ($1 \leq z \leq 2$, рис. 10.1) любые 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 ($2 \leq z \leq 3$) достигается режим конвективного перемешивания и нелинейные

явления типа ветвления решений кинетических уравнений (*бифуркации*) [221, 222] или самоорганизации конвективных потоков [219]. В этой области адекватное описание экспериментальных фактов возможно лишь на базе полного кинетического уравнения Больцмана (9.3) либо его *нелинейных* приближенных решений. Интересно, что в линейной области ($1 \leq z \leq 2$) 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* [223, 224].

В области еще более сильных воздействий ($3 \leq z \leq 4$ на рис. 10.1) 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. Дело в том, что для описания турбулентности необходимо использовать аппарат *корреляционных функций*, которые можно получить только из двух-, трехчастичных и т. д. функций распределения. К этой же области ($3 \leq z \leq 4$) следует отнести химические реакции горения и теплового взрыва [16, 225].

К области еще более сильных воздействий ($4 \leq z \leq 5$) следует отнести процессы цепного взрыва [225] 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 что известно. Между тем, в этих экстремальных условиях реализуются химические процессы и закономерности, мало похожие на то, что обнаружено 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 [226]. На этом эффекте уже разработан способ промышленного получения мелкодисперсных алмазных порошков, причем выход алмазного порошка достигает 8% от массы исходного ВВ типа С—Н—N—O [227].

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 линейным или даже аномальным образом. Так, в случае благородных газов (Ar) и некоторых простых молекулярных газов (CO_2 , CCl_2F_2) выполнены эксперименты с ударными волнами [228, 229], которые прямо указывают на *качественное* изменение *всех* свойств указанных газов при скоростях ударных волн, превышающих определенный порог (который зависит от начальных условий и типа

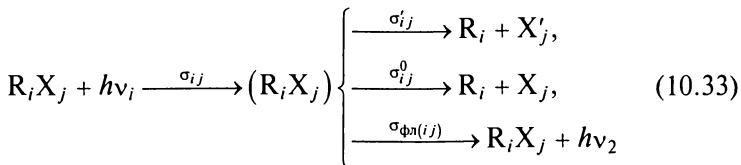
газа). Например, в случае аргона явления *аномальной* релаксации наступали при столь высокой интенсивности ударного воздействия, когда атомы аргона переходили в электронно-возбужденное состояние или даже ионизировались. Но электронно-возбужденный аргон по химическим свойствам идентичен атомарному калию (очень активный щелочной металл), а ионизированный аргон по химическим свойствам 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 ионизованной. Так что в этом случае механизм смены качества понятен.

10.3. Фотохимия

В предыдущем разделе мы продемонстрировали на примере такого воздействующего фактора, как энергия—давление, универсальность системной *классификации* химических явлений (см. рис. 10.1). В этом разделе мы кратко проиллюстрируем то же самое на примере другого воздействующего фактора — электромагнитного излучения (область $1 \leq y \leq 2$ на рис. 10.1).

В равновесии ($0 \leq z \leq 1$) электромагнитное излучение, имеющее планковскую спектральную плотность 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 (9.22) с той же температурой $T = T_{э.-м.}$ В такой системе все прямые и обратные процессы поглощения—излучения света взаимно уравниваются, 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 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 $R_i X_j$



и в пространстве, и во времени происходит по линейным законам. Поглощение в пространстве определяется *законом Бугера—Ламберта—Бера* [230—232]:

$$I(x, \Lambda) = I(0, \Lambda) \exp\left(-x \sum_{ij} \sigma_{ij}(\Lambda) [R_i X_j]\right), \quad (10.34)$$

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; $\sigma_{\text{фл}}$ — сечение недиссоциативного поглощения фотона.

Поглощение света и расход вещества во времени определяется законом действующих масс:

$$\frac{d[R_i X_j]_x}{dt} = - \int_{ij} [\sigma'_{ij}(\Lambda) + \sigma_{ij}^0(\Lambda)] I(x, \Lambda) [R_i X_j] d\Lambda, \quad (10.35)$$

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 (10.35) удастся получить конечное выражение:

$$[RX]_{x,t} = [RX]_{x,0} \exp\left(-t \int_{\min}^{\max} \sigma(\Lambda) I(x, \Lambda) d\Lambda\right), \quad (10.36)$$

где $[RX]_{x,t}$ — концентрация компонента RX в момент t в пространственной точке с координатой x ; (\min , \max) — полоса поглощения компонента RX . Выражение (10.35) является дифференциальной записью известного закона *фотохимии Штарка—Эйнштейна* (см. [230], с. 21): каждая молекула, участвующая в химической реакции, идущей под действием света, поглощает один квант излучения, который вызывает реакцию. Таким образом, (10.36) является интегральной записью закона Штарка—Эйнштейна.

Интересно, что по *линейным* законам (10.34), (10.36) фотоны поглощаются даже неустойчивыми (взрывчатыми) смесями, пока не достигнут некоторый порог интенсивности светового излучения [225]. 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 горячей смеси магний + окислитель. Таким образом, в неустойчивых (взрывчатых) смесях нелинейные явления возникают при умеренных интенсивностях светового воздействия ($2 \leq z \leq 4$) [233—235].

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. (10.34)) и отдельно для времени (см. (10.36)) устанавливается режим *волны фотодиссоциации*. К примеру, пусть вещество RX поглощает фотоны с полным сечением

$$\sigma = \int_{\min}^{\max} \sigma(\Lambda) d\Lambda, \quad (10.37)$$

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:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{\partial I(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial I(x, t)}{\partial x} &= -\sigma I(x, t)[RX], \\ \frac{\partial [RX]}{\partial t} &= -\sigma I(x, t)[RX], \end{aligned} \right\} \quad (10.38)$$

где c — скорость света. В режиме установившейся волны фотодиссоциации решение системы уравнений (10.38) дает [236, 237]:

$$[RX]_{\xi} = \frac{[RX]_0}{1 + \exp(\sigma M \xi)}, \quad (10.39)$$

$$I(\xi) = M \frac{\exp(\sigma M \xi)}{1 + \exp(\sigma M \xi)}, \quad (10.40)$$

где

$$\xi = t - \frac{x}{v}, \quad (10.41)$$

$$v^{-1} = 1/c + [RX]_0/M, \quad (10.42)$$

v — скорость волны фотодиссоциации; $[RX]_0$ — начальная концентрация фотодиссоциируемого вещества; $M = I(\infty)$ — постоянная мощность неиссякающего внешнего источника излучения.

Решение (10.39)—(10.42) соответствует случаю, когда волна фотодиссоциации отрывается от источника светового излучения. Но в роли источников излучения может выступать раскаленная ударная волна, которая надвигается на фотолизируемый газ со скоростью V . Если $V \gg v$, то решение (10.39)—(10.42) оказывается недействительным. В этом случае система уравнений (10.38) дает [238]:

$$[RX]_{t-x/v} = n_0 \left\{ 1 - \frac{\Phi_0 (1 - Vc^{-1})}{\Phi_0 (1 - Vc^{-1}) - Vn_0} \exp \left[\frac{\sigma V n_0}{1 - Vc^{-1}} \left(t - \frac{x}{v} \right) \right] \right\}^{-1}, \quad (10.43)$$

$$\Phi \left(t - \frac{x}{v} \right) = n_0 \left\{ \frac{1}{V} - \frac{1}{c} + \left(\frac{n_0}{\Phi_0} - \frac{1}{V} + \frac{1}{c} \right) \exp \left[-\frac{\sigma V n_0}{1 - Vc^{-1}} \left(t - \frac{x}{v} \right) \right] \right\}^{-1}, \quad (10.44)$$

где $n_0 = [RX]_0$ и $\Phi_0 = \Phi(x = VT)$ — интенсивность излучения на фронте надвигающейся ударной волны. Из (10.43), (10.44) 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 (10.33). Так, в высокоинтенсивных световых потоках, создаваемых лазерами, происходит нелинейное возбуждение высоколежащих электронных состояний молекулы с последующей ее фотоионизацией.

В [239] выделено три режима проведения лазерохимических реакций. При умеренных требованиях к энергетике лазерных импульсов реализуется «мягкая» селективная фотоионизация за счет двухступенчатой резонансной фотоионизации через *реальное* электронно-возбужденное состояние под действием двух лазерных импульсов с частотами ω_1 и ω_2 . Примером теоретического (квантово-механического) поиска информации об электронно-возбужденных уровнях ряда углеводородных молекул является работа [240]. На этом принципе разработан лазерохимический способ разделения изотопов осмия ^{186}Os , ^{187}Os и ^{192}Os с использованием несфокусированного лазерного излучения с мощностью порядка несколько МВт/см² [241].

При более интенсивном лазерном поле (≥ 10 МВт/см²) одной частоты ω , настроенной в точный резонанс с первым квантовым переходом, реализуется *умеренный* режим фотоионизации с участием многоступенчатых и многофотонных переходов. Примером теоретического квантово-механического и квазиклассического рассмотрения возникающих при этом процессов являются работы [242, 243]. При таких умеренных режимах облучаемая химическая система не разрушается, но зато происходит высокоселективное возбуждение и даже ионизация тех молекул, в резонанс с которыми настроена частота ω . На этом принципе с использованием CO_2 -лазера разработаны эффективные (экономически выгодные) способы разделения изотопов водорода ^1H и ^3H (трития) [244], углерода ^{12}C и ^{13}C [245, 246], урана ^{235}U и ^{238}U [241, 247].

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 ХеСl-лазера ($\lambda = 308$ нм) при плотности мощности $P \approx 50$ МВт/см² наблюдалось поглощение, а при $P \geq 75$ МВт/см² наблюдался оптический пробой газа, т. е. его превращение в плазму [248]. Световой пробой воздуха наступает при $P \geq 10^9$ Вт/см². При облучении ХеСl-лазером поверхности металла (алюминия, меди, титана) при плотности мощности 140—200 МВт/см² поверх-

ностный слой металла испаряется с оптическим пробоем образовавшегося пара, т. е. с превращением его в плазму [249].

Таким образом, и для твердых тел, и для газов область разрушения системы ($z \geq 6$) под действием световых потоков лежит при $P \geq 10^8$ Вт/см². На основе этого эффекта уже разработана и используется в промышленности технология лазерной обработки высокопрочных материалов [250]. При еще более высоких плотностях мощности излучения ($\geq 10^{14}$ Вт/см²) световое давление создает из образовавшейся плазмы сверхзвуковую ударную волну [251]. Этот эффект положен в основу установок импульсной управляемой термоядерной реакции с инерционным удержанием плазмы. По этому же механизму происходит обжиг термоядерного заряда «водородных бомб» за счет давления света, порождаемого взрывом плутониевого (или уранового) ядерного детонатора.

10.4. Фактор концентрации

В предыдущих разделах проводились индуктивное построение и дедуктивный анализ макроскопических законов для химических систем в зависимости от 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 — столь же существенная характеристика, как и энергия — давление воздействия. Действительно, уже в физике известно, что бесстолкновительный «кнудсеновский» газ и бесстолкновительная плазма — объекты, мало похожие на обычный плотный газ и плотную плазму. Радиохимикам хорошо известно, что любое вещество в микроконцентрациях ведет себя совершенно иначе, чем в макроколичествах. Но при очень высоких концентрациях химических веществ перестают точно выполняться многие законы химии, установленные в области умеренных концентраций. Даже понятие «концентрация» приходится заменять на «активность».

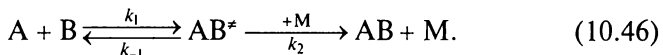
Все это показывает, что (в отличие от физики) при систематизации химических явлений необходимо помимо интенсивности воздействия энергетического фактора (ось z на рис. 10.1) учитывать и интенсивность фактора концентрации (ось w на рис. 10.1). Область «нормальных» концентраций, реализующихся в условиях, близких к условиям поверхности Земли, уже рассмотрена в гл. 2 и 9. Область сверхнизких концентраций, когда понятие концентрации теряет смысл, рассмотрена в гл. 2. Здесь же мы кратко охарактеризуем качественно новые явления, возникающие при очень высоких концентрациях веществ, когда понятие концентрации также теряет смысл.

Аналогично тому, как в предыдущих пунктах этой главы мы рассматривали появление новых качеств в поведении химических систем по мере увеличения 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 (10.45) протекает по механизму Линдемана с ударной стабилизацией [201]:



где AB^{\ddagger} — активированная молекула. По законам обычной формальной кинетики при допущении стационарности концентрации квазимолекул AB^{\ddagger} из схемы (10.46) получаем:

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 [M]} [M][A][B]. \quad (10.47)$$

Отсюда видно, что при малых суммарных концентрациях всех компонентов (когда $k_{-1} \gg k_2 [M]$) рекомбинация (10.45) протекает по закону 3-го порядка:

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [M][A][B] = k_{\text{рек(III)}} [M][A][B], \quad (10.48)$$

а при больших суммарных концентрациях (когда $k_{-1} \ll k_2 [M]$) рекомбинация (10.45) протекает по закону 2-го порядка:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1 [A][B] = k_{\text{рек(II)}} [A][B], \quad (10.49)$$

Для наиболее хорошо исследованных радикалов CH_3 , CD_3 , CF_3 , C_2H_5 и т. п. кинетика 3-го порядка реализуется в области давлений газа $M = \text{Ar}$, N_2 , CO_2 и др. не выше 13,3 Па [252, 253]. Кинетика же 2-го порядка достигается лишь при давлении М, близком к атмосферному.

Дальнейшее увеличение концентрации инертного разбавителя М без увеличения суммарного давления достигается при переходе к жидкому состоянию М. В жидкой фазе механизм Линдемана (10.46) не действует, а реализуется принципиально новая диффузионная кинетика рекомбинации радикальных пар [254]:

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_1 [R] - \frac{D}{r^2} \left(1 + \frac{r}{\sqrt{\pi D t}} \right) [R] \equiv -(k_1 + k_D) [R], \quad (10.50)$$

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 (10.50) фигурирует обычная концентрация $[R]$ и обычный закон действующих масс. Однако в жидкой фазе при высоких концентрациях реагентов реализуется качественно новая химическая кинетика [255—259].

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. Константа скорости, порядок и молекулярность теряют фундаментальное свойство характеристических констант процесса, что затрудняет анализ сложного кинетического поведения. При $P, T = \text{const}$ накопление n_1, \dots, n_m вызывает пропорциональный рост экстенсивной скорости W . Тогда

$$J = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial W}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} c_i, \quad (10.51)$$

где J — скорость в единице объема; $\left(\frac{\partial W}{\partial n_i} \right) \equiv \bar{W}_i$ — парциальная скорость [255]. Разбиение J на сумму парных произведений $\bar{W}_i c_i$ означает существование индивидуальных 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 [256]:

$$\lim_{c_r \rightarrow 0} (r_r = \beta_r + (1 - \beta) c_r \bar{V}_r) = \beta_r, \quad (10.52a)$$

$$\lim_{c_p \rightarrow 0} (r_p = (1 - \beta) c_p \bar{V}_p) = 0, \quad (10.52b)$$

$$\lim_{c_m \rightarrow c_m^0} (r_m = (1 - \beta) c_m \bar{V}_m) = 1 - \beta, \quad (10.52b)$$

где β_r, β — соответственно частный и общий порядки 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. Величина же r_m растворителя значительна и отрицательна, если $\beta > 1$. Отрицательной будет и реакционная способность реагента [257], 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 .

Глава 11

РАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ (ГАЗОВАЯ ФАЗА)

Любой физико-химический процесс рано или поздно завершается и соответствующая материальная система приходит к равновесию. 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 проявляется в появлении дополнительных групповых свойств в кинетических уравнениях при процедуре замены временных производных на нули. Ну, а новые групповые свойства (новые симметрии) — это новые закономерности. Пример: теория алгебраических уравнений является самостоятельной древнейшей областью математики, развивающейся более 2000 лет практически независимо от теории дифференциальных уравнений, родившейся всего лишь 300 лет назад.

В полной аналогии с алгеброй, теорию равновесного состояния можно строить (а исторически так оно и было) совершенно независимо от кинетической теории. Эта и следующая главы и будут посвящены равновесному состоянию макровещества.

11.1. Статистическая термодинамика идеального газа

В конце XIX в. 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 массы m , заключенных в объем 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

$$H(p, q) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(q), \quad (11.1)$$

где p_x, p_y, p_z — компоненты импульса i -й частицы и

$$U(q) = \sum_{i < j} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (11.2)$$

$U(q)$ — 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 [1, 58, 260, 261]

$$Q_e = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-H(p,q)/kT} dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}, \quad (11.3)$$

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 (11.3) появился из-за соотношения неопределенностей Гейзенберга, согласно которому частицу принципиально нельзя локализовать в фазовом объеме $\Delta q \Delta p$ меньше h . А множитель $N!$ появился из-за того, что N классических неразличимых частиц могут быть размещены $N!$ способами по «ячейкам» $\Delta q \Delta p$ фазового объема. В руководствах [262, 263] вместо обозначения Q используют Z .

Внимательный читатель может заметить здесь какое-то противоречие: хотя рассматриваемые частицы массы 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 [260]. «Правильный больцмановский подсчет» в классической статистике возникает из-за того, что атомы и молекулы являются все-таки квантово-механическими объектами. А в квантовой механике N -частичная волновая функция, описывающая N однотипных частиц, либо симметрична, либо антисимметрична относительно перестановки любых из этих N частиц [264]. 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 (11.3) 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 в. Дж. Гиббс был вынужден попросту постулировать целесообразность деления на $N!$

В (11.3) возможно интегрирование по импульсам. Действительно, согласно (9.17), (9.18),

$$\int \exp \left[-\frac{1}{2mkT} \sum_{i=1}^N (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right] dp_1 \dots dp_{3N} = (2\pi mkT)^{3/2N}. \quad (11.4)$$

Подставляя (11.4) в (11.3), получаем

$$Q_e = \left[\frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} \right]^{3N} \frac{1}{N!} \int_V \dots \int_V e^{-\frac{U(q)}{kT}} dq_1 \dots dq_{3N}, \quad (11.5)$$

где оставшийся интеграл вместе с факториалом называют *конфигурационным интегралом* (Q_u). Следовательно, (11.5) можно кратко записать следующим образом:

$$Q_e = \left[\frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} \right]^{3N} Q_u. \quad (11.6)$$

Для идеального, т. е. без межмолекулярных взаимодействий газа $U(q) \equiv 0$ и конфигурационный интеграл вычисляется элементарно:

$$Q_u = V^N/N!, \quad (11.7)$$

что после подстановки в (11.6) дает

$$Q_e = \left[\frac{V (2\pi mkT)^{3/2}}{h^*} \right]^N \frac{1}{N!}. \quad (11.8)$$

С точностью до аддитивного члена порядка $\ln N$ определяют [260] энтропию

$$S = k \ln Q_e. \quad (11.9)$$

Подставляя (11.8) в (11.9) и используя формулу Стирлинга [265]

$\ln N! \cong N \ln N - \frac{3}{2} N$, получим для энтропии идеального газа

$$S = kN \ln \left[\frac{V (2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} \right] + \frac{3}{2} kN. \quad (11.10)$$

Если вместо kT использовать среднюю энергию молекулы (9.20)

$$\langle u \rangle = (3/2)kT, \quad (11.11)$$

то (11.10) можно переписать следующим образом:

$$S = kN \ln \left[\frac{V}{N} \langle u \rangle^{3/2} \right] + \frac{3}{2} kN \left[1 + \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) \right]. \quad (11.12)$$

Полученная теоретически формула (11.12) полностью совпадает с *уравнением Сакура—Тетроде* [1, 260], которое описывает экспериментально измеренную энтропию идеального газа при достаточно высоких температурах. Таким образом, подтверждение в эксперименте формулы (11.12) задним числом оправдывает пра-

вильность выбора функции (11.3) в качестве суммы состояний классического газа. В частности, постулат Гиббса о необходимости включения $N!$ в знаменатель правой части (11.8) теперь следует рассматривать как корректировку теории в соответствии с данными эксперимента.

Коль скоро мы получили из (11.3) правильное выражение (11.10) для энтропии идеального газа, то можно получить и другие термодинамические функции [262]:

$$F = -NkT \ln \left(\frac{V (2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} \right), \quad (11.13)$$

$$U = \frac{3}{2} NkT, \quad (11.14)$$

т. е.

$$F = U - TS,$$

согласно (11.14), (11.10) и в полном соответствии с (10.14). А остальные термодинамические функции вычисляются из (11.10), (11.13) и (11.14) с помощью термодинамических соотношений Максвелла:

$$\left. \begin{aligned} P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \\ -S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \\ G &= F + PV, \\ U &= F + TS. \end{aligned} \right\} \quad (11.15)$$

Например, если подставить (11.13) в верхнюю формулу (11.15), то получим давление

$$P = RT \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \ln \left[\frac{V (2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} \right] \right\} = \frac{RT}{V}, \quad (11.16)$$

как это и должно быть для моля идеального газа. Здесь $R = kN$ — газовая постоянная.

Для учета вклада в сумму состояний внутренних степеней свободы следует сумму по состояниям (11.5) домножить на сумму состояний (Q_i), определяемую внутренними степенями свободы N молекул:

$$Q_i = Q_i^N, \quad (11.17)$$

где Q_i — внутренняя сумма состояний отдельной молекулы. В результате, полная сумма состояний системы из N одинаковых молекул

$$Q = Q_e Q_i = \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right)^N Q_u Q_i^N. \quad (11.18)$$

В силу (11.7) и (11.8) для идеального газа из (11.18) следует [263]:

$$Q = \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right)^N \frac{V^N}{N!} Q_i^N = \frac{1}{N!} Q^N, \quad (11.19)$$

где $Q = Q_i Q_i$ — сумма состояний для отдельной молекулы, Q_i — трансляционная сумма состояний единичной молекулы идеального газа [1]:

$$Q_i = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{RT}{P}. \quad (11.20)$$

Если идеальный газ состоит из многоатомных молекул, а структура последних полностью известна, то по хорошо разработанным алгоритмам [261, 263] можно вычислить составляющую Q_i в полной статистической сумме (11.17).

Во многих наиболее важных случаях вращательная и колебательная энергии молекулы не зависят одна от другой. 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_r) учитывает только вращательные, а другой (Q_v) — только колебательные степени свободы:

$$Q_i = Q_v Q_r, \quad (11.21)$$

где

$$Q_v = \sum_v g_v \exp[-\epsilon_v/(kT)], \quad (11.22)$$

$$Q_r = \sum_r g_r \exp[-\epsilon_r/(kT)]; \quad (11.23)$$

g — статистический вес данного уровня энергии.

Вращательные уровни энергии двухатомной молекулы имеют следующие значения [266]:

$$\epsilon_r = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J} = l(l+1) Bhc, \quad (11.24)$$

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. $g_l = 2l+1$. Из (11.23) и (11.24) следует

$$Q_r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp[-l(l+1)Bhc/(kT)] = \\ = 2 \exp\left(\frac{x}{4}\right) \sum_{l=0}^{\infty} \left(l + \frac{1}{2}\right) \exp\left[-\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 x\right], \quad (11.25)$$

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 $x < 1$ правую сумму в (11.25) можно хорошо аппроксимировать интегралом

$$Q_r = 2 \exp\left(\frac{x}{4}\right) \int_0^{\infty} \left(l + \frac{1}{2}\right) \exp\left[-x\left(l + \frac{1}{2}\right)^2\right] dl = \frac{1}{x} \exp\left(\frac{x}{4}\right). \quad (11.26)$$

Отсюда для всех температур, кроме самых низких, получаем с достаточной точностью:

$$Q_r \approx \frac{1}{x} \equiv -\frac{kT}{Bhc} \equiv \frac{2JkT}{\hbar^2}. \quad (11.27)$$

Атомное ядро, характеризуемое спиновым квантовым числом s , может обладать $2s + 1$ ориентациями, почти не отличающимися по энергии. Поэтому поправка на статистический вес (вырождение), обусловленное указанными ориентациями ядер в двухатомной молекуле, приведет к появлению множителя [263] $\alpha_1 \alpha_2 = (2s_1 \pm 1)(2s_2 \pm 1)$ в правой части (11.27):

$$Q_r = \left(\frac{2JkT}{\hbar^2}\right) (2s_1 + 1)(2s_2 + 1), \quad (11.28)$$

где s_n — спин n -го ядра. В случае гомоядерной двухатомной молекулы $s_1 = s_2 = s$, но в формуле (11.28) в знаменателе появится число симметрии молекулы $\sigma = 2$ [265]:

$$Q_r = \left(2JkT/(\hbar^2 \sigma)\right) (2s_1 + 1)^2 = \frac{JkT}{\hbar^2} (2s + 1)^2, \quad (11.29)$$

Если двухатомную молекулу моделировать как систему жесткий ротатор — гармонический осциллятор, то колебательную сумму состояний (Q_v) можно вычислить независимо от других степеней свободы. Колебательная энергия линейного гармонического осциллятора [266]

$$\epsilon_n \approx \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right) = hc\nu \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (11.30)$$

где ω — круговая, ν — линейная частоты колебаний; $n = 0, 1, 2, \dots$ — квантовое число.

Минимальное значение энергии (11.30) $\varepsilon_0 = (1/2)\hbar\omega$, а при вычислении суммы состояний энергию отсчитывают от минимального уровня, принимаемого за нуль. Поэтому в правую часть (11.22) следует подставить $\varepsilon_v = n\hbar\omega = nhc\nu$. В результате имеем

$$Q_n \equiv \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}, \quad (11.31)$$

где $x = hc\nu/(kT)$. Последняя сумма в (11.31) является убывающей геометрической прогрессией, которая элементарно суммируется:

$$Q_v = (1 - e^{-x})^{-1}. \quad (11.32)$$

Пусть возбужденные электронные уровни молекулы лежат достаточно высоко.

Тогда электронная статистическая сумма $Q_{el} = \rho_0$, 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 получаем из (11.20), (11.28), (11.29), (11.32):

$$Q = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{RT}{P} \left(\frac{2JkT}{\sigma\hbar^2} \right) \alpha_1 \alpha_2 \rho_0 \frac{1}{1 - \exp[-\hbar\omega/(kT)]} \quad (11.33)$$

и по формулам (11.9), (11.15), (11.18) можно получить все термодинамические функции газа, состоящего из двухатомных молекул:

$$\begin{aligned} S &= R \left[\ln Q + T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \right] = \\ &= \frac{7}{2} R + R \ln \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2} 2JkT}{h^3 N_0 \sigma \hbar^2} \alpha_1 \alpha_2 \rho_0 \right) + \\ &+ \frac{R\hbar\omega/kT}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} - R \ln[1 - \exp(\hbar\omega/kT)], \end{aligned} \quad (11.34)$$

$$\begin{aligned} F &= -RT \ln Q = U_0 - RT - RT \ln[V (2\pi mkT)^{3/2} / (h^3 N_0)] - \\ &- RT \ln[\rho_0 \alpha_1 \alpha_2 (2JkT) / (\sigma \hbar^2)] + RT \ln \{1 - \exp[-\hbar\omega/(kT)]\}, \end{aligned} \quad (11.35)$$

$$c_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R + c_{rot} + c_{vib} + c_{el}, \quad (11.36)$$

где ротационная, вибрационная и электронная составляющие теплоемкости

$$c_{rot} = R,$$

$$c_{vib} = R[\hbar\omega/(kT)]^2 \{\exp[\hbar\omega/(kT)]\} \{\exp[\hbar\omega/(kT)] - 1\}^{-2},$$

$$c_{el} = 0.$$

Для не очень жестких молекул и не очень низких температур, когда $\hbar\omega < kT$, (11.34)—(11.36) упрощаются:

$$S \cong \frac{9}{2}R + R \ln \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2} 2J (kT)^2}{N_0 \sigma h^3 \hbar^3 \omega} \alpha_1 \alpha_2 \rho_0 \right), \quad (11.37)$$

$$F \cong U_0 - RT - RT \ln \left(\frac{V (2\pi mkT)^{3/2} 2J (kT)^2}{N_0 \sigma h^3 \hbar^3 \omega} \alpha_1 \alpha_2 \rho_0 \right), \quad (11.38)$$

$$c_V \cong \frac{3}{2}R + R \left(2 + \frac{\hbar\omega}{kT} \right). \quad (11.39)$$

Вычисления статистических сумм и термодинамических функций для многоатомных молекул несколько усложняются, но не превышают разумного уровня сложности, если допустить модель квазитвердой молекулы, которая позволяет разделить вращательные, колебательные и электронные степени свободы. При рассмотрении колебательной статистической суммы ограничимся моделью гармонических колебаний.

В общем случае молекулы типа асимметричного волчка для уровней энергии последнего получено выражение

$$\varepsilon_{rot} = \frac{1}{2} \hbar^2 \left[l(l+1) \frac{b+c}{2} + \left(a - \frac{b+c}{2} \right) w_\tau \right], \quad (11.40)$$

где l — вращательное квантовое число;

$$a \equiv J_A^{-1}; \quad b \equiv J_B^{-1}; \quad c \equiv J_C^{-1}; \quad (11.41)$$

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 и отыскиваемых в результате решения соответствующего векового уравнения [263].

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

$$\varepsilon_{rot} = \frac{1}{2} \hbar^2 \left[\frac{l(l+1)}{J_B} + K^2 \left(\frac{1}{J_A} - \frac{1}{J_B} \right) \right], \quad (11.42)$$

где квантовое число K принимает целые значения между $+l$ и $-l$.

Вращательную статистическую сумму следует вычислять по формуле (11.23), где $g_r = (2l + 1)$ — статистический вес уровня l . 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 (11.40) можно заменить полусумму $(b + c)/2$ близким значением \sqrt{bc} . Тогда формула (11.23) приобретет следующий вид:

$$Q_r = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{\tau=-l}^{+l} (2l + 1) / \exp \left\{ [l(l + 1)\sqrt{bc} + (a - \sqrt{bc})\tau^2] \hbar^2 / (2kT) \right\}. \quad (11.43)$$

Суммирование в правой части можно с хорошей точностью аппроксимировать интегрированием:

$$Q_r = 2 \int_0^{\infty} (2l + 1) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2kT} l(l + 1)\sqrt{bc} \right] dl \times \\ \times \int_0^l \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2kT} (a - \sqrt{bc})\tau^2 \right] d\tau, \quad (11.44)$$

после выполнения которого имеем

$$Q_r = \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_A \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_B \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_C \right)^{1/2}, \quad (11.45)$$

где σ — число симметрии молекулы.

Если температура газа не очень высока, то становятся заметными отклонения от формулы (11.45). Уточнение последней по методу Касселя приводит к более точному результату [263]:

$$Q_r = \exp \left(\frac{\alpha_0 \sqrt{bc}}{4} \right) \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_A \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_B \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_C \right)^{1/2}, \quad (11.46)$$

где $\alpha_0 = \hbar^2 / (2kT)$. При высоких температурах $\exp(\alpha_0 \sqrt{bc} / 4) \rightarrow 1$ и (11.46) переходит в (11.45).

Колебательная энергия молекулы в гармоническом приближении

$$\varepsilon_{vib} \equiv \sum_i \hbar \nu_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right). \quad (11.47)$$

Но если отсчитывать энергию от низшего колебательного состояния $n_1 = 0, n_2 = 0, n_3 = 0, \dots$, то следует принять вместо (11.47):

$$\varepsilon_{vib} \equiv \sum_i \hbar \nu_i n_i. \quad (11.48)$$

Подставляя (11.48) в (11.22) и суммируя сначала по квантовому числу n_1 , затем — по числу n_2 и т.д., приходим к выражению

$$Q_v = \sum_{n_j} \exp \left(-\frac{\hbar \nu_1 n_1 + \hbar \nu_2 n_2 + \dots + \hbar \nu_n n_n}{kT} \right) = \prod_{j=1}^n Q_j, \quad (11.49)$$

где

$$Q_j = \sum_j \exp\left(-\frac{h\nu_j n_j}{kT}\right) = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_j}{kT}\right)\right]^{-1}. \quad (11.50)$$

Если некоторые из нормальных частот оказываются одинаковыми, то из (11.49), (11.50) получим

$$Q_v = \prod_{j=1}^m \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_j}{kT}\right)\right]^{-d_j}, \quad (11.51)$$

где d_j — степень вырождения частоты ν_j .

Окончательно в модели жесткой молекулы из (11.20), (11.45) и (11.51) вытекает следующая полная статистическая сумма:

$$Q = Q_n Q_{el} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_A\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_B\right)^{1/2} \times \\ \times \left(\frac{2\pi kT}{h^2} J_C\right)^{1/2} \prod_{j=1}^n \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_j}{kT}\right)\right]^{-1}, \quad (11.52)$$

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 (11.52) по известным формулам [267, 268] можно вычислить все термодинамические функции одного моля (N_0) идеального газа:

$$\left. \begin{aligned} F &= U_0 - RT - RT \ln \frac{Q}{N_0}, \\ G &= U_0 - RT \ln \frac{Q}{N_0}, \\ U &= U_0 + RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V, \\ H &= H_0 + RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_p, \\ S &= R \ln \frac{Q}{N_0} + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_p, \\ C_V &= RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_V + 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V, \\ C_P &= RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_p + 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_p, \end{aligned} \right\} \quad (11.53)$$

где N_0 — число Авогадро. В реальных расчетах формула (11.52) 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 [1, 263, 268].

11.2. Пример численного расчета термодинамических функций

В качестве объектов рассмотрим молекулы, актуальные с методической, теоретической и практической точек зрения: 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*. Теоретические положения термодинамики этильного и метильного радикалов в последнее десятилетие приобрели первостепенное значение, поскольку энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^\circ$ (CH_3) и $\Delta_f H_{298}^\circ$ (C_2H_5) являются реперными точками для всей термодинамической сети свободных радикалов [269, 270]. Между тем вся прежняя сеть рухнула недавно из-за ревизии данных для $\Delta_f H_{298}^\circ$ (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, существенных для самой жизни человечества.

Все теоретическое рассмотрение начинается с получения необходимой информации об изучаемых молекулах — 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 $\text{CH}_{3-x}\text{Cl}_x^\bullet$ ($x = 1, 2$ и 3) с учетом электронных корреляций были выполнены [271] по программе GAUSSIAN-94 [272]. 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% [273] вследствие полного пренебрежения электронными корреляциями. Поэтому в [271] был использован метод QCISD/6-31G(d) [274], в котором систематическое завышение нормальных частот не превышает 3—4%, а затем метод V3-LYP/6-31G(d), где такое завышение не больше 0,5% [275].

Имеется еще одна причина отхода от простого хартри-фоковского метода. Разработка теории Gaussian-2 (G2) [276] 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 рас-

смотрении свободных радикалов и, вообще, систем с незамкнутыми электронными оболочками. Причем 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 спинового состояния, т.е. превышает 0,75 для дублетов, 2,0 для триплетов и т.д. В [277] было показано, что к наиболее надежным термодимическим данным для свободных радикалов приводит оптимизация геометрии в базисе QCISD/6-31G(d), либо V3-LYP. При этом особенно хорошие термодимические величины получаются в методе V3-LYP/6-31G(d), если $\langle S^2 \rangle \leq 1$, т.е. для радикалов с небольшой примесью спина высокой мультиплетности.

Вычисленные в [271] 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. 11.1. Там же для сравнения указаны полные энергии, вычисленные ранее другими авторами [278—280]. Из табл. 11.1 видно, что учет электронных корреляций по методу V3-LYP позволяет заметно увеличить точность

Таблица 11.1

Полная электронная энергия (E_e , Хартри), энергия нулевых колебаний (ZPE) и математическое ожидание квадрата спина ($\langle S^2 \rangle$), вычисленные для основных состояний ряда одноуглеродных молекул

Молекула (радикал)	MP4SDTQ/6-31 + G(d)	QCISD(T)/6-311 + G(d)		V3-LYP/6-311 + G(d)	
	E_e , [278]	E_e	$\langle S^2 \rangle$	E_e	ZPE*
CH_4	-40,181**	-40,39103		-40,53393	117,02
CH_3Cl		-499,41789		-500,15173	98,93
CH_2Cl_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^\bullet	-39,547***	39,71995	0,75	-39,85517	77,87
$\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$	-498,7525	-498,75450	0,75	-499,48178	59,45
CHCl_2^\bullet	-957,3581	-957,78753	0,75	-959,10461	41,03
CCl_3^\bullet	-1416,2482	-1416,81698	0,75	-1418,72171	18,51

* в единицах кДж/моль; экспериментальное значение ZPE = 16,0 кДж/моль для CH_4 и 77,04 кДж/моль для CH_3 .

** в базисе 13STO, по данным [279].

*** спин-ограниченное приближение LCAO-SCF для незамкнутых оболочек по данным [280].

вычислены полной энергией рассматриваемых многоатомных молекул и радикалов. По этой причине и прочие молекулярные параметры указанных хлор-производных были вычислены из волновых функций, найденных по методу UB3-LYP/6-31G(d) (табл. 11.2). Существенно, что найденные таким способом частоты колебаний не требуют домножения на подгоночный множитель (scaled factor), как это делалось в предыдущих работах [281, 282], в которых внутримолекулярные электронные корреляции не учитывались.

Из табл. 11.2 видно, что за 30 лет квантово-химических исследований рассчитанную полную энергию метана и метильного радикала удалось понизить почти на 1% (т.е. на 8—9 эВ или 800—900 кДж/моль) за счет повышения точности вычисления. Это — существенный прогресс, причем наиболее значимым оказался учет электронных корреляций в рамках метода B3-LYP. Аналогично было проведено квантово-химическое вычисление молекулярных параметров свободного этильного радикала.

Для вычисления термодинамических функций рассматриваемых молекул и радикалов необходимо найти их энтальпии образования $\Delta_f H_0^\circ$. Исходными величинами для этого служат экспериментальные

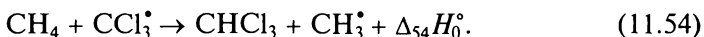
Таблица 11.2

Оптимизированные в базисе UB3—LYP/6-31G(d) геометрии, главные моменты инерции (I) и частоты нормальных колебаний (ν_i) хлорзамещенных метанов и метильных радикалов

Молекула	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄	CH ₂ Cl [•]	CHCl ₂ [•]	CCl ₃ [•]
Симметрия	C _{3v}	C _{3v}	C _{2v}	C _{3v}	T _d	C _{2v}	C _s
R(C—H)	1,0871	1,0842	1,0821		1,0777	1,0796	
R(C—Cl)	1,8049	1,7909	1,7864	1,7914	1,7138	1,7178	1,7298
θ(H—C—H)	110,61	112,105			124,943		
θ(H—C—Cl)	108,307	107,891	107,485		117,528	117,011	
θ(Cl—C—Cl)		113,249	111,383	109,471		119,468	116,815
I _a	5,348	26,056	262,053	469,915		18,025	253,917
I _b	64,398	262,344	262,053	469,915		255,564	253,917
I _c	64,398	282,991	505,682	469,915		273,023	504,348
ν ₁			3183,7		3324,4	3220,0	
ν ₂			1247(2)		3167,4	1250,4	
ν ₃			729,3(2)	741,8(3)	1413,0	865,2	861,5(2)
ν ₄			661,7	450,0	1003,1	748,2	480,5
ν ₅			364,8	315,4(3)	826,2	464,2	337,6
ν ₆			261,3(2)	220,1(2)	200,2	304,3	275,6(2)

Примечание. [R] — ангстремы, [θ] — градусы дуги, [I] = 10⁻⁴⁰ г·см², [ν] — см⁻¹.

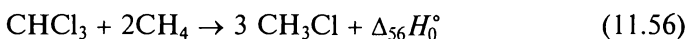
данные об энтальпиях образования $\Delta_f H_0^\circ$ молекулы CH_4 ($(-66,8 \pm 0,2)$ кДж/моль [268, 283]) и радикалов CH_3^\bullet ($(+149,5 \pm 0,3)$ кДж/моль [268, 283]), CCl_3^\bullet ($(+71,2 \pm 2,0)$ кДж/моль [284]). Затем расчетом *ab initio* отыскивают изменение энтальпии $\Delta_r H_0^\circ$ в соответствующей изодесмической реакции, например,



Согласно расчету [271], $\Delta_{54} H_0^\circ = 43,67$ кДж/моль, откуда следует

$$\begin{aligned} \Delta_f H_0^\circ(\text{CHCl}_3) &= \Delta_{54} H_0^\circ - \Delta_f H_0^\circ(\text{CH}_3) + \Delta_f H_0^\circ(\text{CH}_4) + \Delta_f H_0^\circ(\text{CCl}_3) = \\ &= -(101,4 \pm 2,5) \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (11.55)$$

Для изодесмической реакции

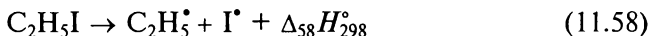


расчет *ab initio* [271] дал значение $\Delta_{56} H_0^\circ = 4,56$ кДж/моль. Используя полученную в (11.55) величину, получим:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_0^\circ(\text{CH}_3\text{Cl}) &= (1/3)[\Delta_{56} H_0^\circ + \Delta_f H_0^\circ(\text{CHCl}_3) + 2\Delta_f H_0^\circ(\text{CH}_4)] = \\ &= -(76,8 \pm 0,9) \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (11.57)$$

Подобным образом были найдены энтальпии $\Delta_f H_0^\circ$ для всех остальных хлорметанов и их радикалов.

Что же касается энтальпии образования этильного радикала $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5) = 124 \pm 3$ кДж/моль, то она была найдена из экспериментально измеренного в работе [285] изменения энтальпии в реакции



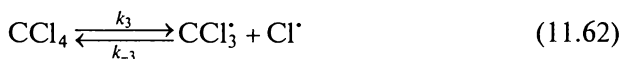
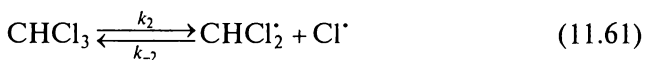
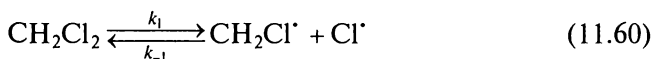
и литературных данных для $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})$ [286, 287] и $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{I})$ [268]. Полученная величина хорошо согласуется с результатом $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5) = 121 \pm 2$ кДж/моль, вытекающим из экспериментов по разрыву связи $\text{C}_2\text{H}_5\text{—H}$ [288] и еще лучше — с результатом *ab initio* расчета [289], приведшего к значению $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5) = 125,2$ 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 (11.52) — (11.53) в диапазоне температур от 0 до 1500 К. Результаты представлены в табл. 11.3 — 11.5 только для хлорметильных радикалов, а для молекул наши данные практически совпадают с литературными данными [290]. Что же касается этильного радикала (табл. 11.6), то для него только наши термодинамические функции и можно использовать, поскольку все прежние таблицы основываются или на катастрофически устаревшем значении $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5) = 107 \pm 6$ кДж/моль [268], либо на существенно устаревшем значении $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5) = 118,7$ кДж/моль [291].

**Термодинамические функции идеального газа $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$,
вычисленные по данным табл. 11.2**

T, К	C_p	S°	$(H_0^\circ - G^\circ)/T$	$H_0 - H_0^\circ$	ΔH_f°	ΔG_f°	$-\lg K_f$
	Дж/(К·моль)			кДж/моль			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	119,16	119,16	∞
100	37,64	208,96	174,25	3,48	117,94	116,77	60,96
200	41,41	236,30	199,12	7,45	117,52	115,77	30,21
298,15	45,51	253,55	214,32	11,68	116,73	115,05	20,14
300	45,59	253,85	214,57	11,76	116,715	115,04	20,02
400	49,91	267,58	226,17	16,58	115,81	114,59	14,96
500	53,59	279,09	235,63	21,73	114,97	114,43	11,94
600	56,65	289,14	243,71	27,26	114,13	114,38	9,950
700	59,20	298,10	250,87	33,03	113,38	114,47	8,537
800	61,50	306,14	257,28	39,10	112,67	114,68	7,483
900	63,56	313,51	263,14	45,34	112,04	114,97	6,668
1000	65,40	320,29	268,50	51,79	111,49	115,30	6,020
1100	67,07	326,61	273,52	58,41	111,03	115,72	5,492
1200	68,58	332,52	278,17	65,19	110,62	116,18	5,054
1300	69,92	338,04	282,57	72,14	110,24	116,64	4,684
1400	71,13	343,28	286,71	79,17	109,90	117,19	4,369
1500	72,18	348,22	290,65	86,33	109,61	117,69	4,096

Осталось проиллюстрировать применение термодинамических функций для химических расчетов. К примеру, рассмотрим термические газофазные реакции



Напомним, что согласно [137] «термическими» называются реакции, все реагирующие компоненты которых имеют максвелл-больцмановское распределение по энергии (9.22).

Константы скорости и константы равновесия реакций (11.59) — (11.62) связаны соотношениями

Термодинамические функции идеального газа CHCl_2 , вычисленные по данным табл. 11.2

T, K	C_p	S°	$(H_0^\circ - G^\circ)/T$	$H^\circ - H_0^\circ$	ΔH_f°	ΔG_f°	$-\lg K_f$
	Дж/(К · моль)			кДж/моль			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	92,78	92,78	∞
100	35,84	234,67	200,84	3,39	91,61	92,24	48,140
200	44,34	262,09	225,17	7,37	90,98	93,11	24,300
298,15	51,96	281,23	240,57	12,14	90,435	94,24	16,500
300	52,08	281,56	240,82	12,23	90,424	94,29	16,410
400	57,99	297,39	253,05	17,75	89,97	95,67	12,480
500	62,30	310,83	263,31	23,78	89,64	97,09	10,146
600	65,40	322,47	272,23	30,15	89,35	98,64	8,581
700	67,78	332,73	280,14	36,80	89,05	100,19	7,472
800	69,67	341,94	287,30	43,71	88,84	101,82	6,643
900	71,22	350,23	293,83	50,74	88,63	103,46	6,000
1000	72,56	357,80	299,86	57,95	88,47	105,09	5,486
1100	73,69	364,75	305,47	65,23	88,30	106,76	5,066
1200	74,65	371,20	310,66	72,64	88,17	108,44	4,718
1300	75,53	377,23	315,56	80,18	88,05	110,15	4,423
1400	76,28	382,84	320,16	87,76	87,96	111,87	4,171
1500	76,91	388,12	324,52	95,42	87,84	113,59	3,952

$$k_i = k_{-i} K_{c,i} \quad (11.63)$$

где

$$K_{c,i} = \frac{[R_i][Cl^\cdot]}{[R_iCl]} = e^{\Delta\Phi_{c,i}(T)/R} e^{-\Delta_i H_0^\circ/(RT)} \equiv A_i(T) e^{-\Delta_i E_0^\circ/(RT)}, \quad (11.64)$$

$K_{c,i}$ — константа равновесия.

В (11.64): R — газовая постоянная; $\Delta_i H_0^\circ$ — изменение в ходе реакций (11.59)—(11.62) энтальпии при 0 К; $\Delta\Phi_{c,i}(T)$ — изменение в ходе этих реакции приведенной энергии Гиббса при условии постоянства концентрации при температуре T ; $\Delta_i E_0^\circ$ — энергия активации термической диссоциации в тех же реакциях при 0 К. Из (11.64) следует явное выражение для энергии активации:

$$\Delta_i E_0^\circ = (RT_j) \ln[A_i(T_j)/K_{c,i}(T_j)]. \quad (11.65)$$

Из (11.65) видно, что при наличии вычисленного по (11.64) значения предэкспонента при температуре T_j знание эксперимен-

**Термодинамические функции идеального газа CCl_3 ,
вычисленные по данным табл. 11.2**

T, K	C_p	S°	$(H_0^\circ - G^\circ)/T$	$H^\circ - H_0^\circ$	ΔH_f°	ΔG_f°	$-\lg K_f$
	Дж/(К·моль)			кДж/моль			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	71,76	71,76	∞
100	40,40	244,72	209,80	3,48	70,84	74,78	39,04
200	55,27	277,67	236,01	8,33	70,76	78,84	20,58
298,15	64,43	301,58	253,80	14,24	71,17	82,73	14,48
300	64,56	301,95	254,14	14,36	71,18	82,81	14,41
400	70,42	321,42	268,58	21,14	71,72	86,58	11,30
500	74,11	337,54	280,81	28,39	72,26	90,27	9,423
600	76,45	351,27	291,44	35,92	72,77	93,83	8,161
700	78,04	363,20	300,86	43,63	73,19	97,30	7,255
800	79,13	373,71	309,32	51,50	73,56	100,69	6,570
900	79,93	383,05	317,02	59,45	73,90	104,08	6,036
1000	80,51	391,51	324,06	67,49	74,19	107,39	5,606
1100	80,97	399,21	330,55	75,57	74,44	110,70	5,254
1200	81,31	406,29	336,58	83,65	74,65	114,01	4,959
1300	81,56	412,82	342,19	91,82	74,82	117,27	4,709
1400	81,81	418,85	347,42	99,98	74,99	120,54	4,494
1500	81,98	424,50	352,40	108,19	75,15	123,80	4,308

тального значения константы равновесия $K_{c,i}(T_j)$ в единственной температурной точке T_j позволяет найти энергию активации $\Delta_i E_0^\circ$ процесса диссоциации (11.59)—(11.62).

В выражении (11.64) значение $\Delta\Phi_{c,i}(T)$ отыскивали по формуле

$$\Delta\Phi_{c,i}(T) = \Delta\Phi_{p,i}^\circ(T) - R \ln(RT), \quad (11.66)$$

где

$$\Delta\Phi_{p,i}^\circ(T) = \Phi_p^\circ(R_i) + \Phi_p^\circ(\text{Cl}) - \Phi_p^\circ(\text{R}_i\text{Cl}) \quad (11.67)$$

и R_i — радикал, фигурирующий в реакциях (11.59)—(11.62). Необходимые значения Φ_p° в правой части (11.67) вычисляли по известному [1] соотношению

$$\Phi^\circ = S^\circ - (H^\circ - H_0^\circ)/T \quad (11.68)$$

из данных табл. 11.3—11.6 и табл. [268, 290]. Полученная для реакций (11.59)—(11.62) конкретизация констант равновесия (11.64) представлена в табл. 11.7.

Термодинамические функции идеального газа Et*

T, K	C_p	S°	$(H_0^\circ - G^\circ)/T$	$H^\circ - H_0^\circ$	ΔH_f°	ΔG_f°	$-\lg K_f$
	Дж/(К · моль)			кДж/моль			
0	0,00	0,00	0,00	0,00	133,00	133,0	0,000
100	42,75	205,15	166,59	3,85	128,80	134,0	69,910
200	53,76	235,28	192,16	8,62	126,60	140,5	36,650
298,15	68,45	257,01	207,98	14,61	124,30	148,6	25,990
300	68,75	257,38	208,27	14,74	124,26	148,7	25,860
400	82,35	276,62	220,81	22,23	122,50	158,1	20,620
500	93,66	293,73	231,47	31,15	121,30	168,4	17,570
600	103,16	309,21	240,88	40,99	120,70	179,3	15,590
700	111,16	323,26	249,37	51,71	120,50	190,9	14,220
800	117,90	338,54	259,58	63,18	120,70	200,9	13,100
900	123,47	352,74	269,13	75,24	121,30	210,8	12,220
1000	128,16	366,01	278,17	87,84	122,10	220,7	11,510
1100	132,01	378,40	286,71	100,86	123,20	230,5	10,930
1200	135,28	390,04	294,83	144,22	124,30	240,2	10,450
1300	138,00	400,97	302,62	127,91	125,60	249,8	10,020
1400	140,30	411,31	309,99	141,81	127,00	259,3	9,664
1500	142,23	421,02	317,07	155,96	128,40	268,7	9,347

Естественно, табл. 11.3 — 11.5 можно использовать для вычисления констант равновесия не только процессов (11.59) — (11.62), но и тысяч других термических реакций. Но мы ограничились приведенными выше примерами.

Таблица 11.7

Вычисление константы скорости $k_i = a_i \exp(-B_i/T)$ диссоциации (11.59) — (11.62) из константы равновесия $K_{c,i} = A_i \exp(-B_i/T)$ и константы скорости обратной реакции k_{-i} , полученной экстраполяцией из значения k_{-i} [292] для $R_i = \text{CCl}_3$ ($i = 3$)

R_i	$\lg[A_i/(\text{молекул}/\text{см}^3)]$	B_i/K	$k_{-i}(300 \text{ K}), 10^{-11}$ $\text{см}^3/(\text{молекул} \cdot \text{с})$	$\lg(a_i/\text{с}^{-1})$
CH_3	$25,43 \pm 0,04$	41 574	10 ± 2	$15,4 \pm 0,1$
CH_2Cl	$26,57 \pm 0,01$	39 629	7 ± 2	$16,4 \pm 0,1$
CHCl_2	$26,57 \pm 0,04$	37 671	$6,5 \pm 1,0$	$16,4 \pm 0,1$
CCl_3	$26,80 \pm 0,07$	34 806	6 ± 1	$16,6 \pm 0,2$

РАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ (ЖИДКАЯ ФАЗА)

12.1. Статистическая термодинамика реального газа

Рассматривая идеальный газ в гл. 11, мы полагали межмолекулярное взаимодействие равным нулю: $U(Q) \equiv 0$. Но для описания процесса перехода газа в конденсированную фазу необходимо отказаться от этого упрощения. В таком случае конфигурационный интеграл в правой части (11.5) уже не выражается формулой (11.7), 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

$$\lim_{\substack{V \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty \\ V/N \rightarrow v}} \frac{\ln Q_u}{N} = -F(v, T), \quad (12.1)$$

где F называют *свободной энергией Гельмгольца*, см. (10.14). Предел (12.1) 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 [58]. Величину

$$P = - \frac{\partial F(v, T)}{\partial v} \quad (12.2)$$

называют давлением, а уравнение $P = P(v, T)$ — *уравнением состояния* вещества (см. табл. 10.1). Для идеального газа формула (12.2) совпадает с верхней формулой (11.15).

Вместо конфигурационного интеграла в правой части (11.5) можно рассматривать так называемую *большую статистическую сумму* [262]:

$$Z(z, T, V) = \sum_{M=0}^{\infty} \frac{z^M}{M! h^{3M}} \int_V \dots \int_V \exp \left[- \frac{1}{kT} \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_M, \quad (12.3)$$

где z — параметр, называемый *активностью*. При тех же свойствах потенциала $U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$, которые обеспечивают в термодинамическом пределе существование функции (12.1), существует также и предел

$$\lim_{\substack{V \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty \\ V/N \rightarrow v}} \frac{\ln Z}{V} = -G(z, T), \quad (12.4)$$

G — *свободная энергия Гиббса* (см. (10.14)).

Формулу (12.3) можно переписать следующим образом:

$$Z(z, T, V) = \sum_{M=0}^{\infty} z^M Q_M, \quad (12.5)$$

где Q_M — статистическая сумма (12.3) для M частиц. Формально суммирование в (12.5) ведется до бесконечности, но на самом деле полное число частиц [262]

$$N = \sum_M M z^M Q_M / \sum_M z^M Q_M. \quad (12.6)$$

На основании соотношения (12.6) величину $z^M Q_M$ можно трактовать как относительную вероятность обнаружить систему из M частиц в объеме V при температуре T . Поэтому безразмерная активность z отличается от имеющей размерность давления *фугитивности* [262]

$$f = \alpha \exp(\mu/kT). \quad (12.7)$$

Здесь μ — химический потенциал, а множитель α для каждой температуры подбирается так, что при неограниченном разрежении газа f стремится к парциальному давлению.

Большая статистическая сумма позволяет непосредственно выразить давление через z , V и T [260, 262]:

$$P = (kT/V) \ln Z(z, T, V). \quad (12.8)$$

Через Z можно выразить и остальные термодинамические функции:

$$U = - \frac{\partial}{\partial (1/kT)} \ln Z(z, T, V), \quad (12.9)$$

Далее,

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad S = \int_0^T \frac{1}{T} c_V dT, \quad F = U - TS, \quad (12.10)$$

Наконец, с помощью (12.5) можно переписать (12.6) следующим образом:

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z(z, T, V). \quad (12.11)$$

С помощью (12.11) можно исключить z из (12.8)—(12.10) и, таким образом, представить все термодинамические функции определяемыми N , V и T .

Внешняя статистическая сумма (11.8) для идеального газа была найдена из общего выражения (11.5) в предположении отсутствия межмолекулярных взаимодействий: $U(q) \equiv 0$. Найдем теперь внешнюю статистическую сумму (11.5) для реального газа: $U(q) \neq 0$. Ограничимся простейшим случаем, когда потенциальная энергия $U(q)$ сводится к сумме всех возможных парных взаимодействий $u(r_{ij})$:

$$U(q) = \sum_{ij} u(r_{ij}). \quad (12.12)$$

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 (не зависит от их взаимной ориентации).

С учетом (12.12) конфигурационный интеграл из правой части (11.5) можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned}
 Q_u &= \frac{1}{N!} \int_V \dots \int_V \exp[-\sum_{ij} u(r_{ij})/(kT)] dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N = \\
 &= \frac{1}{N!} \int \exp[-\sum_{i,j \neq N} u(r_{ij})/(kT)] dx_1 \dots dz_{N-1} \times \\
 &\quad \times \int \exp[-\sum_{i \neq N} u(r_{iN})/(kT)] dx_N dy_N dz_N = \\
 &= \frac{1}{N!} \int \exp[-\sum_{i,j \neq N} u(r_{ij})/(kT)] dx_1 \dots dz_{N-1} \times \\
 &\quad \times \int \prod_{i \neq N} \exp[-u(r_{iN})/kT] dx_N dy_N dz_N = \\
 &= \frac{1}{N!} \int \exp[-\sum_{i,j \neq N} u(r_{ij})/(kT)] dx_1 \dots dz_{N-1} I_N. \tag{12.13}
 \end{aligned}$$

Для упрощения интеграла I_N воспользуемся сферичностью потенциала $u(r_{ij})$ и тем обстоятельством, что мы ограничиваемся случаем небольших отклонений от идеальности рассматриваемого реального газа, когда

$$|u(r_{ij})| < kT. \tag{12.14}$$

Тогда

$$\begin{aligned}
 I_N &= \int \prod_{i \neq N} \{1 + \exp[-u(r_{iN})/(kT)] - 1\} dx_N dy_N dz_N = \\
 &= \int [1 + \sum_{i \neq N} (\exp[-u(r_{iN})/(kT)] - 1) + \dots] dx_N dy_N dz_N = \\
 &= V + \sum_{i \neq N} \int_V (\exp[-u(r_{iN})/(kT)] - 1) dx_N dy_N dz_N = \\
 &= V + (N-1)\beta_1, \tag{12.15}
 \end{aligned}$$

где интеграл

$$\beta_1 = \int_V (\exp(-u(r_{ij})/(kT)) - 1) dx_j dy_j dz_j \tag{12.16}$$

не зависит от индекса j .

Если за начало отсчета взять центр i -й молекулы, то правую часть (12.16) можно частично проинтегрировать:

$$\beta_1 \equiv \int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta (\exp[-u(r)/(kT)] - 1) r^2 \sin \theta \equiv$$

$$\equiv 4\pi \int_0^\infty (\exp[-u(r)/(kT)] - 1) r^2 dr \quad (12.17)$$

с учетом того, что потенциал $u(r)$ падает с расстоянием достаточно быстро, так что размеры сосуда можно считать бесконечными по сравнению с радиусом межмолекулярного взаимодействия.

Итак, интегрирование конфигурационного интеграла по координатам N -ной молекулы дало интеграл I_N (см. (12.13)). Аналогично, дальнейшее интегрирование по координатам $(N-1)$ -й молекулы даст

$$I_{N-1} = V + (N-2)\beta_1 \quad (12.18)$$

и т. д. В результате статистическая сумма (12.13) приобретает вид:

$$Q_u = \frac{1}{N!} I_1 \dots I_{N-2} I_{N-1} I_N =$$

$$= \frac{1}{N!} V \dots [V + (N-2)\beta_1] [V + (N-1)\beta_1] =$$

$$= \frac{V^N}{N!} 1 \dots [1 + (N-2)\frac{\beta_1}{V}] [1 + (N-1)\frac{\beta_1}{V}] =$$

$$= \frac{V^N}{N!} [1 + \frac{1}{2} N^2 \frac{\beta_1}{V} + \dots], \quad (12.19)$$

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 $(\beta_1/V) \geq 2$.

Сравнение (12.19) с (11.7) показывает, что мы достигли учета отклонения 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 (11.16). Исходим из верхнего уравнения (11.15) и определения (12.1):

$$P = \kappa T \left(\frac{\partial \ln Q_u}{\partial V} \right)_T = \frac{N\kappa T}{V} - \frac{\beta_1}{2} \frac{N^2 \kappa T}{(1 + N^2 \beta_1 / 2V) V^2} = \frac{N\kappa T}{V} \left(1 - \frac{\beta_1 N_1}{2V} \right). \quad (12.20)$$

При $\beta_1 = 0$ (т. е. в отсутствие межмолекулярных взаимодействий) уравнение (12.20) переходит в (11.16); таким образом, 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*

$$P = \frac{N\kappa T}{V} \left\{ 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots \right\}, \quad (12.21)$$

где $B_2(T)$ — второй, $B_3(T)$ — третий вириальный коэффициент и т.д. Сравнение (12.21) с (12.20) показывает, что для сферически-симметричных молекул

$$B_2(T) = \frac{1}{2} \beta_1 N = 2\pi N \int_0^{\infty} (e^{-u(r)/kT} - 1) r^2 dr. \quad (12.22)$$

Для так называемого *ван-дер-ваальсова 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 (12.17) при условии (12.14) может быть упрощен:

$$\beta_1 = \frac{4}{3} \pi r_0^3 - \frac{4\pi}{kT} \int_{r_0}^{\infty} u(r) r^2 dr. \quad (12.23)$$

Подставляя (12.23) в (12.22), получаем теоретическое выражение для второго вириального коэффициента в случае ван-дер-ваальсова газа:

$$B_2(T) = \frac{2}{3} N \pi r_0^3 + \frac{2\pi N}{kT} \int_{r_0}^{\infty} u(r) r^2 dr. \quad (12.24)$$

Для 1 моля газа (когда N равно числу Авогадро) (12.24) можно переписать в виде

$$B_2(T) = b - a/(RT), \quad (12.25)$$

где

$$b = \frac{2}{3} N \pi r_0^3, \quad a = -2\pi N^2 \int_{r_0}^{\infty} u(r) r^2 dr. \quad (12.26)$$

Если в (12.21) положить $B_3(T) = 0$, а вместо $B_2(T)$ использовать (12.25), то получим

$$PV = RT \left\{ 1 + \frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right\}, \quad (12.27)$$

что практически совпадает с известным уравнением Ван-дер-Ваальса [293]:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (12.28)$$

Действительно, раскроем скобки в левой части (12.28):

$$PV - bP + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT,$$

после чего перегруппируем члены в полученном выражении:

$$PV = RT + b \left(P + \frac{a}{V^2} \right) - \frac{a}{V}. \quad (12.29)$$

Затем сумму в круглой скобке (12.29) заменим на $RT/(V - b)$, согласно исходному уравнению (12.28):

$$PV = RT + \frac{bRT}{V - b} - \frac{a}{V} = RT \left\{ 1 + \frac{1}{V} \left(\frac{V}{V - b} b - \frac{a}{RT} \right) \right\}. \quad (12.30)$$

В круглой скобке правой части (12.30) дробь $V/(V - b)$ почти не отличается от единицы, если давление газа не очень высокое. В таком случае правая часть (12.30) почти не отличается от правой части (12.27). Следовательно, полученное нами для реального газа уравнение состояния (12.27), действительно, практически совпадает с уравнением Ван-дер-Ваальса, уже позволяющим 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. (12.21) с $B_i = 0$ для всех $i > 3$ является простейшим уравнением состояния реальных газов и достаточно точным при не слишком низких температурах и не слишком высоких давлениях. В противном случае в уравнении (12.21) необходимо учитывать вириальные коэффициенты B_3, B_4 , и т.д., определяемые экспериментально по данным о P — V — T -зависимости, либо из данных о P -, T -зависимости вязкости газа, и т.д. Но экспериментально удастся измерить, самое большее, третий вириальный коэффициент $B_3(T)$.

Для теоретического же вычисления вириальных коэффициентов B_3, B_4 , и т.д. необходимо в статистических суммах (12.13) или (12.19) отказываться 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 (12.14). Наконец, для достаточно сложных молекул может оказаться неправомерным и приближение парного взаимодействия (12.12). Современный уровень развития теории реальных газов характеризуется тем, что в уравнениях (12.21) вычисляют седьмой вириальный коэффициент B_7 , несферичные молекулы моделируют эллипсоидами вращения и т.д. [293 — 295]. Тем не менее, при всех ухищрениях вириальные уравнения (12.21) начинают плохо работать при плотностях газа, превышающих 30 — 40 % критической величины. А при плотностях, соответствующих жидкому состоянию, вириальное разложение (12.21) расходится!

12.2. Статистическая термодинамика плотного газа

Для адекватного описания свойств сильно сжатого газа необходимо учесть вклад в статистическую сумму не только двух-, но

и многочастичных взаимодействий. Интеграл по двухчастичным ансамблям молекул получен в п. 12.1

$$b_2 = \frac{1}{2!V} \iint f_{12} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{1}{2V} \iint \beta_1 d\tau_1 = \frac{1}{2} \beta_1, \quad (12.31)$$


где $d\tau_j = dx_j dy_j dz_j$ и

$$f_{ij} = f(r_{ij}) = e^{-u(r_{ij})/(kT)} - 1. \quad (12.32)$$

Интеграл по трехчастичным ансамблям имеет следующий вид:

$$b_3 = \frac{1}{3!V} \iiint [f_{12}f_{31} + f_{23}f_{31} + f_{23}f_{21} + f_{12}f_{23}f_{31}] d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3, \quad (12.33)$$

где произведение $f_{12}f_{31}$ соответствует 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 . С помощью (12.31) находим:

$$\begin{aligned} \iiint f_{12}f_{31} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 &= \iiint f_{23}f_{31} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 = \\ &= \iiint f_{23}f_{21} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 = V\beta_1^2. \end{aligned} \quad (12.34)$$

Подстановка (12.34) в (12.33) дает

$$b_3 = \frac{1}{6V} (3V\beta_1^2 + 2V\beta_2) = \frac{1}{2} \beta_1^2 + \frac{1}{3} \beta_2, \quad (12.35)$$

где для второго неприводимого интеграла введено обозначение

$$\beta_2 = \frac{1}{2V} \iiint f_{12}f_{23}f_{31} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3. \quad (12.36)$$

Подобным же образом было получено [296—301] общее выражение для интеграла по ансамблю l молекул:

$$b_l = \frac{1}{l!V} \int \dots \int \sum_{\substack{l \geq i \\ j \geq 1}} \prod f_{ij} d\tau_1 \dots d\tau_l = \frac{1}{l^2} \sum_{n_s} \prod_s \frac{(l\beta_s)^{n_s}}{n_s!}, \quad (12.37)$$

где

$$\sum_{s=1}^{l-1} sn_s = l - 1 \quad (12.38)$$

и использовано обозначение для неприводимого интеграла (*группового интеграла Майера*)

$$\beta_s = \frac{1}{s!V} \int \dots \int \sum_{\substack{s+1 \geq i \\ j \geq 1}} \prod f_{ij} d\tau_1 \dots d\tau_{s+1}. \quad (12.39)$$

Теперь можно вычислить конфигурационный интеграл в правой части (11.5):

$$Q_u = \sum_{m_l} \prod_l \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!}, \quad (12.40)$$

где m_l — число ансамблей, каждый из которых содержит l молекул. Очевидно, что

$$N = \sum_{l=1}^N l m_l, \quad (12.41)$$

где N — полное число молекул в газе. При выводе выражения (12.40) 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 (12.40) можно упростить, если в логарифме суммы оставить логарифм наибольшего слагаемого

$$\ln Q_u = N \sum_{l=1}^N v b_l z^l - N \ln z, \quad (12.42)$$

где $v = V/N$ — объем, приходящийся на одну молекулу, а величина z определяется из

$$\sum_{l=1}^N l v b_l z^l = 1. \quad (12.43)$$

Решение (12.43) относительно z возможно, если функцию z можно представить в виде сходящегося ряда по степеням v^{-1} , для чего достаточна сходимость ряда (12.43) 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

$$z = \frac{1}{v} \exp \left(- \sum_{s=1}^{l-1} \beta_s v^{-s} \right). \quad (12.44)$$

Наконец, с помощью (12.37) и (12.44) получаем из (12.42)

$$\ln Q_u = N \left(1 + \sum_{s=1}^{l-1} \frac{1}{1+s} \beta_s v^{-s} + \ln v \right). \quad (12.45)$$

Теперь из первого равенства (12.20) можем получить уравнение состояния (*групповое разложение Майера* [301]):

$$\begin{aligned} P &= kT \left(\frac{\partial \ln Q_u}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} \left(1 - \sum_{s=1}^{l-1} \frac{s}{s+1} \beta_s v^{-s} \right) = \\ &= \frac{NkT}{V} \left[1 - \frac{1}{2} \beta_1 \left(\frac{N}{V} \right) - \frac{2}{3} \beta_2 \left(\frac{N}{V} \right)^2 - \frac{3}{4} \beta_3 \left(\frac{N}{V} \right)^3 - \dots \right]. \end{aligned} \quad (12.46)$$

Таким образом мы добились обобщения уравнений состояния с (12.20) до (12.46). Сравнение (12.46) с (12.21) позволяет выписать формулы для старших вириальных коэффициентов:

$$B_2(T) = -\frac{2}{3}\beta_2 N^2, \quad B_3(T) = -\frac{3}{4}\beta_3 N^3, \quad (12.47)$$

Подстановка статистической суммы (12.42) в первое равенство (12.46) дает

$$P = \frac{kT}{v} = \sum v b_l z^l. \quad (12.48)$$

Сравнение (12.41) с (12.43) показывает, что $m_l = N v b_l z^l$, т.е.

$$\sum m_l = N \sum v b_l z^l. \quad (12.49)$$

Подстановка (12.49) в правую часть (12.48) дает

$$P = \frac{kT}{V} \sum m_l. \quad (12.50)$$

Отсюда следует, что давление реального газа равно давлению идеального газа с числом молекул, равным числу ансамблей в реальном газе. То есть 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 (11.7) имеем

$$\begin{aligned} \ln Q_u &= N \ln V - \ln N! \cong \\ &\cong N \ln V - \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N + N \cong N \left(1 + \ln \frac{V}{N}\right). \end{aligned} \quad (12.51)$$

С другой стороны, из (12.44) и (12.45) для реального газа

$$\ln Q_u = N(1 - \ln z) = N[1 + \ln(1/z)]. \quad (12.52)$$

Сравнение правых частей (12.51) и (12.52) показывает, что в плотном газе величина z^{-1} играет ту же роль, какую $v = V/N$ играет в случае идеального газа: z^{-1} дает эффективный объем одной молекулы в реальном газе. Величину z называют активностью реального газа, а произведение

$$\gamma = zv = \exp\left(-\sum_{s=1}^{l-1} \beta_s v^{-s}\right) \quad (12.53)$$

является *коэффициентом активности* [297].

На рис. 12.1 представлен график активности (12.44) как функции от v^{-1} , т.е. как функции от формальной концентрации N/V , молекул/см³. При температуре ниже критической ($T < T_c$) все 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}

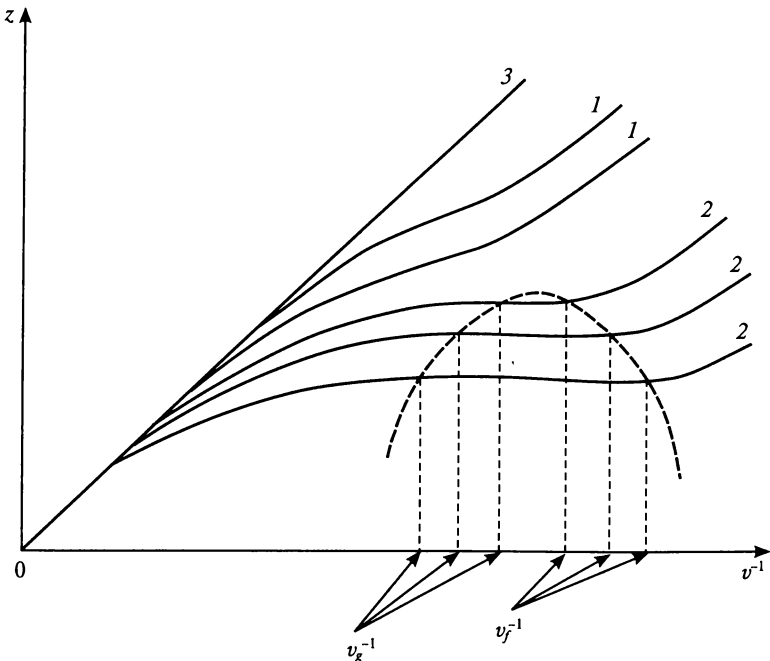


Рис. 12.1. График функции (12.44) в зависимости от v^{-1} . Кривые 1 соответствуют температуре T , превышающей критическую T_c ; кривые 2 — температуре $T < T_c$; прямая 3 — идеальному газу. На кривых 2 точки v_g^{-1} соответствуют началу конденсации, а v_f^{-1} — ее завершению

показатель экспоненты по абсолютному значению начинает приближаться к единице, активность «отстает» от растущей концентрации v^{-1} и затем выходит на плато (см. кривые 2 на рис. 12.1). Точка (v_g^{-1}) на оси абсцисс, после которой активность выходит на плато, соответствует началу конденсации пара в жидкость. А величина v_g представляет объем насыщенного пара, отнесенный к одной молекуле. Казалось бы, экспонента в (12.44) 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 забывают те ограничения, которые были приняты при вычислении конфигурационных интегралов (12.39), интегралов по ансамблям (12.37) и статистической суммы (12.40). 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 , для которого происходит изменение знака интеграла β_s . В результате, по мере роста v^{-1} экспонента в (12.44) сначала равна единице

це, затем становится меньше единицы, а затем (когда начинают превалировать отрицательные интегралы β_3) прекращает уменьшаться и даже начинает возрастать (см. кривые I на рис. 12.1). Минимальная температура (T_c), при которой топология кривых 2 переходит в топологию кривых I , и является критической температурой для данного вещества.

Из формулы (12.48) получаем:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = kT \left(\sum l b_l z^{l-1}\right) \frac{\partial z}{\partial v} = -\frac{kT}{zv^3} \left(\sum l v b_l z^l\right) \frac{\partial z}{\partial(v^{-1})}. \quad (12.54)$$

Если учесть определение (12.43), то (12.54) можно переписать:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{NkT}{zv^3} \frac{\partial z}{\partial(v^{-1})}. \quad (12.55)$$

Но в зоне конденсации (от v_g^{-1} до v_f^{-1}) производная $\partial z/\partial(v^{-1}) = 0$. Следовательно, в зоне конденсации имеем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (12.56)$$

Свойство (12.56) является важнейшей характеристикой конденсирующейся системы: в зоне конденсации давление остается постоянным (при постоянной температуре) вне зависимости от изменения 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 и 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 становится отрицательной (давление жидкости резко возрастает при уменьшении ее объема).

С помощью рис. 12.1 и формулы (12.56) 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, отделенная поверхностью от газовой фазы. По-видимому, этого не удастся достигнуть никакими уточнениями теории, пока она не будет пополнена топологическими понятиями *границы раздела фаз*, *поверхностного натяжения* жидкости и т. п. Таким образом, полная теория фазовых равновесий невозможна без учета поверхностных явлений [302].

12.3. Структурная модель жидкости (раствора)

Начертанная в предыдущем пункте теория Майера для фазового перехода газ — жидкость, если вдуматься, является весьма ме-

ханистичной. В этой картине молекула моделируется бесструктурной точкой с фиксированным межчастичным потенциалом $u(r_{ij})$ [см. (12.13)], либо бесструктурным абсолютно несжимаемым твердым шаром с чисто-притягивательным потенциалом при $r > r_0$ [см. (12.23)]. Далее, каждый ансамбль l молекул хоть и играет роль одной молекулы в формулах типа (12.41), 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 для компактных двухатомных молекул типа N_2 или H_2 (см. табл. 27 в [1]). 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 после опубликования работ [296—301], произошли гигантские сдвиги и в теории, и в эксперименте.

Прежде всего, теперь отчетливо ясно, что ансамбли любых многоатомных молекул являются реальными химическими образованиями («кластерами») со своими термодинамическими характеристиками ($\Delta_f H^0$, $\Delta_f G^0$ и т. д.). Прямые указания на кластерообразование получены в экспериментах с молекулярными пучками. В первые годы развития этого метода [303—305] казалось, что он дает ясную 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 [306, 307], а затем и в пучках «атомарного» аргона [308]. 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 $(Ar)_n$ ($n = 3 \dots 40$) [309], натрия $(Na)_n$ ($n = 2 \dots 65$) [310], иодметана $(CH_3I)_n$ ($n = 2 \dots 6$) [307, 311] и т. д. Например, энергия диссоциации димера $(CH_3I)_2$ оказалась неожиданно большой (≈ 12 кДж/моль) [311].

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 [100], даже если его сделать тензорным, т. е. зависящим от ориентации или поляризации кластерообразующих молекул. Например, в кластерах воды $(H_2O)_n$ ($n = 2 \dots 10$) сдвиг нормальных частот колебаний достигает многих сотен cm^{-1} [312—315]. Напомним, что в свободной молекуле H_2O наименьшая частота

составляет всего лишь $v_2 = 1594,78 \text{ см}^{-1}$ [316]. При $n > 10$ энтропия присоединения дополнительной молекулы воды к кластеру

$$(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} > (\text{H}_2\text{O})_n + \Delta G_T \quad (12.57)$$

составляет $\Delta H_{298} = -30 \text{ кДж/моль}$ [314]. Это уже не ансамблеобразование, но настоящая химическая реакция! В кластере $(\text{H}_2\text{O})_n$ имеется $9n - 6$ внутренних степеней 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° , ΔG_T° , ..., которые даже отдаленно не могут быть получены с помощью любого межмолекулярного потенциала $u(r_{ij})$. Для этого требуется полномасштабный квантовомеханический расчет [312—315].

Оценку среднего размера кластеров в жидкости можно получить из следующих соображений. Согласно (12.41), (12.50), 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 $(M)_n$:

$$\langle n \rangle = \rho_{\text{ж}} / \rho_{\text{п}}. \quad (12.58)$$

Конкретные значения $\langle n \rangle$ для ряда жидкостей представлены в табл. 12.1. 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, 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 (этилиодида, ацетона, метилениодида) значения $\langle n \rangle$ варьируют от 400 до 500. (Интересное исследование молекулярных свойств жидкого метилениодида при высоких давлениях представлено в [317].) Наконец, для самой уникальной жидкости — воды даже при температуре кипения $\langle n \rangle = 1630$.

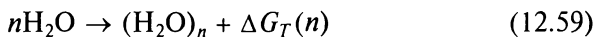
Теперь понятно, что современные исследования структуры жидкостей в терминах конфигурационных интегралов (будь то вириальные разложения, либо моделирование по методу Монте-Карло) еще очень далеки от адекватной картины. Если в наиболее продвинутых моделях вычисляется шестой вириальный коэффициент [318], 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 β_6 , β_{26} , β_{56} и сделать вывод, что вириальные разложе-

Плотность ($\rho_{ж}$) жидкости М, ее пара (ρ_n) и средний размер (n) кластеров $(M)_n$ в жидкости при $T = T_k$

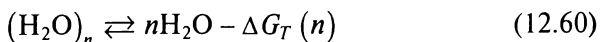
М	М, а.е.м.	T_k , К, при 1 атм	$\rho_{ж}$		ρ_n , 10^{19} молекул/см ³	$\langle n \rangle$
			г/см ³	10^{22} молекул/см ³		
He	4,003	4,2	0,14	2,106	174,8	12
Ne	20,18	27,1	1,24	3,701	27,08	140
N ₂	28,01	77,4	0,808	1,737	9,483	180
CF ₄	88,0	145,2	1,64	1,122	5,055	220
CH ₃ I	267,8	315,6	2,28	0,513	2,326	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

ния быстро сходятся, так что вычисление конфигурационных интегралов порядка > 6 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 [312—315] квантовомеханические расчеты структуры и термодинамических функций для кластеров $(H_2O)_n$, где $n = 2, 3, \dots, 10$. Изменения энергии Гиббса в реакции кластерообразования



представлены в табл. 12.2. Полученные данные о $\Delta G_T(n)$ для равновесия



позволяют вычислить соответствующую константу равновесия

$$K_n(T) = \frac{[H_2O]^n}{[(H_2O)_n]} = e^{\frac{\Delta G_T(n)}{RT}}, \quad (n = 2, 3, \dots, n_{\max}). \quad (12.61)$$

Значения констант равновесия $K_n(T)$ для трех температур и индексов $n = 2, 3, \dots, 10\,000$ определяют из табл. 12.2.

Таблица 12.2

Изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta G_T(n)$) в реакции (12.59) образования кластера $(\text{H}_2\text{O})_n$ и соответствующая константа (K_n) равновесия (12.61)

n	$\Delta G_T(n)$, кДж/моль*, при			$\lg(K_n/(\text{молекул}/\text{см}^3)n^{-1})$, при		
	273,15 К	298,15 К	373,15 К	273,15 К	298,15 К	373,15 К
2	9,6	10,5	14,2	21,271	21,262	21,273
3	16,7	22,6	40,8	42,016	42,743	44,301
4	16,7	25,1	52,8	61,490	62,574	65,264
5	18,8	29,3	64,9	81,319	82,699	86,257
6	31,4	50,2	99,2	104,062	107,975	110,355
7	33,7	55,7	114,9	123,020	126,101	131,841
8	33,5	56,9	130,6	142,409	145,713	153,338
9	30,2	60,3	141,3	161,198	165,691	174,125
10	37,7	67,0	163,3	182,068	186,255	196,495
11	42	74	180	202,219	206,820	218,074
12	45	80	196	222,368	227,385	239,656
13	49	87	212	242,518	247,960	261,232
14	53	94	229	262,668	268,514	282,811
15	57	100	245	282,818	289,079	304,390
16	60	107	261	302,968	309,648	325,939
17	64	114	278	323,118	330,207	347,548
18	68	121	294	343,267	350,772	369,127
19	72	127	310	363,417	371,337	390,705
20	75	134	327	383,567	391,902	412,284
21	79	141	343	403,717	412,466	433,863
22	83	147	359	423,866	433,031	455,443
23	87	154	376	444,017	453,595	477,022
24	90	161	392	464,166	474,160	498,600
100	84	209	1047	1940	1956	2056
500	0	523	2512	9695	9768	9979
1000	0	628	2512	19 410	19 482	19 626
10 000	0	6280	25 120	194 274	194 993	196 434

* Значения найдены для $n = 2, 3, \dots, 10$ путем *ab initio* квантово-механического расчета [311], а для $n \geq 11$ получены экстраполяцией.

Равновесное распределение кластеров при заданной температуре и давлении отыскивается из системы алгебраических уравнений (12.61) и закона сохранения для полного числа молекул C :

$$\sum_{n=1}^{n_{\max}} n g_n [(\text{H}_2\text{O})_n] = C, \quad (12.62)$$

где g_n — число изомеров кластера $(\text{H}_2\text{O})_n$, обладающих величиной $\Delta G_T(n)$, близкой к тому, что имеет самый стабильный изомер $(\text{H}_2\text{O})_n$. Поскольку самые стабильные кластеры не имеют внутренних пустот, то число наиболее стабильных изомеров пропорционально поверхности кластера, т. е.

$$g_n = (n^{2/3})! \quad (12.63)$$

Далее, согласно (12.61),

$$[(\text{H}_2\text{O})_n] = [\text{H}_2\text{O}]^n / K_n. \quad (12.64)$$

Если подставить (12.63) и (12.64) в (12.62) и ввести безразмерную концентрацию

$$x = [(\text{H}_2\text{O})] / C, \quad (12.65)$$

то получится алгебраическое уравнение для отыскания равновесного значения x :

$$1 = \sum_{n=1}^{n_{\max}} \frac{n C^{n-1} (n^{2/3})!}{K_n} x^n. \quad (12.66)$$

Решение уравнения (12.66) дает значение безразмерной концентрации (x) молекул мономера, после чего можно вычислить концентрации всех кластеров с помощью формул (12.64), (12.65):

$$[(\text{H}_2\text{O})_n] = C^n x^n / K_n. \quad (12.67)$$

Результаты вычисления для двух температур жидкой ($C = 10^{22,5} \text{ см}^{-3}$) и газообразной ($C = 10^{19,3} \text{ см}^{-3}$) воды представлены в табл. 12.3. 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 квантово-механические расчеты на кластеры $(\text{H}_2\text{O})_n$ для $n > 10$.

В газообразной воде при давлении пара порядка 1 атм имеем $n_{\max} = 20$ и $\langle n \rangle = 1$. В жидкой воде при $T = 298-373 \text{ К}$ имеем $n_{\max} = 10\,000$ и $\langle n \rangle = 2000$. Но при 273 К значения $\Delta G_{273}(n) \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$. Это приводит к тому, что при 273 К получаются $n_{\max} \rightarrow \infty$ и $\langle n \rangle \rightarrow \infty$, что означает слипание всех молекул воды в один гигантский кластер, т. е. переход воды в твердую фазу.

Распределение молекул воды, %, по кластерам $(\text{H}_2\text{O})_n$ в зависимости от температуры и агрегатного состояния (по данным табл. 12.2)

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	$10^{22,523}$	$10^{22,506}$	$10^{19,391}$	$10^{19,294}$

При построении структурной теории водных растворов константы равновесия $K_n(T)$ типа представленных в табл. 12.2 должны быть пополнены константами образования всех возможных кластеров с участием молекул (ионов) растворенного вещества.

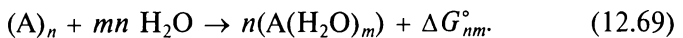
Работа в этом направлении уже ведется. К примеру, в [319] выполнены квантово-механические расчеты ab initio некоторых термодинамических свойств кластеров $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HO})_2]^{2+}$, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{HO})_2]^{2+}$, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 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» [320]. 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 [321] перегонка с водяным паром трактуется на основе закона Дальтона, согласно которому давление паров над смесью равно сумме парциальных давлений паров компонентов (воды и вещества А):

$$P = P_{\text{воды}} + P_A \quad (12.68)$$

Но на самом деле процесс испарения жидкости оказывается гораздо более сложным, а именно — коллективным. Численное моделирование [322] 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 преимущественно отрываются не одиночные молекулы, а кластеры, содержащие до 10 молекул. Кластеры обычно оказываются в колебательно-возбужденном состоянии, а потому в газовой фазе быстро распадаются на более мелкие фрагменты и отдельные молекулы. Но даже и такая коллективная модель испарения [322] весьма ограничена, так как выше мы уже указывали, что механистические представления о бесструктурных молекулах с ленард-джонсовским 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. (А попытки [321] объяснять этот эффект законом Дальтона вообще не серьезны, ибо из формулы (12.68) 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 (12.69) сильно сдвинуто вправо, перегонка с водяным паром оказывается эффективной. Разумеется, все сказанное в последнем абзаце является лишь гипотезой до тех пор, пока квантово-механическим расчетом не будут вычислены значения ΔG_{nm}° в равновесии (12.69), к примеру, для фенола в роли А.

А можно ли создать условия, в которых кластерообразование данного вещества А в конденсированной фазе не происходит? Да, такую ситуацию легко реализовать, если вещество А содержит радиоактивный элемент X. Последний можно уверенно детектировать, если уровень счета его радиоактивного излучения составляет хотя бы 100 имп/с. При эффективности регистрации излучения порядка 1% этому соответствуют 10 000 распадов в секунду, а при

периоде полураспада элемента X порядка недели этому соответ- ствуют 10^{10} атомов X. 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 образует. Оказывается, некластеризованное вещество A совсем не похоже на обычное макровещество A, свойства которого до этого были хорошо изучены «обычными» химиками. К примеру, попытка электрохимически осадить на электроде радиоактивный ^{103}Ru из водного раствора заканчивается тем, что более половины всей радиоактивности оказывается не на платиновом электроде, а на лабораторном столе и на стеклах вытяжного шкафа. А ведь температура кипения металлического рутения 4200°C ! Еще пример — попытка получить безводный фосфат кальция с радиоактивным ^{33}P путем упаривания его водного раствора под теплым излучением электрической лампы также заканчивается тем, что более половины всей радиоактивности оказывается на лабораторном столе и на 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 делают так: помещают на $\frac{1}{3}$ 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 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 «эманаций» [323, 324] и не обладают свойствами соответствующих веществ, изученных нерадиохимиками в экспериментах с макровеществами. Поэтому-то *радиохимия* является особой наукой [325], не сводящейся ни к органической (если радиоактивность введена

в органические молекулы), ни к неорганической химии (если радиоактивность представлена атомами или неорганическими производными радиоизотопа). Так что даже периодический закон у радиохимиков свой, ибо «обычная» таблица Менделеева построена по результатам экспериментов с макроколичествами элементов и их соединений.

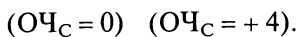
Изложенные в последних трех абзацах необычные химические свойства некластеризованных молекул (атомов) в принципе могут быть поняты и теоретически описаны средствами классической ньютоновой механики и статистической термодинамики, если в последнюю ввести поправки на конечность числа частиц [326]. Если же учесть квантово-механическую природу атомарных объектов, то появляются шансы обнаружить уже не необычные, а прямо-таки чудесные их свойства. Так, микропримеси (а точнее — нанопримеси) легких атомов в кристаллической матрице при достаточно низкой температуре превращаются в квантовые возбуждения — *примесоны* [327]. Такие примесоны в некоторых кристаллах при определенных условиях (низкая температура обязательна) могут перейти в режим сверхтекучести [328]. 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, там 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 по методу изотопного датирования.

Глава 13

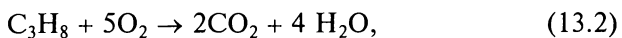
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

13.1. Редокс-процессы в водных растворах

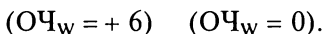
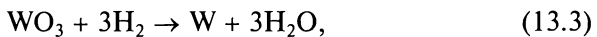
Окисление — процесс алгебраического увеличения окислительного числа ($ОЧ_X$) атомно-молекулярной частицы (X) с соответствующей потерей электронов. *Восстановление* — алгебраическое уменьшение окислительного числа с соответствующим приобретением электронов. Например, при горении угля окислительное число атома углерода возрастает на 4 ед.:



При горении пропана окислительное число углерода возрастает на 6,6667:



Еще: при восстановлении триоксида вольфрама окислительное число вольфрама падает на 6 ед.:



Окислитель окисляет другие вещества, восстанавливается сам, приобретает электроны; *восстановитель* же восстанавливает другие вещества, окисляется сам, теряет электроны.

Химия — наука количественная, и все химические свойства всех веществ имеют количественную характеристику. Количественной характеристикой окисляющей способности атомно-молекулярной частицы может служить величина ее *сродства к электрону А* (табл. 13.1). Сродство к электрону частицы X — это минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из соответствующего отрицательного иона X⁻ на бесконечность:



Сродство к электрону определяет окислительную способность частицы X: чем выше А, тем более сильным окислителем является молекула (радикал, ион) X. Значения А измеряют в тонких физико-химических экспериментах, чаще всего методом электронного удара в масс-спектрометре и выражают в электрон-вольтах, исходя из энергии ударяющих электронов.

Кроме того, в последние десятилетия квантовые химики научились вычислять А чисто теоретически из уравнений квантовой механики. Результаты приведены в табл. 13.1, из которой видно, что значения А хорошо коррелируют с нашими интуитивными представлениями об окисляющей силе того или иного вещества. Так, молекулярный кислород, которым мы дышим, имеет всего лишь А = 0,44 эВ. У пероксида водорода или озона, под действием которых быстро разрушаются дерево, металлы и гибнет все живое, А = 2,0 эВ. Самый сильный из известных стабильных окислителей, окисляющий даже инертные газы ксенон и криптон, гексафторид платины имеет А = 7 эВ. Обращаем внимание читателя на соединение FeO₄, для которого теоретический расчет дал А = 10,7 эВ. В чистом виде FeO₄ пока не получено, но известен вполне устойчивый феррат-анион FeO₄²⁻.

**Сродство к электрону (*A*) некоторых атомов, молекул и радикалов
в газовой фазе [329]**

№	Молекулярная частица	Название	<i>A</i> , эВ
1	O ₂	Кислород	0,44 ± 0,01
2	C ₆ H ₆	Бензол	0,52
3	CHCl ₃	Хлороформ	1,76
4	H ₂ O ₂	Пероксид водорода	2,0 ± 0,1
5	O ₃	Озон	2,0 ± 0,1
6	C ₆ H ₅ •	Фенил-радикал	2,20 ± 0,05
7	C ₆ H ₄ Cl•	Хлорфенил	2,25 ± 0,15
8	OH•	Гидроксил	2,3
9	Cl ₂	Хлор	2,5 ± 0,1
10	ClO	Оксид хлора	2,9 ± 0,1
11	HO ₂ •	Радикал диоксида водорода	3,04
12	CH ₃ COO•	Ацетокси-радикал	3,4 ± 0,1
13	Cl•	Хлор-радикал	3,61
14	HCOO•	Формиокси-радикал	3,9
15	HO ₃ •	Радикал триоксида водорода	4,0 ± 0,5
16	CrO ₃	Триоксид хрома	4,04
17	ClO ₄ •	Хлортетраоксид	5,82
18	PtF ₆	Гексафторид платины	7,0 ± 0,4
19	FeO ₄	Тетраоксид железа	10,7

В этой главе рассматриваются процессы окисления-восстановления в водной среде, а сродство к электрону *A* характеризует поведение атомно-молекулярных частиц в газе. В водной среде количественной характеристикой окислительной силы некоторого компонента является стандартный восстановительный потенциал (E_{H}^0) реакции с участием этого компонента (табл. 13.2). Значения E_{H}^0 измеряют в электрохимических экспериментах с использованием нормального водородного электрода сравнения (реакция № 5 в табл. 13.2) и выражают их в вольтах.

Из табл. 13.2 видно, что нормальные потенциалы E_{H}^0 хорошо коррелируют с нашими интуитивными представлениями о силе тех или иных окислителей в воде: чем больше № процесса, тем большей окислительной силой он обладает, и, если два процесса попытаться организовать в едином объеме, то «нижний» процесс «победит» более высоко расположенный: «нижняя» реакция будет идти слева направо, а «верхняя» пойдет «вспять», справа налево. Так, в паре процессов № 1 и № 5 верхний процесс (№ 1) идет

Стандартные восстановительные потенциалы (E_{H}^0) некоторых реакций в воде при температуре 25 °С и давлении 1 атм [330]

№	Электродная реакция	E_{H}^0 , В
1	$\text{Mg}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}(\text{тв.})$	-2,37
2	$2\text{CO}_2(\text{газ.}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow (\text{COOH})_2$	-0,49
3	$\text{CO}_2(\text{газ.}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{НСООН}$	-0,14
4	$\text{Pb}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}(\text{тв.})$	-0,126
5	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{газ.})$ (электрод сравнения)	0,0000
6	$\text{НСООН} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{НСНО} + \text{H}_2\text{O}$	+0,01
7	$\text{Cu}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{тв.})$	+0,337
8	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{тв.}) + 4\text{OH}^-$	+0,58
9	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,90
10	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO}(\text{газ.}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
11	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,19
12	$\text{O}_2(\text{газ.}) + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
13	$\text{MnO}_2(\text{тв.}) + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
14	$\text{Cl}_2(\text{газ.}) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
15	$\text{OH} + 2e^- \rightarrow \text{OH}^-$	+1,40
16	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{тв.}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,67
17	$\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}(\text{тв.})$	+1,68
18	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
19	$\text{O}_3(\text{газ.}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	+2,07
20	$\text{F}_2\text{O}(\text{газ.}) + 2\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	+2,10
21	$\text{OH} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	+2,20
22	$\text{O}(\text{газ.}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	+2,42
23	$\text{FeO}_4^- + 5\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}$	+2,42
24	$\text{F}_2(\text{газ.}) + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2,87

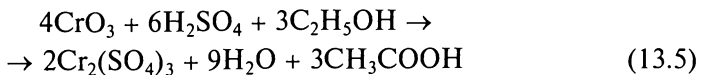
справа налево (Mg окисляется и растворяется в кислоте), а нижний процесс (№ 5) идет слева направо (протоны кислоты восстанавливаются до H_2). Если же реакцию № 5 организовать в едином объеме с реакцией, например, № 7, то реакция № 5 пойдет «вспять» (водород окисляется до протонов H^+ , восстанавливая катионы меди Cu^{2+}), а реакция № 7 будет идти слева направо (катионы меди Cu^{2+} восстанавливаются до металла Cu).

Обращаем внимание на реакцию № 12: в отличие от газовой фазы (см. № 1 в табл. 13.1), в водной кислой среде молекулярный кислород оказывается весьма сильным окислителем. Но молекулярный хлор (см. реакцию № 14) является еще более сильным окис-

лителем, так что если в воде растворить хлор, то он заставит реакцию № 12 идти вспять — вода постепенно будет разлагаться с выделением пузырьков молекулярного кислорода, пока весь хлор не израсходуется. Но еще более сильным окислителем является водный озон (реакция № 19), и если озоном насытить воду, то вспять пойдут уже три реакции: № 18, 15 и 12. Поэтому озон в озонированной воде существует не более получаса, а вот хлор может продержаться более суток. (Поэтому-то даже на станциях озонной очистки водопроводной воды последнюю обрабатывают небольшим количеством хлора, прежде чем закачать в водопроводную сеть.)

Из табл. 13.1 и 13.2 можно определить, пойдет ли данный процесс теоретически. Но процесс, если он теоретически возможен, может иметь такую низкую скорость, что будет невозможен *практически*. Например, по данным табл. 13.2 магний и свинец должны растворяться в чистой воде. Но кусок магния или свинца может десятилетиями лежать в сосуде с холодной водой без видимых изменений. А свинец (реакция № 4 в табл. 13.2) может годами лежать в серной кислоте из-за образования защитной оксидной пленки. Таким образом, реализация любого окислительно-восстановительного процесса определяется не только термодинамическими параметрами, представленными в табл. 13.1 и 13.2, но и кинетическими характеристиками. Например, окисление воды с выделением пузырьков молекулярного кислорода (реакция № 12 в табл. 13.2, идущая «вспять»), идет под действием реакции № 16 (раствор перманганата калия в воде) примерно несколько часов. Под действием озона (реакция № 19) вода разлагается по обратным реакциям № 12, 15 и 18 за десятки минут. А под действием фтора (реакция № 24 в табл. 13.2) вода разлагается мгновенно с выделением озона (обратная реакция № 19), пероксида водорода (обратная реакция № 18) и кислорода (обратная реакция № 12).

Сказанное полностью относится и к процессам окисления органических веществ, растворенных (в отличие от диспергированных) в воде. С термодинамической точки зрения все органические соединения должны окисляться и молекулярным кислородом, и пероксидом водорода, и озоном, и хлором и т.д. Но скорости разных процессов варьируют в широких пределах. Так, на окисление хлором водного раствора анилина требуются десятки часов, причем процесс «застревает» на стадии образования многочисленных промежуточных хлорорганических соединений (табл. 13.3). На окисление этилового спирта триоксидом хрома



требуется несколько секунд. Эта реакция осуществляется в стеклянной трубке, в которую работники ГИБДД предлагают «выдохнуть» некоторым водителям автотранспорта: при этом темно-

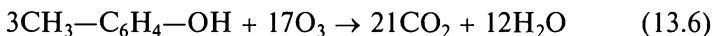
**Экстрагируемые метиленхлоридом продукты хлорирования
в течение 24 ч при температуре 20 °С водного раствора анилина [331]**

Продукт	ПД, мкг/л	Содержание, мкг/л	
		а	б
2,4,6-трихлоранилин	800	2350	44
2-хлоранилин	200	6200	20
4-хлоранилин	200	2010	—
анилин	100	830	240
2,4-дихлоранилин	50	4590	33
2,6-дихлоранилин	50	1990	—
4-амино-3,5-дихлорфенол	—	140	—
азобензол	—	4	8

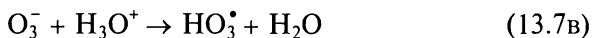
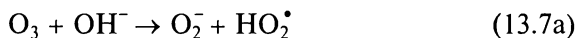
Примечание. Начальные концентрации: анилина $[A]_0 = 93$ мг/л (а,б), хлора $[Cl_2]_0 = 186$ (а) и 465 мг/л (б) в фосфатном буфере (рН = 7,2).

красный цвет триоксида хрома зачастую меняется на зеленый сульфата хрома.

Наконец, окисление озонем водного раствора *мета*-крезола:



протекает за тысячные доли секунды. Но на этом основании преждевременно делать вывод, что озон почти мгновенно окисляет любую органику до воды и углекислого газа. Так, для полного окисления озонем таких соединений как тиофенол или 5-хлор-2-нитроанилин требуются десятки минут [332]. Водный лигносульфонат натрия окисляется озонем за 10—20 мин. [333]. И только добавление в воду H_2O_2 позволяет сократить время озонного окисления указанных веществ в десятки раз. Механизм такого ускоряющего действия пероксида водорода состоит в том, что в щелочной среде при наличии H_2O_2 озон рождает радикалы HO_2^\bullet и HO_3^\bullet с более высоким окислительным потенциалом, чем у исходного озона (см. табл. 13.1):



Интересно, что в электрохимической ячейке на электроды можно подать такое напряжение, которое превзойдет нормальный

потенциал E_H^0 любой из реакций, указанных в табл. 13.1. Действительно, в электрохимической ячейке скорость окисления, к примеру, дихлорфенола сравнима со скоростью озонного окисления тиофена или хлорнитроанилина.

Казалось бы, дальнейшим увеличением напряжения на электродах электрохимической ячейки можно интенсифицировать процессы окисления органических соединений, находящихся в воде. Но это не так: при любом напряжении на электродах, превышающем 2,42 В, в воде уже не появится ничего, кроме атомарного кислорода (обратная реакция № 22 в табл. 13.2). Ну, а плотность тока тоже не бесконечна и определяется проводимостью электролита. Правда, при напряжении в сотни и тысячи вольт наступает пробой электролита и могут появиться новые процессы разложения органических примесей в воде под действием ускоренных электронов [334]. На основе таких процессов уже разрабатываются водоочистительные технические устройства.

Выше мы отмечали, что таблицы 13.1 и 13.2 позволяют решить вопрос возможности данного окислительно-восстановительного процесса достоверно, т. е. с термодинамической точки зрения. Если процесс термодинамически запрещен, то никакие научные или технические ухищрения не позволят его реализовать: нельзя «обмануть» 1-й закон термодинамики (вечный двигатель невозможен). Но если процесс возможен термодинамически, это еще не означает, что его легко осуществить практически, так как он может оказаться *заторможенным кинетически*. А можно ли обойти кинетические ограничения? Да, можно! Во-первых, все химические реакции ускоряются в два-три раза при повышении температуры реа-

Таблица 13.4

Результат непроточного контактирования при температуре 20 °С мелкодисперсного шунгита-ША с водным раствором органической микропримеси (отношение шунгит — раствор 1 : 15) [335]

Микро-примесь	Начальная концентрация, мг/л	Время контакта, ч	Состав продукта, мас.%	
			микропримесь, адсорбированная шунгитом	микропримесь, окисленная до карбоната
CHCl ₃	200	4,5	6 ± 2	91 ± 2
C ₂ H ₄ Cl ₂	85	5,0	5 ± 3	91 ± 2
C ₃ H ₇ OH	35	2,0	7 ± 3	92 ± 4
C ₄ H ₉ OH	35	2,5	6 ± 3	90 ± 3
Бензол	25	6,5	3 ± 1	95 ± 2
Толуол	25	7,0	3 ± 2	95 ± 2

гентов на 10 градусов. Правда, воду на воздухе выше 100 °С не нагреть, так что температурные возможности ускорения водных реакций ограничены.

Однако существует еще один, практически неограниченный способ ускорения водных реакций, разрешенных термодинамически: это — *катализ*. Конечно, катализаторы действуют весьма специфично, и в настоящее время нет научных алгоритмов для отыскания катализатора для заданного процесса. Так что поиск катализаторов остается в значительной степени делом неформализуемого научного искусства и удачи. Тем удивительнее, что существует замечательный природный минерал — *шунгит*, который ускоряет окисление в воде почти всех органических микропримесей (табл. 13.4). Скорость окисления водных микропримесей над шунгитом сравнима со скоростью электрохимического окисления. И механизм окисления водного хлорфенола над шунгитом [336] сходен с механизмом его электрохимического окисления.

13.2. Фотостимулированные редокс-процессы

В инициированных светом (фотостимулированных) химических процессах используется энергия фотона или, другими словами, электронно-возбужденное состояние молекул и комплексов. Это промотирует реакции, которые кинетически или термодинамически недоступны для соответствующего основного состояния. Увеличенная внутренняя энергия возбужденного состояния позволяет (если оно достаточно долгоживущее) участвовать в разных, чаще всего *окислительно-восстановительных*, межмолекулярных реакциях. В отсутствие ЭВС, для основных состояний, такие реакции термодинамически запрещены, поскольку для них изменение свободной энергии много 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 :

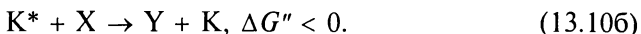


Трансформация эндоэргонической реакции с участием X в экзоэргоническую с участием X^* означает, что термодинамически запрещенные эндоэргонические реакции ($X \rightarrow Y$) вполне могут быть осуществлены фотохимически через предварительное образование ЭВС X^* .

Другой путь осуществления эндоэргонической реакции предполагает участие фотосенсибилизатора К, который под действием света, переходит в ЭВС:



а затем экзоэргонически взаимодействует с исходным компонентом Х с образованием продукта реакции Y и релаксацией К:



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 *фотоионизация* — конверсия молекулы в более высокоэнергетический, метастабильный изомер. К процессам второго типа относятся в первую очередь *фоторедокс-реакции*, особенно интересные не только потому, что окислительно-восстановительные превращения с участием возбужденных состояний обеспечивают возможность детального исследования явлений электронного переноса, но и потому, что составляют основу для изучения биологически важных каталитических фотореакций малых молекул и органических субстратов.

Известны несколько разновидностей эндоэргонических фоторедокс-реакций: фотоионизация, фотокливедж, фотоиндуцированное окислительное присоединение или восстановительное элиминирование. Есть и другие разновидности реакций долгоживущих электронно-возбужденных состояний. Для механизма всех этих фоторедокс-реакций свойственны разные по своему характеру электронные переходы: перенос заряда от атомов М 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 в англоязычной литературе фоторедокс-реакции называются *light induced* (либо *excited state*) *electron transfer reactions*.

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 этот же комплекс в невозбужденном состоянии. Иными словами, комплекс в ЭВС характеризуется и более сильными электроноакцепторными свойствами (за счет появления вакансии на МО, с которой происходит электронный переход и которая обладает достаточно низкой энергией), и более сильными электронодонорными свойствами (за счет электрона, появившегося в результате перехода на МО с весьма повышенной энергией).

На рис. 13.1 приведен пример одного из немногих прецизионных измерений: редокс-потенциалы бипиридилных комплексов

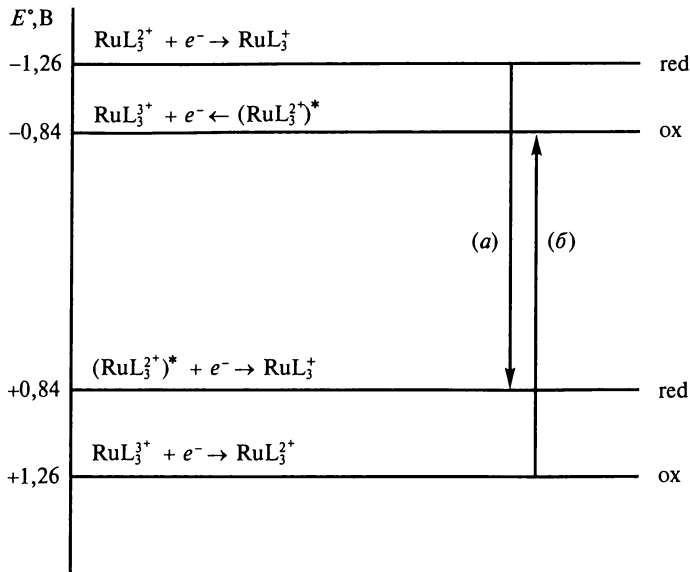
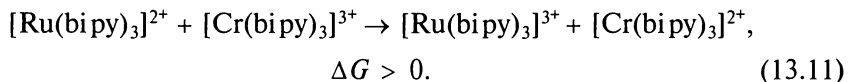
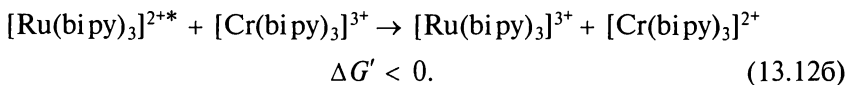
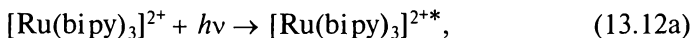


Рис. 13.1. Редокс-потенциалы $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ в основном и возбужденном состояниях. Усиление окислительных (а) и восстановительных (б) свойств $(\text{RuL}_3^{2+})^*/\text{RuL}_3^{2+}$

двухвалентного рутения $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 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 $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ в ЭВС (рис. 13.2):



Фотохимические эндоэргонические реакции приводят к образованию систем с большей свободной энергией (в данном примере система $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+} + [\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}$ имеет большую свободную

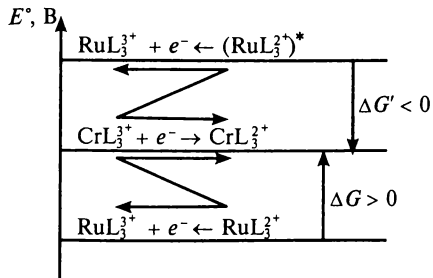


Рис. 13.2. Схема, иллюстрирующая «открытие» редокс-реакции электронного переноса при фотовозбуждении рутениевого комплекса

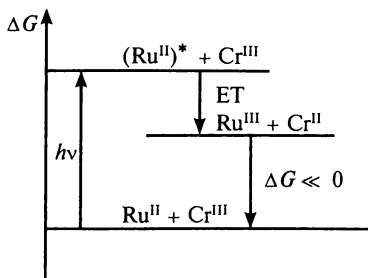


Рис. 13.3. Энергетическая схема фотохимической эндоэргонической реакции между Ru^{II} и Cr^{III} (ET — процесс электронного переноса)

энергию, чем исходная система $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+*} + [\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ на величину ΔG (рис. 13.3), т.е. происходит накопление энергии.

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, их протекание сопровождается запасанием энергии; к тому же световая энергия превращается в химическую, т.е. имеет место конверсия (преобразование) энергии.

В последние десятилетия запросы энергетики и требования экологии сделали чрезвычайно актуальной проблему реализации искусственного фотосинтеза — фотокаталитическое разложение воды на водород и кислород. Искусственный фотосинтез — один из путей преобразования солнечной энергии и рационального ее использования. Солнечная энергия обладает важнейшим достоинством — экологической чистотой: возможностью осуществления энергетических циклов без выброса вредных веществ в окружающее пространство и без дополнительного (это следует подчеркнуть особо) нагрева планеты [337].

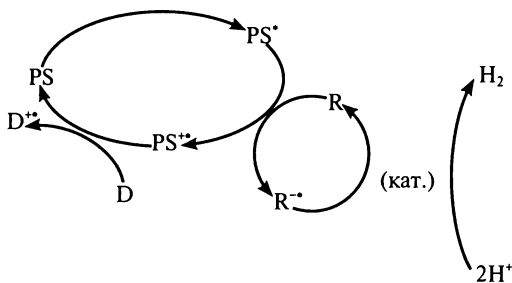
Среди возможных способов преобразования солнечной энергии одним из самых прямых, многообещающих и эффективных является преобразование ее в энергию химических топлив. Это позволяет получать энергию в наиболее концентрированном и универсальном виде — высокоэффективного химического энергоносителя. Естественным 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 значением ΔG , т. е. протекающие со значительным повышением свободной энергии, но наибольшее внимание привлекает фотокаталитическое окислительно-восстановительное разложение воды на кислород и водород. Выделяющийся водород может использоваться непосредственно как топливо или как реагент для синтеза разных жидких при обычных температурах и давлениях топлив, а также для производства электроэнергии в топливных элементах.

Сопоставление термодинамики процесса разложения воды с ее фотохимическими свойствами и со 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). Однако для наименее эндоэргонических мономолекулярных процессов разрушения молекулы H_2O с отщеплением атомов O или H необходима энергия ≥ 499 кДж. Самое низкое электронно-возбужденное состояние молекулы H_2O ($^3\text{V}_1$) 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, $\Delta H^\circ = 242$ кДж/моль, и жидкой, $\Delta H^\circ = 286$ кДж/моль, воды на водород и кислород). Все это означает, что такая фотохимическая реакция возможна только в присутствии *катализатора-фотосенсибилизатора*. Именно поэтому большинство предлагаемых фотохимических способов преобразования световой энергии в химическую основано на (фото)каталитических процессах.

Для разложения воды пригодны, естественно, лишь те фотокатализаторы, у которых редокс-потенциалы основного и возбужденного состояний достаточны для выделения газообразных H_2 и O_2 из жидкой воды. Эффективность 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 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 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$) и восстановления ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$) возбужденное состояние фотосенсибилизатора тушится восстановительно либо окислительно с помощью донора или акцептора электронов.

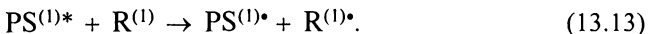
В полуреакции выделения водорода возможна такая объединенная последовательность стадий. Ключевая фотохимически индуцированная стадия представляет окисление электронно-возбужденного фотосенсибилизатора (PS^*), которая реализуется при переходе электрона на молекулу реагента R , действующего как переносчик 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^{**}) затем возвращается в свою исходную форму (состояние) PS при взаимодействии с донором D , который расходуется в ходе одной или нескольких стадий необратимого электронного донирования. Радикал-анион R^- , образовавшийся при окислении фотосенсибилизатора передает свой избыточный электрон, обычно в присутствии катализатора, молекуле воды или катиону гидроксония, выделяя таким образом газообразный водород:



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) излучательная/безызлучательная релаксация электронно-возбужденного фотосенсибилизатора должна происходить медленнее, чем редокс-переход;
- 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 и недороги.

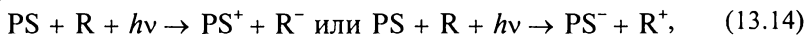
Аналогично, выделение кислорода может быть индуцировано облучением с участием фотосенсибилизаторов, проявляющих окислительные (электроноакцепторные) свойства за счет вакантной МО с пониженной энергией:



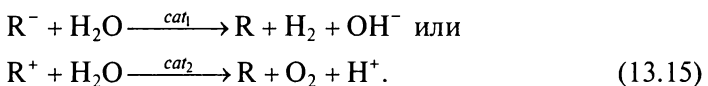
Обычно достигаемая эффективность выделения кислорода намного меньше, чем водорода, главным образом из-за трудностей в аккумуляровании четырех необходимых окислительных эквивалентов.

Итак, принципиальная схема каталитического фоторазложения воды (как и других фоторедокс-реакций) состоит из двух частей:

- индуцированной светом генерации сильных окислителей и восстановителей, способных к окислительно-восстановительному разложению воды:



- каталитического редокс-разложения воды с использованием фотогенерированных частиц и пригодных катализаторов:

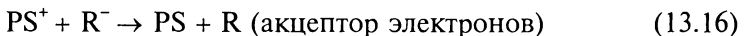


Время жизни фотогенерированных частиц должно быть большим (исчисляемым в микросекундах).

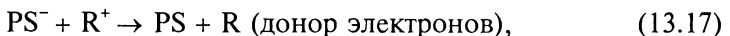
Комбинация полуреакций для разложения воды (с сопутствующим выделением водорода и кислорода) в единой системе пока еще не реализована. До сих пор не найдены действительно гомогенные системы, не содержащие расходуемых реагентов, для разложения воды. Даже для пространственно изолированного тандема окисление — восстановление, закрепленного на твердых поверхностях, число каталитических циклов остается небольшим, а квантовый выход — низким.

Не приводят к решающим улучшениям 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 уменьше-

нием свободной энергии ($\Delta G \ll 0$). Такие взаимодействия должны быть предотвращены до тех пор, 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 обратный электронный переход.

Для преобразования и запасаения солнечной энергии, наряду с разложением воды, перспективны и другие эндоэргонические реакции (табл. 13.5). 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 осуществляющегося 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. Длительное время жизни таких метастабильных возбужденных состояний часто связано с отличием их спиновой мультиплетности от мультиплетности основного состояния.

Трудности осуществления эффективного фотохимического преобразования и запасаения солнечной энергии, безусловно, еще очень велики. Их преодоление — классическая задача теоретиче-

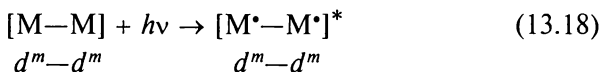
Таблица 13.5

**Свободная энергия и редокс-потенциалы ряда
эндоэргонических реакций**

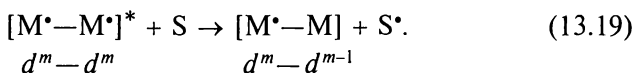
Реакция	ΔG_{298}° , кДж/моль	Число электронов	E , эВ
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	237,39	2	1,23
$2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$	818,52	4	2,12
$2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2$	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
$\frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \frac{3}{4}\text{O}_2$	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

ской химии со всем ее арсеналом, из которого прежде всего необходимы учения об электронно-ядерных взаимодействиях, об орбитальных взаимодействиях, о термодинамической стабильности, о кинетике и механизмах элементарных стадий, а также и многие другие теоретические представления, даже самые неожиданные, как, например, топология промежуточных комплексов, релаксационные эффекты для атомных остовных уровней при валентно-орбитальных взаимодействиях и т. д.

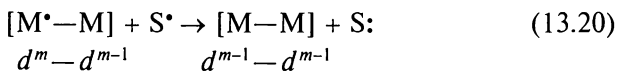
Проблема фотостимулированных реакций осложняется тем, что одноэлектронные переходы далеко не всегда составляют существо протекающих процессов. Наиболее важные реакции (например, активация координированных малых молекул с кратными связями) часто являются многоэлектронными. В химии многоэлектронных возбужденных состояний механизмы окислительно-восстановительных превращений рассматриваются на основе представлений, выходящих за рамки одноэлектронных переходов. Хорошо изученным примером являются двухъядерные комплексы тяжелых ($4d$ -, $5d$ -) переходных металлов, включающие два непосредственно связанные один с другим атома M . Такой комплекс с координационно-ненасыщенной M_2 -группой проявляет фотоиндуцированную редокс-функцию в активации координированного субстрата. В одноэлектронном механизме возбужденное состояние



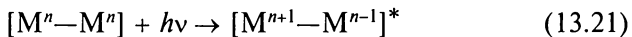
представляет структуру с двумя электронами в триплетной конфигурации, где каждый электрон локализован на своем атоме M в пределах связанной M_2 -группы. Такое возбужденное состояние двухъядерного комплекса может быть описано как бирадикальное в пределах M_2 -группы со связью $M-M$. Наличие неспаренного электрона при координационной вакансии на каждом индивидуальном атоме M возбужденной M_2^* -группы обеспечивает активацию координированного субстрата при фотоиндуцированном одноэлектронном переходе с образованием смешанно-валентного интермедиата M_2 и соответствующего субстрат-радикала:



Последующее взаимодействие этого радикала с M_2 -интермедиатом в ходе темновой реакции приводит в целом к двухэлектронному окислительно-восстановительному превращению:



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 М электрона синглетно спарены в пределах M_2 -группы комплекса. 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 перенос заряда от одного атома металла к другому (ММСТ): электроны, первоначально локализованные каждый на индивидуальном атоме М двухъядерной M_2 -группы в основном состоянии, спариваются при поглощении фотона с образованием цвиттер-ионного состояния $M^+ - M^-$ (рис. 13.4, 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, где два атома М в двухъядерной M_2 -группе отличаются свои-

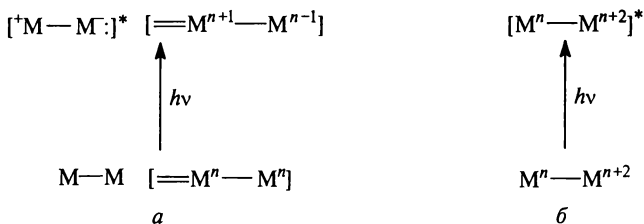


Рис. 13.4. Двухэлектронные разновалентные возбужденные локализованные (а) и делокализованные (б) состояния

ми формальными валентностями на 2 ед. (рис. 13.4, 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.

- 1*. *Глестон С.* Теоретическая химия / Пер. с англ. под ред. Б. Б. Кудрявцева — М.: ИЛ, 1950. — 632 с.
2. *Николаев Л. А.* Теоретическая химия. — М.: Высш. шк., 1984. — 400 с.
3. *Корольков Д. В., Скоробогатов Г. А.* Теоретическая химия. — СПб: Изд-во СПбГУ, 2001. — 427 с.
4. *Эйнштейн А., Смолуховский М.* Броуновское движение. — М.; Л.: ОНТИ, 1936.
5. *Ленин В. И.* Материализм и эмпириокритицизм. — М.: Госполитиздат, 1953. — 352 с.
6. *Алесковский В. Б.* // ЖОХ. — 2002. — Т. 72. — Вып. 4. — С. 611—616.
7. *Корсаков В. Т., Сырков А. Г., Велютин Л. П.* Физика и химия — в нанотехнологиях: Учебное пособие. — СПб.: РТП ИК «Синтез», 2002. — 64 с.
8. *Ершов Б. А.* Спектроскопия ЯМР в органической химии. — СПб.: Изд-во СПбГУ, 1995. — 263 с.
9. *Нефедов В. Д., Скоробогатов Г. А.* // Радиохимия. — 1961. — Т. 3. — № 2. — С. 229—236.
10. *Скоробогатов Г. А.* // Изв. АН СССР (ОХН). — 1961. — № 10. — С. 1763—1771.
11. *Некрасов Б. В.* Основы общей химии. Т. 2. — М.: Химия, 1973. — 232 с.
12. *Алесковский В. Б.* Направленный синтез твердых веществ. Вып. 2. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. — С. 3—6.
- 13*. *Семенов Н. Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. — 687 с.
14. *Матвеев Н. М.* Методы интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1955. — 656 с.
- 15*. *Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. — М.: Наука, 1974. — 146 с.
16. *Денисов Е. Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. — М.: Высш. шк., 1978. — 368 с.
- 17*. *Робинсон П., Холбрук К.* Мономолекулярные реакции. — М.: Мир, 1975. — 91 с.
18. *Skrabal A.* Homogenkinetik. — Dresden; Leipzig: Th. Steinkopf, 1941.
19. *Уолтер Ч.* Кинетика ферментативных реакций / Пер. с англ. под ред. В. А. Яковлева. — М.: Мир, 1969. — 125 с.

* Основная литература.

20. Скоробогатов Г.А. // ДАН СССР. — 1986. — Т. 290. — С. 403—409.
21. Скоробогатов Г.А. // Изв. АН СССР (ОХН). — 1962. — № 11. — С. 1964—1977.
22. Скоробогатов Г.А., Мейлахс А.Г., Погосян Ю.И., Хрипун В.К. // ЖОХ. — 2002. — Т. 72. — Вып. 8. — С. 1354—1358.
23. Скоробогатов Г.А. // Вестник ЛГУ (сер. физ.-хим.). — 1965. — Вып. 1 (№ 10). — С. 128—141.
24. Скоробогатов Г.А. // Вестник С.-Петербург. ун-та (сер. 4). — 2000. — Вып. 4 (№ 28). — С. 57—70.
25. Lotka A.J. // Zs. Physik. Chem. — 1910. Bd. 72. P. 508.
26. Lotka A.J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1920. V. 42. P. 1595.
27. Volterra V. Theorie Mathematique de la Lutte Pour la Vie, Paris: Gauthier-Villars Ed., 1931.
28. Вольтерра В. Математическая теория борьбы за существование / Пер. с франц. под ред. Ю.М. Свирежева. — М.: Наука, 1976. — 287 с.
29. Винер Н. Кибернетика или управление и связь в животном и машине / Пер. с англ. под ред. Г.Н. Поварова. — М.: Советское радио, 1968.
30. БСЭ. — 2-е изд. — М.: ГНИ «БСЭ», 1951. — Т. 9. — С. 61.
31. Белоусов Б.П. Сб. рефератов по радиационной медицине за 1958 г. — М.: Медгиз, 1959. — С. 145.
32. Энгельс Ф. Анти-Дюринг / Пер. с нем. под ред. В.М. Познера — М.: ОГИЗ, 1948. — 376 с.
33. БСЭ. — 3-е изд. — М.: Сов. Энциклопедия, 1975. — Т. 20. — С. 364.
34. Жаботинский А.М. Концентрационные автоколебания. — М.: Наука, 1974. — С. 87.
35. Prigogine I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. — N.Y.: Interscience, 1961.
36. Glansdorf P. and Prigogine I. Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations. — N.Y.: Wiley-Interscience, 1971.
37. Nicolis G., Portnov J. // Chem. Rev. 1973. V. 73. № 4. P. 365—384.
38. Заградник Р. // Успехи химии. — 1961. — Т. 30. — Вып. 10. — С. 1272—1311; Chemicke listy. 1959. V. 53. P. 56.
- 39*. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1967. — С. 450.
40. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике / Под ред. Л.С. Полака. — М.: Наука, 1969. — С. 260.
41. Тропин А.В., Масленников С.И., Спивак С.И. // Кинетика и катализ. — 1995. — Т. 36. — № 5. — С. 658—664.
- 42*. Бенсон С. Основы химической кинетики. / Пер. с англ. под ред. Н.М. Эмануэля. — М.: Мир, 1964. — С. 130.
43. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, Flames and Explosions of Gases. — N.Y.: Acad. Press, Inc., 1951. P. 29.
44. Скоробогатов Г.А. // ЖТФ. — 1977. — Т. 47. — № 12. — С. 2608—2614.
45. Дымов Б.П., Скоробогатов Г.А., Хрипун В.К. // ЖФХ. — 1991. — Т. 65. — № 8. — С. 2085—2093.
46. Скоробогатов Г.А. // Кинетика и катализ. — 1977. — Т. 18. — № 2. — С. 526—527.

47. *Скоробогатов Г. А., Дымов Б. П., Лебедев В. Н., Хрипун В. К.* // ЖОХ. — 1986. — Т. 56. — Вып. 11. — С. 2632—2638.
48. *Скоробогатов Г. А., Дымов Б. П., Хрипун В. К.* // Кинетика и катализ. — 1991. — Т. 32. — № 2. — С. 252—259.
49. *Скоробогатов Г. А., Дымов Б. П., Тедеев Р. Ш.* // ЖОХ. — 1991. — Т. 61. — Вып. 1. — С. 178—185.
50. *Баруча-Рид А. Т.* Элементы теории марковских процессов и их приложения / Пер. с англ. под ред. А. Н. Ширяева. — М.: Наука, 1969. — 512 с.
51. *McQuarrie D. A.* // J. Appl. Prob. 1967. V. 4. P. 413—478.
52. *Van Kampen N. G.* // Advances in Chemical Physics. / Ed. by I. Prigogine, S. A. Rice. — N. Y.; London; Sydney; Toronto, J. Wiley & Sons. 1976. V. 34. P. 245—309.
- 53*. *Гардинер К. В.* Стохастические методы в естественных науках / Пер. с англ. под ред. Р. Л. Стратоновича. — М.: Мир, 1986. — 528 с.
54. *Nakanishi T.* // J. Phys. Soc. of Japan. 1972. V. 32. № 5. P. 1313—1322.
55. *Сеге Г.* Ортогональные многочлены / Пер. с англ. под ред. Я. Л. Геронимуса. — М.: Физматгиз, 1962. — 500 с.
56. *Градштейн И. С., Рыжик И. М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. — М.: Физматгиз, 1962. — 1100 с.
57. *Гнеденко Б. В.* Курс теории вероятностей. — М.: Физматгиз, 1961. — 192 с.
58. *Кац М.* Вероятность и смежные вопросы в физике / Пер. с англ. Р. А. Минлоса. — М.: Мир, 1965. — 408 с.
59. *Камке Э.* Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям / Пер. с нем. — С. В. Фомина. — М.: Физматгиз, 1961. — 704 с.
60. *Gardiner C. W., Chaturvedi S.* The Poisson representation: A new Technique for Chemical Master Equations. — Dept. of Physics. Univ. of Waikato. Hamilton. New Zealand. 1976. 78 p.
61. *Скоробогатов Г. А.* / В кн.: Д. Ю. Ступин, М. К. Хрипун, Г. А. Скоробогатов и др. Химия — традиционная и парадоксальная / Под ред. Р. В. Богданова. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. — С. 289—311.
- 62*. *Айзеншиц Р.* Статистическая теория необратимых процессов / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Суринова. — М.: ИЛ, 1963. — С. 68.
63. *Скоробогатов Г. А., Дзевецкий Б. Э.* // ЖФХ. — 1973. — Т. 47. — С. 566—570.
- 64*. *Силин В. П.* Введение в кинетическую теорию газов. — М.: Наука, 1971. 332 с.; *Степанов Н. Ф., Пупышев В. И.* // РХЖ. — 1996. — Т. 40. — № 3. — С. 39—47.
65. *Черчиньяни К.* Теория и приложения уравнения Больцмана / Пер. с англ. под ред. Р. Г. Баранцева. — М.: Мир, 1978. — С. 461—480.
66. *Боголюбов Н. Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. — М.: Гостехиздат, 1946.
67. *Boyd R. K.* // Chemical Rev. 1977. V. 77. № 1 P. 93—119.
68. *Седунов Ю. С.* // Изв. АН СССР (Физика атмосферы и океана). — 1965. — Т. 1. — № 7. — С. 722—731.
69. *Овербек Дж.* Кинетика коагуляции / В кн.: Наука о коллоидах. Том 1. Необратимые системы / Под ред. Г. Р. Кройта / Пер. с англ. под ред. В. П. Мишина. — М.: ИЛ, 1955. — С. 390—421.
70. *Pareto V.* Cours d'economie politique. — Lausanne; P. 1897. V. 2.

- 71*. *Прайс Д.* Малая наука, большая наука / В сб.: Наука о науке / Пер. с англ. под ред. В. Н. Столетова. — М.: Прогресс, 1966. — С. 281—384.
72. *Трубников Б. А.* // Природа. — 1993. — № 11. — С. 3—13.
73. *Коняева А. С., Скоробогатов Г. А.* // Автоматика и телемеханика. — 1980. — № 11. — С. 85—93.
74. *Haran E. G. P., Vining D. R.* // *Georg. Anal.* 1973. V. 5. P. 296—308.
75. *Гинзбург В. Л.* Теоретическая физика и астрофизика. — М.: Наука, 1975.
76. *Бережко Е. Г., Елишин В. К., Ксенофонтов Л. Т.* // ЖЭТФ. — 1996. — Т. 109. — № 1. — С. 3—43.
77. *Бялко А. В.* // Природа. — 1993. — № 11. — С. 14—19.
78. *Богданов Р. В.* / В кн.: Д. Ю. Ступин, М. К. Хрипун, Г. А. Скоробогатов и др. Химия — традиционная и парадоксальная / Под ред. Р. В. Богданова. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. — С. 245.
79. *Розоноэр Л. И.* // Автоматика и телемеханика. — 1973. — № 5. — С. 115—132.
80. *Смирнов В. И.* Скорость коагуляционного и конденсационного роста частиц аэрозоля // Тр. ЦАО (Москва). — 1969. — Вып. 92. — С. 3—106.
81. *Смирнов В. И.* Обобщенное кинетическое уравнение Больцмана и некоторые уравнения кинетики полидисперсных систем // Труды ЦАО (Москва). — 1963. — Вып. 47. — С. 33—54.
82. *Davidson B.* // *Proc. Phys. Soc. (A).* 1951. V. 64. P. 881—902.
83. *Scott W. T.* // *J. Atmosph. Sci.* 1967. V. 25. № 1. P. 54—65.
84. *Левин Л. М., Седунов Ю. С.* // Изв. АН СССР (физика атмосферы и океана). — 1967. — Т. 3. — № 4. — С. 419—433.
85. *Давыдов А. С.* Квантовая механика. — М.: ГИФМЛ, 1963. — 748 с.
- 86*. *Блохинцев Д. И.* Основы квантовой механики. — М.: Наука, 1976. — 664 с.
87. *Фок В. А.* Начала квантовой механики. — М.: Наука, 1976. — 376 с.
88. *Бете Г., Солпитер Э.* Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами / Пер. с англ. под ред. Я. А. Смородинского. — М.: Физматгиз, 1960. — 562 с.
89. *Берцигяров П., Заяц В. А., Гинзбург И. Я. и др.* // Сб. тез. и докл. 2-го Междунар. симп. «Компьютерное обеспечение химич. иссл.» (В. Новгород. 21—25 мая 2001). М.; В. Новгород: РАН, 2001. — С. 29.
90. *Корольков Д. В.* Принцип периодичности в химии непереходных элементов. — СПб: Изд-во СПбГУ, 1992. — С. 103.
91. *Костикова Г. П., Корольков Д. В.* // Успехи химии. 1965. Т. 54. № 4. — С. 591—618.
92. *Щукарев С. А.* // ЖНХ. — 1977. — Т. 47. — № 2. — С. 246.
93. *Щукарев С. А.* // ЖНХ. — 1977. — Т. 47. — № 3. — С. 489—501.
94. *Щукарев С. А.* Неорганическая химия. Т. 1. — М.: Высш. шк., 1970. — 352 с.
95. *Корольков Д. В.* Принцип периодичности в химии непереходных элементов / В кн.: Эволюция идей Д. В. Менделеева в современной химии / Под ред. Б. П. Никольского, Л. С. Лилича. — Л.: Наука, 1984. — С. 50—84.

96. Мазалов Л. Н. Рентгеновские спектры и химическая связь. — Новосибирск: Наука, 1982. — С. 111.
97. Нефедов В. И., Вовна В. И. Электронная структура химических соединений. М.: Наука, 1987. — С. 347.
98. Корольков Д. В. Электронное строение и свойства непереходных элементов. СПб.: Химия, 1992. — С. 132.
99. Korolkov D. V. Electronic structure and Properties of Non-Transition Element Compounds. — N.Y.: Nova Science Publishers Ins., 1996. P. 431.
100. Шусторович Е. М. Химическая связь в координационных соединениях. — М.: Знание, 1975. — С. 110.
101. Jorgensen C. K. // *Chimia*. 1971. V. 25. P. 4.
102. Корольков Д. В. // Развитие учения о валентности. — М.: Химия. 1977. — С. 194—241.
103. Korolkov D. V. Hypervalent Bonds in Coordination Chemistry of the Main Sub-Group Elements / In book: Theory of Valency in Progress. Ed. By V. I. Kuznetsov. — М.: Mir, 1980. P. 210.
- 104*. Григорович В. К. Металлическая связь и структура металлов. — М.: Наука, 1988. — 296 с.
105. Гольданский В. И. Новые элементы в Периодической системе Д. И. Менделеева. — М.: ГИТТЛ, 1955. — 168 с.
106. Pimentel G. C. // *J. Chem. Phys.* 1951. V. 19. P. 446.
107. Rundle R. E. // *Rec. Chem. Progr.* 1962. V. 23. P. 195.
108. Спратли Р., Пиментел Г. Как квантовая механика объясняет химическую связь. — М.: Мир, 1973. — С. 331.
109. Musher J. I. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1969. V. 8. P. 54.
110. Koutecky V. B., Musher J. I. // *Theor. Chim. Acta.* 1974. V. 33. P. 227.
111. Шусторович Е. М. // Коорд. химия. — 1976. — Т. 2. — С. 435.
112. Шусторович Е. М., Буслаев Ю. А. // Коорд. химия. — 1975. — Т. 1. — С. 740.
113. Соколов Н. Д. // ЖВХО им. Д. В. Менделеева. — 1972. — Т. 17. — С. 299.
114. Ardon M., Vino A. Structure and Bonding, 65. — Berlin; Heidelberg: Springer Verlag 1987. P. 1.
115. Brown I. D. // *Acta Cryst. A.* 1976. V. 32. P. 24.
116. Миняев Р. М., Орлова Г. В. // Ж. структ. химии. — 1985. — Т. 26. — С. 13.
- 117*. Коулсон Ч. Валентность. — М.: Мир, 1965. — С. 426.
118. Абаренков И. В., Братцев В. Ф., Тулуб А. В. Начала квантовой химии. — М.: Высш. шк., 1989. — С. 303.
119. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. — М.: Мир, 1983. — С. 461.
120. Марелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. — М.: Мир, 1980. — С. 520.
121. Korolkov D. V. // *Sov. Sci. Rev. B. Chem.* 1992. V. 17. P. 103—183.
122. Marc G., McMillan W. G. // *Adv. Chem. Phys.* 1985. V. 58. P. 209.
123. Костикова Г. П., Костиков Ю. П., Корольков Д. В. // ДАН СССР. — 1985. Т. 287. — С. 671.
124. Костикова Г. П., Костиков Ю. П., Корольков Д. В. // ТЭХ. 1986. Т. 22. — С. 572.

125. *Ruedenberg K.* // *Rev. Mod. Phys.* 1962. V. 34. P. 326.
126. *Рюденберг К.* Физическая природа химической связи. — М.: Мир, 1964. — С. 162.
127. *Dao-Kai Pan, Ze-Fu Niu, Jian-Nan Gao, San-Lin Liu* // *Intern. J. Quant. Chem.* 1983. V. 23. P. 1945.
128. *Цирельсон В. Г., Нозик Ю. З., Урусов В. С.* // *Успехи химии.* — 1986. — Т. 55. — С. 608.
129. *Словохотов Ю. Л., Антипин М. Ю., Герр Р. Г. и др.* // *ДАН СССР.* — 1985. — Т. 285. — С. 1413.
130. *Dunitz J. D., Seiler P.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 7056.
131. *Kraka E.* Neue Wege zur Analyse der Elektronendichteverteilung in Molekullen. — Koln: Universitat zu Koln, 1984. S. 280.
132. *Скоробогатов Г. А., Дзевецкий Б. Э.* // *Оптика и спектроскопия.* — 1984. — Т. 57. — № 4. — С. 597—603.
133. *Тетерин Ю. А., Гагарин С. Г., Диков Ю. П. и др.* // *ДАН СССР.* — 1983. — Т. 268. — С. 921.
134. *Тетерин Ю. А., Гагарин С. Г., Диков Ю. П. и др.* // *ТЭХ.* — 1983. — Т. 19. — С. 259.
135. *Степанов Н. Ф., Пупышев В. И.* // *РХЖ.* — 1996. — Т. 40. — № 3. — С. 39.
136. *Папулов Ю. Г.* Строение молекул. — Тверь: Изд-во ТГУ, 1995. — С. 200.
137. *Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Резников А. И., Усманский С. Я.* Термические бимолекулярные реакции в газах. — М.: Наука, 1976. — С. 132.
138. *Степанов Н. Ф., Пупышев В. И.* Квантовая механика молекул и квантовая химия. — М.: Изд-во МГУ, 1991.
139. *Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М.* Квантовая химия органических соединений. — М.: Химия, 1986.
140. *Шусторович Е. М.* Химическая связь. — М.: Наука, 1973. — С. 231
141. *Борисова Н. П., Семенов С. Г.* // *Вестн. ЛГУ.* — 1973. — № 16. — С. 119.
142. *Armstrong D. R., Perkins P. G., Stewart J. J. P.* // *J. Chem. Soc. Dalton.* 1973. P. 838.
143. *Armstrong D. R., Perkins P. G., Stewart J. J. P.* // *J. Chem. Soc. Dalton.* 1973. — P. 2273.
144. *Борисова Н. П., Семенов С. Г.* // *Вестн. ЛГУ.* — 1976. № 16. — С. 98.
145. *Борисова Н. П., Семенов С. Г.* Квантовая химия. — Кишинев: Штиинца, 1975. — С. 26.
146. *Семенов С. Г.* Развитие учения о валентности. — М.: Химия, 1977. — С. 148.
147. *Mayer I.* // *Intern. J. Quant. Chem.* 1984. V. 26. P. 151.
148. *Mayer I.* // *Theor. Chim. Acta.* 1985. V. 67. P. 315.
149. *Mayer I.* // *Intern. J. Quant. Chem.* 1986. V. 29. P. 73.
150. *Jug K.* // *Tetrahedron Letters.* 1985. V. 26. P. 1437.
151. *Семенов С. Г.* // *Вестн. ЛГУ (сер. 4).* — 1987. — Вып. 4. — С. 102.
152. *Seменов S. G., Shevchenko S. M.* // *Croat. Chem. Acta.* 1987. V. 60. P. 605; 1988. V. 61. P. 113.
153. *Семенов С. Г.* // *Вестн. ЛГУ (сер. 4).* — 1991. — Вып. 1. — С. 66.

154. Семенов С. Г. // ЖФХ. — 1990. — Т. 64. — № 12.
155. Wiberg K. B. // Tetrahedron. 1968. V. 24. P. 1083.
156. Giambiagi M., Giambiagi M. S., Grepel D. R. et al. // J. Chim. Phys. 1975. V. 72. P. 15.
157. Тулуб А. В., Семенов С. Г. Валентность. — Л.: Знание, 1989. — 32 с.
158. Evarestov R. A., Veryazov V. A. // Theor. Chim. Acta. 1991. V. 8. P. 95—103.
159. Fukui K. // Angew. Chem. Int. Ed. 1982. V. 21. № 11. P. 801—809.
160. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. — М.: Мир, 1971. — 207 с.
161. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. — М. Мир, 1979. — С. 592.
162. Hoffmann R. // Angew. Chem. Int. Ed. 1982. V. 21. № 10. P. 711—724.
163. Albright T. A., Burdett J. K., Whangbo M.-H. Orbital Interactions in Chemistry. A Wiley Interscience Publication. — N. Y.: 1985. — 447.
164. Elchenbroich C., Salzer A. Organometallics. A Concise Introduction. — Weinheim, N. Y.; Basel; Cambridge: VCH Publ. — 1992.
165. Inorganometallic Chemistry. Ed. T.P.Fehlner. Plenum Press. — New York; London, 1992.
166. Быков В. И., Свитин А. П. Методы расчета параметров активации молекул. — Новосибирск: Наука, СО. 1988. — 210 с.
167. Shustorovich E. M. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 1. P. 14.
168. Корольков Д. В. // Вестник СПбГУ (сер. 4). — 1993. — Вып. 1 (№ 4). — С. 41.
169. Берсукер И. Б. // Успехи химии. — 1986. — Т. 55. — № 7. — С. 1057—1082.
- 170*. Берсукер И. Б. Эффект Яна—Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. — М.: Наука, 1987. — 344 с.
171. Берсукер И. Б. // Кинетика и катализ. — 1977. — Т. 18. — № 5. — С. 1268—1285.
172. Берсукер И. Б. // Теор. exper. химия. — 1978. — Т. 14. — № 1. — С. 3—12.
173. Bersuker I. B. // Chem. Phys. 1978. V. 31. P. 85.
174. Bersuker I. B. Coordination Chemistry, XX. — Oxford; New York: Pergamon Press, 1980. P. 201—218.
175. Свитин А. П., Будников С. С., Берсукер И. Б., Корольков Д. В. // ТЭХ. — 1982. — Т. 18. — № 6. — С. 694.
176. Свитин А. П., Будников С. С., Берсукер И. Б., Корольков Д. В. // Вестник ЛГУ (сер. 4). — 1983. — № 4. — С. 76.
177. Дуров П. Л., Корольков Д. В., Петрановский В. П. Кластеры и матрично-изолированные кластерные сверхструктуры. — СПб: Изд-во СПбГУ, 1995.
178. Словохотов Ю. Л., Стручков Ю. Т. // Успехи химии. — 1985. — Т. 54. — № 4. — С. 556.
179. Костикова Г. П., Корольков Д. В. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. — 1987. — Т. 32. — № 1. — С. 55.
180. Словохотов Ю. Л., Стручков Ю. Т. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. — 1987. — Т. 32. — № 1. — С. 11.
181. Губин С. П. Химия кластеров. — М.: Наука, 1987.

182. Соколов В. И. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. — 1987. — Т. 32. — № 1. — С. 19.
183. *Mingos D. M. P., Johnston R. L.* Theoretical Models of Clusters Bonding. Structure and Bonding. Theoretical Approaches. — Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1987. V. 68.
184. The Chemistry of Metal Cluster Complexes. Eds. D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams. Amsterdam, VCH Publ., 1990.
185. *Mingos D. M. P., Wale D. J.* Introduction to Cluster Chemistry. Prentice-Hall International, Inc. 1990.
186. *Elchenbroich C., Salzer A.* Organometallics. Metal—Metal Bonds and Transition Metal Atom Clusters. — Weinheim; New York; Basel; Cambridge. VCH Publ., 1992.
187. *Mingos D. M. P.* // Inorganometallic Chemistry. / Ed. T. P. Fehlner. — New York; London: Plenum Press, 1992.
188. *Gonzalez-Moraga G.* Cluster Chemistry. Introduction to Transition Metal and Main-Group Element Clusters. — Berlin: Springer-Verlag. 1993.
189. Clusters of atoms and Molecules. Springer Series of Chem. Physics, Ed. H. Haberland. — Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. V. 52.
190. *Корольков Д. В.* // Коорд. химия. — 1995. — Т. 21. — № 8. — С. 595—611.
191. *Клягина А. П.* // Коорд. химия. — 1995. — Т. 21. — № 8. — С. 612—630.
192. *Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф.* Специальные функции (формулы, графики, таблицы) / Пер. с нем. под ред. Л. И. Седова. — М.: Наука, 1968. — С. 60.
193. *Смирнов В. И.* Курс высшей математики. Том II. — М.: ГИТТЛ, 1956. — 628 с.
194. Неравновесные явления: уравнение Больцмана / Под ред. Дж. Л. Либовица, Е. У. Монролла / Пер. с англ. под ред. А. В. Бобылева, Д. Н. Зубарева. — М.: Мир, 1986. — 272 с.
195. *Ziff R. M.* // Phys. Rev. (A). 1981. V. 23. № 2. P. 916—923.
196. *Ernst M. H.* // Physics Report. 1981. V. 78. № 1. P. 2—171.
197. *Ziff R. M., Stell G., Cummings P. T.* // Physica (A). 1982. V. 111. P. 288—300.
198. *Бобылев А. В.* // Теор. мат. физика. — 1984. — Т. 60. — № 2. — С. 280—310.
199. *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.
200. *Бугаенко Л. Т., Кузьмин М. Г., Полак Л. С.* // Химия высоких энергий. — М.: Химия, 1988. — 368 с.
201. *Честер Дж.* Теория необратимых процессов / Пер. с англ. под ред. Д. Н. Зубарева. — М.: Наука, 1966. — 112 с.
202. *Eliason M. A., Hirschfelder J. O.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. P. 1426—1436.
203. *Lin S. H., Lau K. H., Eyring H.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 5657—5663.
204. *Бейтмен Г., Эрдейи А.* Таблицы интегральных преобразований. Т. I / Пер. с англ. Н. Я. Виленкина. — М.: Наука, 1969. — С. 124.
205. Исследования с молекулярными пучками / Пер. с англ. под ред. А. М. Бродского, В. Б. Леонаса. — М.: Мир, 1969. — 440 с.

- 206*. *Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М.* Основы химической кинетики / Пер. с англ. под ред А. М. Бродского. — М.: Мир, 1983. — 528 с.
207. *Oref I., Tardy D. C.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 1. P. 205—210.
208. *Гайдученя Л. В., Заслонко И. С., Мукосеев Ю. К., Тереза А. М.* // Химическая физика. — 1990. — Т. 9. — № 4. — С. 443—448.
209. *Жуков Е. А., Заслонко И. С., Мукосеев Ю. К.* // Химическая физика. — 1990. — Т. 9. — № 1. — С. 87—97.
210. *Богданов А. А.* Всеобщая организационная наука. (Тектология). — Т. 1—2. — СПб. Изд-во М. И. Семенова, 1913—1917.
211. *Bertalanffy L.* General system theory. Foundations, development, applications. — N. Y.: Braziller, 1969. 289 p.
212. *Перевозников Е. Н., Скворцов Г. Е.* // ЖТФ. — 1982. — Т. 52. — № 12. — С. 2353—2360.
213. *Скворцов Г. Е.* // Письма в ЖТФ. — 1990. — Т. 16. — № 17. — С. 15—17.
214. *Скворцов Г. Е.* // Письма в ЖТФ. — 1999. — Т. 25. — № 1. — С. 81—86.
- 215*. *Groot de С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика / Пер. с англ. под ред. Д. Н. Зубарева. — М.: Мир, 1964. — С. 175.
216. *Зоммерфельд А.* Термодинамика и статистическая физика / Пер. с нем. В. Л. Бонч-Бруевича и В. Б. Сандомирского. — М.: ИЛ, 1955. — С. 190.
217. *Зубарев Д. Н.* / В кн.: Статистическая физика и квантовая теория поля / Под ред. Н. Н. Боголюбова. — М.: Наука, 1973. — С. 81—96.
218. *Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — М.: Наука, 1977. — 552 с.
219. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Чизмадзе. — М.: Мир, 1973. — 280 с.
- 220*. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов / Пер. с англ. под ред Н. С. Акулова. — М.: ИЛ, 1960. — 127 с.
221. *Гапонов-Грехов А. В., Рабинович М. И.* // Природа. — 1981. — № 2. — С. 54—65.
222. *Чириков Б. В.* // Природа. — 1982. — № 7. — С. 15—25.
223. *Lengyel S.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 3. P. 1617—1621.
224. *Бахарева И. Ф.* Нелинейная неравновесная термодинамика. — Саратов: Изд-во СГУ, 1976. — 141 с.
225. *Гардинер У. (мл.), Диксон-Льюис Г., Целнер Р. и др.* Химия горения / Пер. с англ. под ред. И. С. Заслонко. — М.: Мир, 1988. — 463 с.
226. *Ершов А. П., Купершток А. Л.* // Письма в ЖТФ. — 1993. — Т. 19. — Вып. 3. — С. 76—80.
227. *Петров Е. А., Сакович Г. В., Брыляков П. М.* // ДАН СССР. — 1990. — Т. 313. — № 4. — С. 862—864.
228. *Мишин Г. И., Бедин А. П., Ющенкова Н. И., Скворцов Г. Е., Рязин А. П.* // ЖТФ. — 1981. — Т. 51. — № 11. — С. 2315—2324.
229. *Ющенкова Н. И.* // Письма в ЖТФ. — 1980. — Т. 6. — Вып. 21. — С. 1283—1287.
- 230*. *Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия / Пер. с англ. под ред. Р. Ф. Васильева. — М.: Мир, 1968. — С. 22.

231. *Правилон А. М.* Фотопроцессы в молекулярных газах. — М.: Энергоатомиздат, 1992. — С. 352.
- 232*. *Окабе Х.* Фотохимия малых молекул / Пер. с англ. под ред. М. Г. Кузьмина. — М.: Мир, 1981. — 56 с.
233. *Ораевский А. Н., Щеглов В. А.* // ЖЭТФ. — 1970. — Т. 59. — Вып. 3. — С. 845—856.
234. *Ораевский А. Н., Пименов В. П., Щеглов В. А.* // ЖЭТФ. — 1972. — Т. 62. — Вып. 1. — С. 89—99.
235. *Калиниченко М. И., Трофимов В. А.* // ЖХФ. — 1990. — Т. 9. — № 6. — С. 735—738.
236. *Харциев В. Е.* // ЖЭТФ. — 1968. — Т. 54. — Вып. 3. — С. 867—875.
237. *Борович Б. Л., Зуев В. С., Крохин О. Н.* // ЖЭТФ. — 1973. — Т. 64. — Вып. 4. — С. 1184—1189.
238. *Скоробогатов Г. А.* // Письма в ЖТФ. — 1975. — Т. 1. — Вып. 10. — С. 452—456.
239. *Летохов В. С.* Нелинейные селективные процессы в атомах и молекулах. — М.: Наука, 1983. — 408 с.
240. *Galasso V.* // Chemical Physics. 1992. V. 161. P. 189—197.
241. *Грунвальд Э., Дивер Д., Кин Ф.* Мощная инфракрасная лазерохимия / Пер. с англ. под ред. А. А. Соловьянинова. — М.: Мир, 1981. — С. 114.
242. *Акулин В. М., Алимбиев С. С., Карлов Н. В., Сартаков В. Г.* // ЖЭТФ. — 1977. — Т. 72. — Вып. 1. — С. 88—97.
243. *Stine J. R., Nold D. W.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 19. P. 3733—3737.
244. *Takeuchi K., Inoue I., Nakane R., Makide Y, Kato S., Tominaga T.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 1. P. 398—405.
245. *Angelie C., Capitini R., Girard P.* // Laser Chemistry. 1987. V. 7. № 5 / 6. P. 305—331.
246. *Ma P., Sugita K., Arai S.* // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 137. № 6. P. 590—595.
247. Ed. by *E. Bender* // Laser Report. 1982. V. 18. № 8. P. 1 (см.: Природа. — 1982. — № 11. — С. 109).
248. *Бащенко С. Н., Захаренко О. А., Мельченко С. В., Тарасенко В. Ф.* // Оптика и спектроскопия. — 1989. — Т. 67. — № 1. — С. 194—196.
249. *Агеев В. П., Горбунов А. А., Конов В. И., Прохоров А. М.* // Изв. АН СССР (сер. физ.). — 1985. — Т. 49. — № 4. — С. 732—737.
250. *Вейко В. П., Либенсон М. Н.* Лазерная обработка. — Л.: Лениздат, 1973. — 192 с.
251. *Афанасьев Ю. В., Басов Н. Г. и др.* // ЖЭТФ. — 1979. — Т. 77. — № 6. — С. 2539—2554.
252. *Borrell P., Cobos C. J., Croce de Cobos A. E., Hippler H., Luther K., Ravishankara A. R., Troe J.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985. Bd. 89. S. 337—339.
253. *Slage I. R., Gutman D., Davies J. W., Pilling M. J.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 9. P. 2455—2462.
254. *Багдасарьян Х. С.* // Кинетика и катализ. — 1983. — Т. 24. — № 3. — С. 719—721.
255. *Первухин О. К.* // Вестн. ЛГУ (сер. IV). — 1990. — Вып. 2. — № 11. — С. 58—63.
256. *Первухин О. К.* // Вестн. ЛГУ (сер. IV). — 1992. — Вып. 2. — № 11. — С. 44—50.

257. *Первухин О. К.* // Вестн. ЛГУ. (сер. IV). — 1992. — Вып. 3. — № 18. — С. 48—55.
258. *Kapral R.* // J. Phys. Chem. 1978. V. 68. № 4. P. 1903—1912.
259. *Kapral R., Shin K. J.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 12. P. 5623—5634.
- 260*. *Хуанг К.* Статистическая механика / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Церковникова. — М.: Мир, 1966. — 520 с.
261. *Рейф Р.* Статистическая физика / Пер. с англ. под ред. А. И. Шальникова, А. О. Вайсенберга. — М.: Наука, 1977. — 352 с.
262. *Исихара А.* Статистическая физика / Пер. с англ. под ред. Д. Н. Зубарева и А. Г. Башкирова. — М.: Мир, 1973. — 427 с.
263. *Годнев И. Н.* Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. — М.: ГИТТЛ. 1956. — 420 с.
264. *Дирак П. А. М.* Принципы квантовой механики / Пер. с англ. под ред. В. А. Фока. — М.: Физматгиз, 1960. — С. 93.
265. *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.
266. *Соколов А. А., Лоскутов Ю. М., Тернов И. М.* Квантовая механика. — М.: Просвещение, 1965. — 639 с.
267. *Киреев В. А.* Курс физической химии. — М.; Л.: Госхимиздат, 1951. — 704 с.
268. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. Т. 2. Кн. 2 / Колл. авт.: *Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др.* — М.: Наука, 1979. — 344 с.
269. *Тахистов В. В., Пашина Т. А., Исмагилов Н. Г. и др.* // ЖОрХ. — 1995. — Т. 31. — Вып. 12. — С. 1786—1792.
270. *Ponomarev D., Takhistov V.* // J. Mol. Structure. 1997. V. 435. № 2. P. 259—274.
271. *Скоробогатов Г. А., Дымов Б. П., Чуйков-Ру Е. П.* // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 2. — С. 238—248.
272. *Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. and oth.* // Gaussian 94. Revision E. 2; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 1995.
273. *Pople J. A., Schlegel H. B., Krishnan R. and oth.* // Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp. — 1981. — № 15. — P. 269—278.
274. *Johnson B. G., Gill P. M. W., Pople J. A.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 98. № 7. P. 5612.
275. *Scott A. P., Radom L.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 41. P. 16502—16513.
276. *Curtiss L. A., Raghavahari K., Trucks G. W., Pople J. A.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 12. P. 7221.
277. *Mayer P. M., Parkinson C. J., Smith D. M., Radom L.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 2. P. 604—615.
278. *Luke B. T., Loew G. H., McLean A. D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 5. P. 1307—1317.
279. *Woznick B. J.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 10. P. 2860—2864.
280. *Ellinger Y., Rassat A., Subra R., Berthier G.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 1. P. 1—9.

281. *Chen Y., Rauk A., Tschuikow-Roux E.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 24. P. 9900—9908.
282. *Paddison S. J., Tschuikow-Roux E.* // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. № 30. P. 6191—6199.
283. JANAF Thermochemical Tables. Second Edition / *Project Directors: D. R. Stull and H. Prophet* / NSRDS-NBS 37. Washington, 1971.
284. *Hudgens J. W., Johnson R. D., Timonen R. S. and oth.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 11. P. 4400—4405.
285. *Скоробогатов Г. А., Дымов Б. П., Погосян Ю. И. и др.* // ЖОХ. — 2003. — Т. 73. — Вып. 1. — С. 79—89.
286. *Pedley J. B., Naylor R. D., Kirby S. P.* // Thermochemical Data of Organic Compounds. 2nd Ed. — N. Y.; L.: Chapman and Hall, 1986. — 792 p.
287. *Carson A. S., Laye, P. G., Pedley J. B. and oth.* // J. Chem. Thermodyn. 1994. V. 26. № 10. P. 1103—1109.
288. *Berkowitz J., Ellison G. B., Gutman D.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 11. P. 2744—2765.
289. *Curtiss L. A., Raghavachan K., Redfern P. C., Pople J. A.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 3. P. 1063—1079.
290. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Т. 1. Кн. 2 // Колл. авт.: *Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др.* — М.: Наука, 1978. — 495 с.
291. *Chen Y., Rauk A., Tschuikow-Roux E.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 2. P. 1187—1195.
292. *Ellermann T.* // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 189. № 2. P. 175—181.
293. *Смирнова Н. А.* Методы статистической термодинамики в физической химии. 2-е изд. — М.: Высш. шк., 1982. 458 с.
294. *Мейсон Э., Сперлинг Т.* Вириальное уравнение состояния / Пер. с англ. под ред. В. В. Сычева. — М.: Мир, 1972. — 280 с.
295. *Смирнова Н. А.* Молекулярные теории растворов. — Л.: Химия, 1987. — 335 с.
296. *Mayer J. E.* // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. № 1. P. 67—73.
297. *Mayer J. E., Harrison S. F.* // J. Chem. Phys. 1938. V. 6. № 2. P. 87—100.
298. *Harrison S. F., Mayer J. E.* // J. Chem. Phys. 1938. V. 6 № 2. P. 101—104
299. *Frenkel J.* // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. № 7. P. 538—547.
300. *Fuchs K.* // Proc. Royal Soc. (Ser. A). 1941. V. 179. № 977. P. 194—201.
301. *Montroll E. W., Mayer J. E.* // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. № 8. P. 626—637.
- 302*. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967. — 388 с.
303. *Parrish D. D., Herm R. R.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 12. P. 5467—5481.
304. *Леонас В. Б., Русин Л. Ю.* // ЖВХО. — 1973. — Т. 18. — С. 98—106.
305. *Kinsey J. L., Kwei G. H., Herschbach D. R.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 5. P. 1914—1924.
306. *Litvak H. E., Gonzalez Urena A., Bernstein R. B.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 10. P. 4091—4105.
307. *Gonzalez Urena A., Bernstein R. B., Phillips G. R.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 5. P. 1818—1823.
308. *Tien H. L., Ryali S. B., Gale P. J., Fenn J. B.* // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 93. № 3. P. 213—216.

309. Polymeropoulos E. E., Brickmann J. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 92. № 1. P. 59—63.
310. Kappes M. M., Kunz R. W., Schumacher E. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 91. № 6. P. 413—418.
311. Fan Y. B., Donaldson D. J. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96, № 1. P. 19—21.
312. Kim K. S., Mhin B. J., Choi U.-S., Lee K. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 9. P. 6649—6662.
313. Kim J., Kim K. S. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 14. P. 5886—5895.
314. Lee H. N., Suh S. B. Lee J. Y. Tarakeshwar P., Kim K. S. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 22. P. 9759—9772.
315. Yantheas S. S., Burnham C. J., Harrison R. J. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. № 4. P. 1493—1499.
316. 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.
317. Lee S. A., Anderson A. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 262. P. 337—342.
318. Калмыков Г. И. // Теор. мат. физика. — 2002. — Т. 130. — № 3. — С. 508—528.
319. Floris F. M., Martinez J. M., Tomasi J. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. № 13. P. 5448—5459.
320. Берман Л. Д. // Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 2 / Под ред. И. Л. Кнунянц и др. — М.: Сов. Энциклопедия, 1990. — С. 274—276.
321. Коган В. Б. // Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 2 / Под ред. И. Л. Кнунянц и др. — М.: Сов. Энциклопедия, 1990. — С. 84—87.
322. Анисимов С. И., Жаховский В. В. // Письма ЖЭТФ. 1993. Т. 57. — С. 91.
323. Алексеев И. Е., Бондаревский С. И., Еремин В. В., Макарычев Я. И. // Вестник СПУ (сер. 4). — 1995. — Вып. 4 (№ 25). — С. 63—65.
324. Алексеев И. Е., Бондаревский С. И., Еремин В. В. // Радиохимия. — 1998. — Т. 40. — № 5. — С. 440—443.
325. Нефедов В. Д., Текстер Е. Н., Торопова М. А. Радиохимия. — М.: Высш. шк., 1987. — 272 с.
326. Скоробогатов Г. А. // ДАН СССР. — 1979. — Т. 247. — № 5. — С. 1132—1136.
327. Андреев А. Ф., Лифшиц И. М. // ЖЭТФ. — 1969. — Т. 56. — С. 2056—2060.
328. Гейликман Б. Т. Исследования по физике низких температур. — М.: Атомиздат, 1979. — 213 с.
329. Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н. и др. Энергии разрыва связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. — М.: Наука, 1974. — 352 с.
330. Whitten K. W., Gailey K. D., Davis R. E. General Chemistry with Qualitative Analysis. (4th Ed.) — Saunders College Publ.: USA. 1992. 1233 p.
331. Lebedev A. T., Moshkarina N. A., Buryak A. K., Petrosyan V. S. // Fresenius Environ. Bull. 1997. V. 6. P. 727—733.
332. Anielak P., Janio K., Jankowski J. // Proc. of 7th International Conf. on Chemistry for Protection of the Environment (4—7 Sept. 1989. Lublin). Plenum Press: N.-Y.; London. 1991. P. 789.

333. Ковалева В. В., Митрофанова А. Н., Бенько Е. М., Мамлеева Н. А., Пряхин А. Н., Лунин В. В. // ЖФХ. — 1999. — Т. 73. — № 1. — С. 41—44.
334. Маргулис М. А., Гаврилов В. А. // ЖФХ. — 1992. — Т. 66. — № 3. — С. 771—775.
335. Скоробогатов Г. А., Калинин А. И., Калинин Ю. К. // ЖОХ. — 1995. — Т. 31. — С. 947—951.
336. Мейлахс А. Г., Скоробогатов Г. А., Новикайте Н. В. // Экологич. химия. — 2001. — Т. 10. — Вып. 3. — С. 198—208.
337. Bard A. J., Fox M. A. // Acc. Chem. Res. 1995. V. 28. № 3. P. 141.

- Адиабатический потенциал 202
 Адиабатическое приближение 167
 Активация молекул 195
 —, вибронные эффекты 199
 —, синергический эффект 198
 —, электронные эффекты при координации 136
 Активность 269, 290, 298
 Ансамбль Гиббса, канонический 56, 272
- Бифуркация 264
 Большая статистическая сумма 290
- Валентность**
 —, атома 178
 —, ионная составляющая 180
 —, ковалентная составляющая 186
 —, молекулярно-орбитальная теория 176
 — радикала 185
- Взаимное влияние лигандов
 —, вибронная теория 199
 —, гетеролигандные комплексы 217
 Вибронное строение молекул 199
 Вибронные взаимодействия
 —, концепция 199
 —, теория 200
 Вибронные константы 200
 Вибронные эффекты 199
 Вириальный коэффициент 294
 Водородная связь
 —, квантово-химическое описание 138
 —, природа 135
 Водородная связь
 —, условия образования 144
- Водородная связь
 —, энергия 136
 Волны фотодиссоциации 267
 Восстановление 309
 Восстановительный потенциал 312
 Вторичная периодичность
 —, теория 119
 —, явление 114
- Граница качества** 254
Гипервалентные связи
 —, концепция 110, 125
 —, природа 128
 —, прочность 128
 —, условия образования 133
 —, *s*- и *π*-типа 128
Групповой интеграл Майера 296
- Дисперсные системы** 54
Дисперсия 45, 51
- Закон**
 —, Бугера—Ламберта—Бера 265
 —, действия масс 19, 248, 260, 266
 —, Штарка—Эйнштейна 266
- Изолобальные молекулярные фрагменты** 191
Индексы Вайберга 176
Интеграл столкновений
 —, двухчастичный 239
 —, линеаризованный 245
- Кайносимметрия**
 —, концепция 96
 —, теория 101
Кайносимметричные электроны 98
Катастрофа 254

- Кибернетика 35
- Кинетическая схема, кольцевая 25
- Кинетическое уравнение
- Больцмана 238
 - Больцмана, линеаризованное 245
 - обобщенное 66
 - ресурсодинамики 58
 - Смолуховского 67
- Кластерный эффект 232
- Кластеры
- , геометрическая структура 215
 - , геометрия лигандного окружения 217
 - , гигантские 219
 - , клозо-, нидо-, арахо-, гифо-полиэдры 208
 - , магические числа 209, 219
 - реакции 230
 - , реакционная способность 229
 - , электронная структура связей М—М 207
 - , электронно-возбужденные состояния 225, 232
 - , электронное строение 206, 213
- Ковалентные связи
- , природа 145
 - , прочность 152
- Константа скорости 248
- Конфигурационный интеграл 274
- Концентрация 19
- Концепция *d*-орбиталей 107
- Корреляционные диаграммы 149
- Коэффициент активности 298
- взаимности 261
 - феноменологический 260
 - стехиометрический 12, 259
- Кратность двухцентровой связи 174, 181
- Критерий истины 35
- Критическая температура 295
- Математическое ожидание 46, 51
- Метод
- Лагранжа 58
 - Энскога-Чепмена 245, 263
- Механизм
- Линдемана 21
 - Семенова 37
- Модель
- Боденштейна 37
 - Вольтерры 34
 - Лотки 33
- Модельное уравнение 244
- Молекулы
- изоэлектронные 145, 146
 - максвелловские 244
 - нежесткие 171
 - псевдоизоэлектронные 154
 - электронодефицитные 129
 - электроноизбыточные 128
- Начало термодинамики
- второе 242, 257
 - первое 243, 257
- Обратная связь
- отрицательная 35
 - положительная 64
- Окисление 309
- Орбитальные взаимодействия
- , граничные молекулярные орбитали 187, 191
 - , концепция 173
 - , сохранение орбитальной симметрии 187
- Остовные атомные орбитали
- , концепция 158
 - , релаксация 161
- Отклик системы 254
- Поверхность потенциальной энергии
- , вычисление 167
 - , концепция 165
 - , сечение по координате реакции 171
 - , симметрия 170, 173
- Порядок двухцентровой связи 181
- Потенциал
- аномальности 254
 - термодинамический 258
- Правило
- непересечения 148, 163
 - четности 112
- Приведенная энергия Гиббса 287
- Примесоны 309

- Принцип**
— детального равновесия 261
— изолобальности 191
— изоэлектронности 146
— Ле-Шателье 254
— максимума энтропии 257
— минимума внутренней энергии 257
— наименьшей диссипации 262
— симметрии Кюри 261
— сохранения орбитальной симметрии 173
Производящая функция 47
Псевдопотенциал 101
Псевдоэффект Яна—Теллера 170
- Равновесие термодинамическое** 257
Равновесное распределение
— конкурентов 61
— Максвелла—Больцмана 240
— Парето 61
— экспоненциальное 56
Реактор, проточный 37
Реакция Белоусова—Жаботинского 36
Редукционизм 35
Рекомбинация
— газофазная 27, 28, 270
— жидкофазная 270
- Свободная энергия Гиббса** 258, 290
Семиинвариантная производящая функция 51
Система
— материальная 253
— открытая 34
— полидисперсная 65
— ресурсобменивающаяся 53
Соотношения взаимности (Онзагера) 261
Состояние
— равновесное 256
— стационарное 256
Сродство к электрону 310
Сумма по состояниям 273
Суперкритические явления 254
Схема Линдемманна 21, 250, 270
- Теорема**
— Больцмана 241
— вириала 155
Теория
— кинетическая (Больцмана) 237
— Райса—Рамспергера—Касселя—Маркуса 251
— реакции, линейная 254
— систем 253
Термодинамическая сила 260
Термодинамический предел 290
Термодинамические функции 258, 281
Трехцентровые (трехорбитальные) взаимодействия
— двухэлектронные 127
— четырехэлектронные 127
Турбулентность 264
- Уравнение**
— Ван дер Ваальса 295
— вириала 293
— коагуляции 67
— кинетическое 13, 57
—, Колмогорова—Феллера 45, 47
— модельное 244
— непрерывности 242
— Сакура—Тетроде 274
— Смолуховского 67
— состояния 258, 290, 293
— управляющее (Master Equation) 45
— управляющее (Паули) 51, 252
- Фазовый переход** 295
Фактор
— действия 254
— структурный 254
Фотодиссоциация 265
Фотоионизация 317
Фугитивность 291
Функция
— Больцмана 241
— грубозернистая 65
— корреляционная 264
— одночастичная 65
— производящая 47
— производящая семивариантная 51

- Функция равновесная 240
- Электронная плотность
- , анизотропия распределения 163
 - деформационная 164
 - промолекулы 164
- Эндоэргонические реакции 316
- Эффект
- инертной пары 119
 - Реннера 169
 - Яна — Теллера 170
- Ядерная конфигурация молекулы 167

Предисловие	3
ЧАСТЬ I. ХИМИЧЕСКИЙ БАЛАНС	
Глава 1. Стехиометрия	6
1.1. История атомно-молекулярного учения	6
1.2. Стехиометрия соединений	8
1.3. Стехиометрия реакций	12
Глава 2. Количественные расчеты реагентов	18
2.1. Формальная химическая кинетика	18
2.2. Схемы, интегрируемые в конечном виде (детерминистский формализм)	23
2.3. Схемы, сводящиеся к квадратуре (детерминистский формализм)	28
2.4. Приближенно решаемые задачи	37
2.5. Точно интегрируемые схемы (стохастический подход)	43
Глава 3. Материальный баланс в дисперсных системах	52
3.1. Грубозернистая функция распределения	52
3.2. Балансовый вывод кинетических уравнений Больцмановского типа	56
3.3. Равновесное экспоненциальное распределение	59
3.4. Неэкспоненциальные равновесные распределения	61
3.5. Физико-химические дисперсные системы	65
ЧАСТЬ II. АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ	
Глава 4. Электронное строение атомов	71
4.1. Ранняя квантовая механика (Бора — Зоммерфельда)	71
4.2. Квантовая механика Шредингера	76
4.3. Стационарное состояние водородоподобного атома	80
4.4. Многоэлектронные атомы	86
Глава 5. Периодическая система элементов	89
5.1. Особые свойства элементов, открывающих <i>s</i> -, <i>p</i> -, <i>d</i> - и <i>f</i> -семейства	89
5.2. Электроны атомных <i>1s</i> -, <i>2p</i> -, <i>3d</i> -, <i>4f</i> -орбиталей	95
5.3. Электронное строение соединений переходных и непереходных элементов	102
5.4. Делокализованные и локализованные валентные электронные взаимодействия	109
5.5. Правило четности	112

5.6. Вторичная периодичность	114
5.7. Периодическая система химических элементов как упорядоченное множество	122
Глава 6. Химическая связь	125
6.1. Ковалентные и гипервалентные связи	125
6.2. Природа водородной связи	135
6.3. Молекулярные орбитали, изоэлектронные молекулы	145
6.4. Валентное приближение в теории МО	154
6.5. Стабилизация внутренних уровней атомов в молекуле	161
6.6. Поверхности потенциальной энергии	167
Глава 7. Орбитальные взаимодействия	173
7.1. Валентность атома в молекуле	173
7.2. Анизотропия распределения валентной электронной плотности	184
7.3. Валентность радикала	185
7.4. Принцип сохранения орбитальной симметрии	187
7.5. Изоглобальное соответствие	191
7.6. Активированные молекулы	195
7.7. Вибронная теория активации	199
Глава 8. Комплексные многоядерные соединения	206
8.1. Принципы электронного строения кластеров	206
8.2. Физическая природа связей М—М в кластерах	221
8.3. Электронно-возбужденные состояния кластеров	225
8.4. Реакционная способность кластеров	229
8.5. Кластерный катализ	232

ЧАСТЬ III. МАКРОВЕЩЕСТВО

Глава 9. Химическая кинетика газофазных реакций	237
9.1. Кинетическое уравнение Больцмана	237
9.2. Распределение Максвелла	239
9.3. <i>H</i> -теорема Больцмана	241
9.4. Уравнения гидро(газо)динамики	242
9.5. Первое начало термодинамики	243
9.6. Приближенные решения	244
9.7. Учет химической реакции	247
9.8. Детальная теория мономолекулярной реакции	250
Глава 10. Химическая термодинамика (равновесная и неравновесная)	253
10.1. Физико-химические системы	253
10.2. Термодинамика	256
10.3. Фотохимия	265
10.4. Фактор концентрации	269
Глава 11. Равновесное состояние (газовая фаза)	272
11.1. Статистическая термодинамика идеального газа	272
11.2. Пример численного расчета термодинамических функций ...	282

Глава 12. Равновесное состояние (жидкая фаза)	290
12.1. Статистическая термодинамика реального газа	290
12.2. Статистическая термодинамика плотного газа	295
12.3. Структурная модель жидкости (раствора)	300
Глава 13. Окислительно-восстановительные реакции	309
13.1. Редокс-процессы в водных растворах	309
13.2. Фотостимулированные редокс-процессы	316
Список литературы	327
Предметный указатель	341

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

периоды	ряды	группы элементов																																											
		I				II				III				IV				V				VI				VII				VIII															
		s	d	f	g	s	d	f	g	p	d	f	g	p	d	f	g	p	d	f	g	p	d	f	g	p	d	f	g	d	f	s	p												
1	I	H 1 <small>1.00794±7</small> ВОДОРОД																				III								He 2 <small>4.002602±2</small> ГЕЛИЙ															
2	II	Li 3 <small>6.941±2</small> ЛИТИЙ				Be 4 <small>9.01218±2±3</small> БЕРИЛЛИЙ				B 5 <small>10.811±7</small> БОР				C 6 <small>12.0107±8</small> УГЛЕРОД				N 7 <small>14.00647±4</small> АЗОТ				O 8 <small>15.9994±3</small> КИСЛОРОД				F 9 <small>18.9984032±5</small> ФТОР								Ne 10 <small>20.1797±6</small> НЕОН											
3	III	Na 11 <small>22.989770±2</small> НАТРИЙ				Mg 12 <small>24.3050±6</small> МАГНИЙ				Al 13 <small>26.981538±2</small> АЛЮМИНИЙ				Si 14 <small>28.0855±3</small> КРЕМНИЙ				P 15 <small>30.97361±2</small> ФОСФОР				S 16 <small>32.066±4</small> СЕРА				Cl 17 <small>35.4527±9</small> ХЛОР								Ar 18 <small>39.948±1</small> АРГОН											
4	IV	K 19 <small>39.0983±1</small> КАЛИЙ				Ca 20 <small>40.078±4</small> КАЛЬЦИЙ				Sc 21 <small>44.95591±2</small> СКАНДИЙ				Ti 22 <small>47.88±1</small> ТИТАН				V 23 <small>50.9415±1</small> ВАНАДИЙ				Cr 24 <small>51.9961±6</small> ХРОМ				Mn 25 <small>54.938044±3</small> МАРГАНЕЦ				Fe 26 <small>55.845±3</small> ЖЕЛЕЗО				Co 27 <small>58.933194±3</small> КОБАЛЬТ				Ni 28 <small>58.6934±4</small> НИКЕЛЬ							
	V	Cu 29 <small>63.546±3</small> МЕДЬ				Zn 30 <small>65.38±2</small> ЦИНК				Ga 31 <small>69.723±1</small> ГАЛЛИЙ				Ge 32 <small>72.61±1</small> ГЕРМАНИЙ				As 33 <small>74.92160±2</small> АРСЕН				Se 34 <small>78.96±3</small> СЕЛЕН				Br 35 <small>79.904±1</small> БРОМ								Kr 36 <small>83.80±1</small> КРИПТОН											
5	VI	Rb 37 <small>85.4678±3</small> РУБИДИЙ				Sr 38 <small>87.62±1</small> СТРОНЦИЙ				Y 39 <small>88.9058±2</small> ИТРИЙ				Zr 40 <small>91.224±2</small> ЦИРКОНИЙ				Nb 41 <small>92.90638±1</small> НИОБИЙ				Mo 42 <small>95.94±1</small> МОЛИБДЕН				Tc 43 <small>98.9062±1</small> ТЕХНЕЦИЙ				Ru 44 <small>101.07±2</small> РУТЕНИЙ				Rh 45 <small>102.9055±2</small> РОДИЙ				Pd 46 <small>106.42±1</small> ПАЛЛАДИЙ							
	VII	Ag 47 <small>107.8682±2</small> СЕРЕБРО				Cd 48 <small>112.411±1</small> КАДМИЙ				In 49 <small>114.818±3</small> ИНДИЙ				Sn 50 <small>118.710±7</small> ОЛОВО				Sb 51 <small>121.760±1</small> СУРЬМА				Te 52 <small>127.60±3</small> ТЕЛУР				I 53 <small>126.90447±7</small> ИОД								Xe 54 <small>131.29±2</small> КСЕНОН											
6	VIII	Cs 55 <small>132.90545±2</small> ЦЕЗИЙ				Ba 56 <small>137.327±7</small> БАРИЙ				La 57 <small>138.90547±2</small> ЛАНТАН				Ce 58 <small>140.116±1</small> ЦЕРИЙ				Pr 59 <small>140.90765±2</small> ПРАЗЕОДИМ				Nd 60 <small>144.24±3</small> НЕОДИМ				Pm 61 <small>[145]</small> ПРОМЕТИЙ																			
	IX	62 Sm <small>150.36±3</small> САМАРИЙ				63 Eu <small>151.964±1</small> ЕВРОПИЙ				64 Gd <small>157.25±3</small> ГАДОЛИНИЙ				65 Tb <small>158.92534±2</small> ТЕРБИЙ				66 Dy <small>162.50±3</small> ДИСПРОЗИЙ				67 Ho <small>164.93032±2</small> ОЛЬМИЙ				68 Er <small>167.259±1</small> ЭРБИЙ																			
	X	69 Tu <small>168.93421±2</small> ТУЛИЙ				70 Yb <small>173.04±3</small> ИТТЕРБИЙ				71 Lu <small>174.967±1</small> ЛОТЕЦИЙ				Hf 72 <small>178.49±2</small> ГАФНИЙ				Ta 73 <small>180.94788±1</small> ТАНТАЛ				W 74 <small>183.84±1</small> ВОЛЬФРАМ				Re 75 <small>186.207±1</small> РЕНИЙ				Os 76 <small>190.23±1</small> ОСМИЙ				Ir 77 <small>192.22±1</small> ИРИДИЙ				Pt 78 <small>195.078±2</small> ПЛАТИНА							
	XI	Au 79 <small>196.96656±2</small> ЗОЛОТО				Hg 80 <small>200.59±2</small> РУТЬ				Tl 81 <small>204.3833±2</small> ТАЛЛИЙ				Pb 82 <small>207.2±1</small> СВИНЕЦ				Bi 83 <small>208.98038±2</small> ВИСМУТ				Po 84 <small>[209]</small> ПОЛОНИЙ				At 85 <small>[210]</small> АСТАТ								Rn 86 <small>[222]</small> РАДОН											
7	XII	Fr 87 <small>[223]</small> ФРАНЦИЙ				Ra 88 <small>[226]</small> РАДИЙ				Ac 89 <small>[227]</small> АКТИНИЙ				90 Th <small>232.0381±1</small> ТОРИЙ				91 Pa <small>231.03688±2</small> ПРОТАКТИНИЙ				92 U <small>238.02891±3</small> УРАН				93 Np <small>[237]</small> НЕПУНИЙ				94 Pu <small>[244]</small> ПУЛТОНИЙ				95 Am <small>[243]</small> АМЕРИЦИЙ											
	XIII					96 Cm <small>[247]</small> КЮРИЙ				97 Bk <small>[247]</small> БЕРКЛИЙ				98 Cf <small>[251]</small> КАЛИФОРНИЙ				99 Es <small>[252]</small> ЭЙНШТЕЙНИЙ				100 Fm <small>[257]</small> ФЕРМИЙ																							
	XIV	101 Md <small>[258]</small> МЕНДЕЛЕВИЙ				102 No <small>[259]</small> НОБЕЛИЙ				103 Lr <small>[262]</small> ЛОУРЕНСИЙ				104 Rf <small>[261]</small> РЕЗЕРФОРДИЙ				105 Db <small>[262]</small> ДУБИНИЙ				106 Sg <small>[266]</small> СЕБОРГИЙ				107 Bh <small>[264]</small> БОРИЙ				108 Hs <small>[265]</small> ХАССИЙ				109 Mt <small>[268]</small> МЕЙТНЕРИЙ				110 Ds <small>[271]</small> ДАРМШТАДИЙ							
	XV	111 <small>[281]</small>				112 <small>[285]</small>				113 <small>[286]</small>				114 <small>[288]</small>				115 <small>[290]</small>				116 <small>[294]</small>				117 <small>[295]</small>																			
	XVI	119 <small>[301]</small>				120 <small>[302]</small>				121 <small>[303]</small>				122 <small>[308]</small>				123 <small>[310]</small>				124 <small>[312]</small>				125 <small>[315]</small>																			
8	XVII	126 <small>[316]</small>				127 <small>[317]</small>				128 <small>[320]</small>				129 <small>[323]</small>				130 <small>[324]</small>				131 <small>[327]</small>				132 <small>[328]</small>																			
	XVIII	133 <small>[329]</small>				134 <small>[332]</small>				135 <small>[333]</small>				136 <small>[336]</small>				137 <small>[337]</small>																											

Атомная масса Атомный номер

Au 79 <small>196.96656±2</small> ЗОЛОТО
--

Распределение электронов по застраиваемым и близлежащим оболочкам

Относительные атомные массы приведены по Международной таблице 1995 года (точность указана для последней значащей цифры). Для элементов, не имеющих стабильных нуклидов (за исключением Th, Pa, U, распространенных в земной коре), в квадратных скобках приведены массовые числа наиболее долгоживущих изотопов.