

Т. Эрдеи-Груз



ОСНОВЫ
строения материи



Tibor Erdey-Grúz

**Grundlagen der Struktur
der Materie**

B. G. Teubner Verlagsgesellschaft
Leipzig, 1967
Műszaki Könyvkiadó,
Budapest, 1973

Т. Эрдеи-Груз

ОСНОВЫ строения материи

*Перевод с немецкого
канд. техн. наук В. Ф. Смирнова*

Под редакцией и с предисловием
д-ра физ-мат. наук Г. Б. Жданова

Издательство «Мир»
Москва 1976

Изготовлено на:
www.booksfiz.nm.ru
www.kniga-fm.narod.ru

Эрдей-Груз Т.

- Э 75 Основы строения материи. Пер. с нем.
В. Ф. Смирнова. Под ред. и с предисл.
Г. Б. Жданова. М., «Мир», 1976.

488 с. с илл.

Общие положения физики микромира; элементарные частицы, атомное ядро, атом и молекула; природа химических связей; структура кристаллических тел, жидкостей и полимеров — этот широкий спектр вопросов, лежащих в основе современных представлений о строении материи, в популярной форме изложен в книге известного венгерского ученого Т. Эрдей-Груза.

Книга рассчитана на широкий круг научных работников, преподавателей, студентов, интересующихся наукой о природе материи.

Э $\frac{20408-208}{041(01)-76}$ 208—76

530.3

*Редакция научно-популярной
и научно-фантастической литературы*

© Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967

© Dr. Erdey-Grúz Tibor, Budapest, 1973

© Перевод на русский язык, «Мир», 1976

Предлагаемая вниманию читателя книга известного венгерского ученого, президента Академии наук ВНР Т. Эрдеи-Груза¹ рисует широкую картину современного учения о строении материи, начиная от элементарных частиц и кончая сложными полимерными соединениями.

В предисловии, написанном специально для настоящего издания, автор подробно изложил цели и задачи, которые он ставил перед собой, работая над книгой. Поэтому мы ограничимся лишь некоторыми краткими замечаниями. Будучи по своей специальности физикохимиком, а более узко — электрохимиком, автор тем не менее сумел донести до читателя современное состояние очень большого круга экспериментальных исследований, раскрыть необходимые теоретические понятия и представления и в то же время насытить книгу живым, конкретным материалом, связав его с запросами практики. Отдельные, сравнительно малосущественные пробы, относящиеся в основном к самым последним достижениям физики элементарных частиц, мы постарались восполнить краткими подстрочными примечаниями.

Умелое сочетание популярности с достаточной строгостью и систематичностью изложения, а также обилие иллюстраций делают книгу доступной широким кругам научных работников, учащихся и преподавателей, всех тех, кто стремится расширить свой научный кругозор, выйдя за рамки повседневной, чисто профессиональной деятельности. Автор стремился также помочь читателю

¹ В русском переводе была выпущена научно-популярная книга этого автора «Химические источники энергии» (изд-во «Мир», М., 1974).

философски осмыслить ход и результаты научного познания структуры материи с позиций диалектического материализма; соответствующие его размышления и замечания будут не только способствовать укреплению идейно-философских позиций учащейся молодежи, но и безусловно окажутся полезными профессиональным философам, которые могут использовать данную книгу для расширения своего естественнонаучного кругозора в области физики и химии.

С согласия и по указанию автора настоящий перевод сделан с немецкого издания книги 1967 г. и дополнен соответствующими разделами из венгерского издания 1973 г. (перевод с венгерского ¹ выполнен О. А. Вороновым).

Г. Жданов

¹ Érdely-Grúz Tibor, Az anyagszerkezet alapjai, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1973.

Обычно в предисловии автор приводит доводы в оправдание своего произведения. Автору этой книги действительно необходимо оправдаться: ведь в произведении относительно небольшого объема он пытался охватить очень широкий круг вопросов, касающихся строения материи, тогда как каждому из них в отдельности посвящены выдающиеся монографии. К кому же обращена данная книга и какова ее цель?

Работая над книгой, я, с одной стороны, имел в виду читателей, которые вообще интересуются наукой о природе материи и ее философскими аспектами, лежащими в основе материалистического мировоззрения. С другой стороны, я хотел помочь тем читателям, которые, специализируясь в определенной области знаний, стремятся проследить и понять скрытые взаимосвязи между явлениями. Знание этих взаимосвязей способствует лучшему взаимопониманию специалистов различных профилей, расширению сотрудничества между ними и повышению эффективности их профессиональной деятельности.

Конечно, ознакомившись с этой книгой, читатель не станет специалистом в какой-либо области, но я надеюсь, что она поможет ему обратить внимание на те отрасли науки, которые могут способствовать успеху его деятельности. Данную книгу нельзя рассматривать как монографию или как учебник по одному определенному предмету. Ее цель — обрисовать общий круг проблем, пробудить к ним интерес. Важность знаний о строении различных видов материи вряд ли нуждается в доказательстве. Однако, пожалуй, следует подчеркнуть ту выдающуюся роль, которую играет в формировании материалистического взгляда на мир и укреплении научного мировоззрения рассмотрение пути, ведущего от опыта и восприятия явлений нашими органами чувств к научной теории о структуре различных видов материи и их

взаимодействиях, а также степени соответствия различных теоретических концепций объективной реальности.

Насколько глубокие заключения о скрытых в природе закономерностях можно сделать на основании наблюдения различных ее явлений, насколько точно можно описать сущность протекающих в ней процессов, где лежат границы действия некоторых конкретных законов природы и где одни ее закономерности заменяются другими — понимание всех этих вопросов не только способствует формированию научного мышления в целом, но и помогает лучше разобраться в повседневной жизни общества, в производственной и общественной деятельности людей.

Я, наверное, не ошибусь, если скажу, что наблюдение за различными нюансами явлений, а в дальнейшем и познание скрытых в мире взаимосвязей делает нас мудрее. Ведь мудрость — не какое-то сверхъестественное явление, а в значительной мере способность человека вдумчиво наблюдать за происходящими вокруг него процессами, обобщать, анализировать наблюдения и делать из них правильные выводы, согласующиеся с объективной реальностью. Это раскрывает перед ним скрытые для других сложные взаимосвязи и помогает более сознательно и целенаправленно осуществлять свою деятельность.

Отмечу и другое обстоятельство, побудившее меня написать эту книгу. Сегодня в развитии науки существуют две противоположные тенденции. С одной стороны, из-за головокружительно быстрого увеличения объема наших знаний специализация исследователей становится все более узкой — отдельные профессии должны все более *дифференцироваться*. С другой стороны, научная и производственная деятельность так глубоко вторгается в жизнь, в установившийся ранее порядок вещей, настолько сильно, хотя и в узком круге явлений, преобразовывает природу, что это часто приводит к не соответствующим нашим целям и стремлениям различным «побочным результатам». Такие нежелательные результаты необходимо предвидеть заранее, так как тогда можно будет предотвратить наносимый ими ущерб. Кроме того, сознательное использование тех или иных взаимосвязей необходимо для выбора оптимального пути к намеченным целям. Это заставляет

нас все более широко познавать скрытые закономерности природы, что уже требует *интеграции* различных областей знаний.

Без сомнения, один человек не может соответствовать этим двум противоположным требованиям. В настоящее время один человек, работая в полной изоляции, вряд ли способен осуществить какое-либо значительное исследование. В нашу эпоху достижения в науке и технике являются плодами коллективной деятельности, плодами сотрудничества людей различных профессий.

Специалисты, работающие в современных научных и производственных коллективах, помимо своей узкой области, должны знать и проблемы, стоящие перед смежными и более далекими областями знаний, должны понимать язык людей, специализирующихся в этих областях. Тот, кто забывает об этих требованиях времени, рано или поздно может стать специалистом, который знает «все ни о чем».

В соответствии с двойственностью поставленной задачи я старался написать книгу так, чтобы, обладая знаниями физики и химии в рамках средней школы, читатель смог понять самые основы современных представлений об элементарных частицах, атомных ядрах, атомах, молекулах, твердых телах и жидкостях. Я попытался также описать современные методы исследований, отмечая при этом и их несовершенство.

Мне казалось важным последовательно подчеркивать тот факт, что все наши знания в конечном результате основаны на опыте. Разработанные же на основе обобщения результатов наблюдений и исследований теории оказывают большую помощь в понимании существа уже обнаруженных взаимосвязей и в открытии до сих пор не известных «новых» явлений, но только до тех пор, пока они отражают объективную реальность.

Я старался постоянно указывать на то, что любая теория только относительно верно отражает действительность, так как в период создания она обобщает лишь известные экспериментальные факты и закономерности. При дальнейшем расширении и углублении наших знаний о мире мы познаем новые факты и закономерности, рано или поздно перерастающие прежнюю теорию и вынуждающие ученых браться за разработку новой. Сле-

довательно, научные теории и законы естествознания также носят исторический характер.

Однако при определении исторического характера научных законов необходимо быть осмотрительными. Нужно помнить: закономерности природы есть объективная реальность, существующая независимо от наших знаний о ней и, следовательно, от истории человеческого общества. В противоположность этому формулировки научных законов естествознания всегда отвечают лишь уровню знаний и образу мышления специалистов того или иного периода времени. Таким образом, они лишь *относительно* верно отражают объективную реальность.

Поэтому мы говорим, что научные законы (например, законы Ньютона или закон Ома) не тождественны объективно существующим в природе закономерностям, а являются только приблизительным описанием (словами, математическими формулами, графиками и т. д.) последних, соответствующим уровню знаний данной эпохи. Значит, в научных законах наряду с объективными положениями присутствуют и субъективные, зависящие от нашего сознания моменты, которые носят исторический характер. В процессе исторического развития общества объем наших знаний возрастает, вследствие чего соотношение субъективных и объективных моментов в новой формулировке законов природы увеличивается в пользу последних.

Помнить об историческом характере естественных наук особенно важно в связи с наукой о строении материи, так как в этой быстро развивающейся области знаний теории живут не очень долго. Следует, однако, ясно понимать, что старение теории, ее ограниченность не являются свидетельством бедности науки, а означают лишь упорное стремление исследователей приблизить свои представления к объективной реальности, а это можно сделать только постепенно. Поэтому устаревшие теории заслуживают не пренебрежения, а подобающей признательности. Ведь сегодня мы видим дальше и глубже своих предков только потому, что можем стать на их плечи.

Исторический характер научных законов природы принуждает нас не забывать о рамках и границах их действия. В пределах соответствующих границ «старые» законы справедливы даже в том случае, если уже

известны «новые» (обычно более сложные). (Зная о квантовой механике, мы все же продолжаем производить автомобили, проектировать дома и строить дороги, руководствуясь законами классической механики.) Но если мы начнем использовать какой-нибудь закон вне границ его достоверности, то немедленно вступим в противоречие с опытом. (Мы сможем создать атомную электростанцию только в том случае, если, выйдя за рамки классической механики, будем основываться на законах квантовой механики.) Одним из основных открытий современного естествознания считается следующее: границы достоверности законов природы обусловлены не только историческими моментами, но и причинами, коренящимися в объективной реальности. На рубеже прошлого и нашего столетия никто не сомневался в том, что законы классической физики, описывающие взаимодействие макроскопических тел, действительны для всех видов материи без исключения. Однако подобное мнение оказалось ошибочным. На протяжении нашего столетия постепенно выяснилось, что в мире молекул, атомов, атомных ядер и элементарных частиц преобладают объективно иные закономерности, отличные от закономерностей классической физики. Другими словами, законы движения различных видов материи в той или иной мере отличаются друг от друга, хотя существуют и универсальные, общие законы. Так, свойства атомного ядра определяются действующими между его составными частями электростатическими и специфическими ядерными силами, а гравитационное притяжение настолько мало по сравнению с ними, что не оказывает существенного влияния на происходящие в ядре процессы.

Пересмотр теорий, связанных со строением материи, помог также продемонстрировать существование различных видов материи, установить особенности законов ее движения и проследить основные моменты и закономерности в развитии неживой материи.

Не может быть и речи о том, чтобы настоящая книга дала исчерпывающий ответ на все перечисленные вопросы. Рассказывая о результатах современных исследований, об основных направлениях и самых важных узловых точках развития науки о строении материи, я стремился обратить внимание читателя на взаимосвязь

далеких друг от друга и, на первый взгляд, непохожих явлений, помочь ему понять, на какие вопросы, связанные со структурой вещества, можно дать ответ уже сегодня, старался указать на то, что многочисленные понятия классической физики нуждаются в замене современными понятиями (например, согласно физике элементарных частиц, масса тела может быть намного меньше суммы масс составляющих его частей).

Если данная книга, которая после изданий на венгерском, немецком и польском языках выходит теперь и на русском, хоть в какой-то степени поможет расширению кругозора и развитию образа мышления читателя, если она заставит его задуматься о скрытых взаимосвязях и ограниченности понятий, ранее считавшихся всеобщими, если подтолкнет читателей к дальнейшему изучению сознательно выбранных вопросов и поможет ему воспользоваться результатами этого изучения в своей деятельности, то я могу считать, что она достигла своей цели.

Тибор Эрдеи-Груз
Будапешт, август 1975 г.

Некоторые основные проблемы физики микромира

1. Введение

Материя, как существующая независимо от нашего сознания объективная реальность, имеет широкое многообразие форм. Для нас особенно важны различные виды вещества, из которого состоит сам человек и непосредственно воспринимаемые им предметы окружающей его среды. Эти макроскопические тела и составляющие их дискретные частицы — атомы и молекулы — можно назвать химическим веществом. В повседневной жизни, а часто даже и в науке, говоря о материи, подразумевают химическое вещество, хотя достижения физики последних десятилетий не оставляют сомнения в том, что существуют и другие виды материи, значительно отличающиеся по некоторым свойствам от химического вещества (например, физические поля имеют непрерывную структуру, а вещество — дискретную).

Философское понятие материи относится ко всем ее видам, то есть ко всей существующей независимо от нашего сознания (но воздействующей на него) объективной реальности. Философия занимается исследованием общих свойств и закономерностей материи. Естествознание, напротив, изучает свойства, превращения и структуру конкретных видов материи, но ради краткости определенный исследуемый вид часто называют просто материей.

Настоящая книга рассматривает в первую очередь структуру *химического вещества* и касается свойств дру-

гих форм материи (элементарных частиц, физических полей) только в той степени, в какой это требуется для освещения общих взаимосвязей. Поэтому понятие *структура*, или *строение*, материи означает здесь структуру атомов, молекул и построенных из них макроскопических материальных тел.

Изучение строения материи является одним из важнейших направлений развития естествознания нашего века, особенно в последние десятилетия. К концу XIX в. физика определила свойства, изменения и взаимодействия материальных тел, непосредственно воспринимаемых или наблюдаемых под микроскопом¹, то есть так называемого *макромира*, и установила управляющие им закономерности. С ростом потребностей производства и благодаря развитию науки и техники с конца прошлого столетия началось интенсивное изучение строения молекул и атомов, а также еще меньших частиц, представляющих так называемый *микромир*. Так появилась и начала быстро развиваться новая ветвь науки — *физика микромира*.

Результаты исследований в этой области оказались в высшей степени неожиданными. Было установлено, что в микромире многие законы классической физики более не выполняются, так как свойства микрочастиц подчиняются отчасти совершенно другим законам, чем свойства макроскопических тел. Тем не менее основные законы природы, такие, как законы сохранения энергии, материи и импульса, в равной степени справедливы как для макро-, так и для микромира.

Исследование микромира познакомило нас с новыми видами материи и формами ее движения, о существовании которых классическая физика не подозревала. Благодаря этому наши знания об окружающем нас мире существенно углубились и расширились.

На основании свойств и строения атомов и молекул принципиально возможно установить свойства химических веществ. Однако пока еще наука слишком далека от того, чтобы осуществить это в общем виде. На практике и в большинстве теоретических изысканий мы

¹ Предел видимости для оптического микроскопа составляет приблизительно 10^{-5} см.

встречаемся со свойствами, установленными в результате макроскопических исследований непосредственно воспринимаемых нами тел, которые состоят из очень большого числа атомов. Тем не менее значение наших знаний о строении материи возрастает год от года. Осушествление таких грандиозных технических процессов, как, например, получение и использование энергии атомного ядра, было бы невозможно без исследования строения атома.

Эмпирические факты и теории, связанные со структурой молекул, макромолекул и кристаллов, интересны не только с научной точки зрения — они также необходимы для развития многих современных отраслей промышленности (производства фармацевтических препаратов, средств защиты растений, красителей и синтетических материалов, радиотехнической промышленности и т. д.). Знание микромира приводит к более глубокому пониманию макроскопических явлений, к раскрытию внутренних связей, облегчает получение веществ с нужными свойствами и способствует разработке наиболее экономичных способов производства.

2. Закон сохранения и превращения материи

Встречающиеся в природе различные виды материи могут превращаться друг в друга различными способами. Из натрия и хлора возникает поваренная соль, протоны и нейтроны соединяются в атомные ядра, ядра вместе с электронами образуют атомы, при соответствующих условиях материя электронов превращается в материю электромагнитного поля и т. д. Вследствие этого количество одного вида материи может уменьшаться или увеличиваться, однако это всегда связано с соответствующим увеличением или уменьшением количества материи другого вида, причем общее количество материи не изменяется. Из опыта известно, что в изолированной системе¹ общее количество материи постоянно, при этом она из одной формы может переходить в другую. Следовательно, материя не создается

¹ Под системой в физике и химии понимают совокупность рассматриваемых тел.

из ничего и не уничтожается (закон сохранения и превращения материи¹).

Этот закон, в равной степени общий для макро- и микромира, был впервые открыт и экспериментально подтвержден путем весовых измерений в связи с изучением химических превращений (М. В. Ломоносов, 1756; Лавуазье, 1773). Было установлено, что гравитационные массы исходных веществ и продуктов химических превращений в пределах ошибок опыта равны между собой (закон сохранения массы). В то время были известны только такие виды материи, которые образуют обычные макроскопические тела, состоящие из атомов химических элементов, и, как показывает опыт, гравитационная масса таких тел пропорциональна инертной массе.

В классической физике принималось, что масса данного тела постоянна и независима от его состояния. Однако в конце прошлого столетия Кауфман экспериментальным путем установил, что инертная масса электронов, ускоренных электрическим напряжением, постоянна (в пределах экспериментальных ошибок) лишь до тех пор, пока их скорость v пренебрежимо мала по сравнению со скоростью света c (для вакуума $c = 2,9979 \times 10^{10}$ см/с). Если же скорость электронов достаточно велика, то их инертная масса возрастает по сравнению с так называемой массой покоя, или собственной массой, соответствующей малой скорости:

$$m_e = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (1.1)$$

Согласно теории относительности Эйнштейна (1905), масса любого тела изменяется со скоростью в соответствии с этой формулой.

Поскольку скорость света чрезвычайно высока, изменение массы тел, движущихся с обычными для повседневной жизни скоростями, настолько незначительно, что несовершенство наших приборов не позволяет его

¹ В связи с этим следует подчеркнуть, что превращение материи всегда означает превращение одного вида материи в другой вид материи, а не превращение материи в нечто другое, нематериальное.

обнаружить. Вследствие этого в классической физике господствовало мнение, что масса материальных тел не зависит от скорости их движения. Между тем, когда тело движется, например, со скоростью $2,6 \cdot 10^{10}$ см/с, его масса в 2 раза превышает массу покоя.

Возрастание массы электрона при увеличении его скорости (и одновременно кинетической энергии) обусловлено тем, что электромагнитное поле (создаваемое электрическими и магнитными силами) вместе с кинетической энергией отдает электрону и материи. При взаимодействии электромагнитного поля и электрона часть материи поля претерпевает также качественные изменения и превращается в материю электрона. Напротив, если скорость электрона (соответственно и его кинетическая энергия) уменьшается, часть материи электрона превращается обратно в материю электромагнитного поля¹. Это находится в согласии с вытекающим из многих других явлений положением, согласно которому электромагнитное поле также имеет материальный характер, то есть является определенным видом материи. Об этом говорит, например, и такой экспериментальный факт: электроны и позитроны могут превращаться в электромагнитное поле, а при соответствующих условиях из электромагнитного поля могут возникать электроны и позитроны (см. разд. III, 7).

Подобно электромагнитному полю, другие *физические поля также представляют собой материю*. Гравитационное поле, ядерное поле, действующее в атомном ядре, и т. д. являются специфическими формами материи, которые могут превращаться в частицы (корпускулы), то есть в вещество в обычном понимании этого слова, а вещество в свою очередь может превращаться в различные физические поля.

Обычные материальные тела (химическое вещество) и физические поля являются качественно отличными друг от друга, но равноценными формами материи. Для тех и других выполняются такие общие законы природы, как законы сохранения материи и энергии и т. д.

¹ Автор пытается обосновать, почему инерционная масса должна быть однозначной мерой количества материи. Лучше было бы сказать, что инерционная масса *может служить* мерой количества материи. — *Прим. ред.*

Предметы, состоящие из химического вещества, *дискретны*, или *корпускулярны*. Материальные тела макроскопического мира, а также молекулы, атомы, протоны, нейтроны и электроны в большей или меньшей степени разделены друг от друга (хотя и взаимодействуют между собой). В заданном месте пространства может одновременно находиться только *одно* материальное тело. Материя физического поля состоит в основном не из дискретных частиц и имеет не дискретный, а непрерывный характер. В одном и том же месте пространства могут одновременно находиться многие физические поля. Однако это различие не абсолютно: с одной стороны, обычные тела обнаруживают, хотя и в малой степени, непрерывные свойства, проявляющиеся, например, в волнах материи (разд. I, 6), а атомы и молекулы могут взаимно проникать друг в друга — при соударениях облака их электрических зарядов перекрываются. С другой стороны, в некоторых своих свойствах физические поля проявляют дискретную структуру (разд. I, 5).

3. Закон сохранения и превращения энергии, связь между материей и энергией

Под энергией понимается такое свойство материальных тел и полей, благодаря которому последние при соответствующих условиях могут совершать работу¹. Когда совершается работа, энергетический запас системы уменьшается и часть энергии передается другим телам.

Различают следующие виды энергии: механическая (кинетическая), тепловая, электрическая, магнитная, химическая, гравитационная (потенциальная), атомная и т. д. В заданной материальной системе одни виды энергии исчезают, и возникают другие, новые. Однако «исчезнувшая» энергия не уничтожается, а «появившаяся» не возникает из ничего; всегда один вид энергии превращается в другой.

¹ Более удачным следует считать следующее определение: «Энергия есть единая мера различных физических форм движения и взаимодействия» (см. ФЭС, т. V, изд-во «Советская энциклопедия», М., 1966). — *Прим. ред.*

Таблица 1 Коэффициенты перевода одних единиц энергии в другие

	эрг	кВт·ч	кал	эВ
Эрг	1	$2,78 \cdot 10^{-14}$	$2,39 \cdot 10^{-8}$	$0,624 \cdot 10^{12}$
Киловатт-час (кВт·ч)	$3,60 \cdot 10^{13}$	1	$8,60 \cdot 10^5$	$2,25 \cdot 10^{25}$
Калория (кал)	$4,18 \cdot 10^7$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	1	$2,61 \cdot 10^{19}$
Электрон-вольт (эВ)	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$4,45 \cdot 10^{-26}$	$3,83 \cdot 10^{-20}$	1
Джоуль (Дж)	$1,0 \cdot 10^7$	$2,78 \cdot 10^{-7}$	0,239	$6,24 \cdot 10^{18}$

Такие превращения независимо от условий, в которых они осуществляются, всегда подчиняются строго определенным количественным соотношениям (табл. 1). Так, из 1 кг·м работы всегда возникает 2,343 кал тепла, если, конечно, при этом не возникли другие виды энергии. Эксперименты показывают, что в изолированной системе общее количество энергии остается постоянным, какие бы превращения энергии в ней ни происходили. Итак, *энергия не возникает из ничего и не уничтожается бесследно; однако различные виды энергии могут превращаться друг в друга* (закон сохранения и превращения энергии, М. В. Ломоносов, 1758; Майер, 1824).

Энергия есть мера движения материи и от нее неотделима; без материи нет энергии и без энергии нет материи. Понимаемая в обычном смысле кинетическая энергия есть следствие движения макроскопических тел. Тепловая энергия вызвана беспорядочным движением молекул и атомов. Электрическая энергия связана преимущественно с перемещением электронов между атомами и молекулами. Химическая энергия является следствием движения электронов внутри атомов или молекул и т. д. Потенциальная энергия обусловлена движением материи в форме физических полей (разд. III, 13).

С увеличением кинетической энергии материального тела возрастает его масса. На основе теории относительности Эйнштейн доказал (1905), что существует универсальная связь между изменениями энергии и массы: *если энергия тела увеличивается или уменьшается на величину ΔE , то одновременно его масса*

возрастает или соответственно падает на величину Δm

$$\Delta E = c^2 \Delta m \quad (1.2)$$

(c — скорость распространения света в вакууме).

Справедливость этого соотношения была подтверждена с высокой точностью в различных областях современной экспериментальной физики. Однако, поскольку c чрезвычайно велико, в повседневной жизни изменения массы, обусловленные обычными изменениями энергии, настолько малы, что из-за несовершенства наших измерительных методов не могут быть обнаружены. Из соотношения 1.2 следует, что при уменьшении массы на 1 г получается $2,15 \cdot 10^{13}$ кал ($9,00 \cdot 10^{20}$ эрг) энергии. Теплота реакции при химических превращениях составляет около 10^4 — 10^5 кал/моль, что соответствует изменению массы приблизительно на 10^{-9} г/моль. Например, при сжигании 1 г водорода выделяется $3,39 \cdot 10^4$ кал, в результате чего масса образующейся воды повышается на $1,576 \cdot 10^{-9}$ г. Но поскольку изменения массы, обусловленные выделяемой при химических процессах теплотой, пренебрежимо малы, то считается, что для химических реакций в пределах ошибок эксперимента и независимо от теплоты реакции выполняется закон сохранения обычной гравитационной массы. При ядерных реакциях изменения энергии по порядку величины составляют 10^{10} — 10^{12} кал/моль, и поэтому соответствующие им изменения массы вполне измеримы. При этих реакциях масса ядер не остается неизменной, так как ядерная материя превращается частично в выделяющуюся в ходе реакции энергию; возможно и обратное: энергия, поглощенная во время процесса, превращается в материю атомного ядра. Закон сохранения и превращения материи здесь также выполняется.

Из уравнения Эйнштейна, доказанного экспериментально, следует, что энергия неотделима от материи. Но поскольку энергия обусловлена движением материи, то эксперименты подтверждают и неотделимость друг от друга материи и движения.

4. Электрон

С начала прошлого столетия стало известно, что при химических превращениях часто возникают электрически заряженные частицы — ионы, которые обуслови-

вают макроскопические электрические изменения. Сейчас мы знаем, что все химические изменения связаны с движением в атомах электрически заряженных частиц.

Между электрическим зарядом и массой ионов существует простая связь: заряд одного грамм-эквивалента (г-э) ионов независимо от вида иона равен $F = 96\,493$ кулона (Кл) (закон Фарадея, 1838). Для электричества также выполняется закон кратных отношений. Из этого следует, что электричество имеет атомную структуру; аналогично из закона кратных весовых отношений вытекает, что химические вещества имеют атомную структуру.

Величина *элементарного заряда* электричества была экспериментально определена Милликеном (1910). Он наблюдал под микроскопом движение в воздухе между пластинами электрического конденсатора крошечных капелек масла. Направление и скорость движения капелек в электрическом поле конденсатора зависит от их электрического заряда. Зная напряженность поля, скорость и размеры капелек, можно было вычислить их заряд. Путем таких экспериментов удалось установить абсолютное значение наименьшего заряда электричества (элементарное количество электричества)

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл.}$$

Заряд любого тела является целым кратным относительно величины e .

На основании закона Фарадея можно вычислить число атомов в одном грамм-атоме (г-а) химического элемента, так называемое число Авогадро — N_A . Так как заряд каждого однозарядного иона равен e , а заряд N_A ионов составляет F , то $N_A = F/e = 6,023 \cdot 10^{23}$.

Эта величина N_A совпадает со значениями, полученными другими способами. Через число Авогадро определяется и понятие моля: один моль есть такое количество вещества, которое содержит $6,023 \cdot 10^{23}$ частиц, составляющих рассматриваемое вещество.

Частицы (атомы) отрицательного электричества были названы электронами (Стони, 1895; Томсон, 1897). Заряд электрона равен элементарному количеству электричества.

Эмпирическим путем было установлено, что из обычных веществ путем относительно слабых воздействий

(нагревание, освещение, электрический разряд), то есть без глубоких (химических) изменений, легко освобождается отрицательное электричество.

Вначале электроны удалось наблюдать при электрическом разряде, осуществляемом в разреженном газе. Если между двумя металлическими электродами, помещенными в газ, находящийся под давлением в несколько тысячных долей мм Hg, создать достаточно высокое электрическое напряжение, то с поверхности катода (отрицательного электрода) исходит невидимый пучок лучей (*катодные лучи*). При прохождении катодных лучей через газ его молекулы, возбуждаясь, испускают свет, благодаря чему путь лучей становится видимым. Под действием катодных лучей в различных веществах возбуждается флуоресценция, а на фотографическую пластинку они действуют подобно свету.

Катодные лучи заряжают отрицательно расположенные на их пути предметы; в электрическом или магнитном полях направление лучей изменяется. Путем таких опытов было установлено, что катодные лучи представляют собой поток электронов, движущихся с большой скоростью. По отклонению в электрическом и магнитном полях можно вычислить скорость и удельный заряд электрона, то есть отношение e/m_e , где e — заряд, а m_e — масса электрона. Скорость v электронов в катодных лучах зависит от разности потенциалов V ускоряющего электрического поля. Совершаемая электрическим полем работа eV превращается в кинетическую энергию электрона

$$eV = \frac{m_e v^2}{2}. \quad (1.3)$$

Удельный заряд электрона не зависит от разности потенциалов, а также от вещества катода, его величина (если скорость электрона мала по сравнению со скоростью света) составляет $e/m_e = -1,759 \cdot 10^8$ Кл/г. Если скорость электрона сравнима со скоростью света, то удельный заряд вследствие увеличения массы электрона становится меньше¹.

Электроны испускаются материальными телами не только при электрическом разряде, но и в результате

¹ Если под m_e понимать массу покоя электрона, то удельный заряд уже не будет зависеть от скорости электрона. — *Прим. ред.*

других воздействий (нагревания, освещения и т. д.). И во всех случаях заряд и удельный заряд электрона одинаковы, то есть существует *только один вид отрицательно заряженных электронов*.

Зная заряд и удельный заряд электрона, можно вычислить его массу покоя

$$m_e = \frac{e}{\frac{e}{m_e}} = \frac{-1,602 \cdot 10^{-19}}{-1,759 \cdot 10^8} = 9,109 \cdot 10^{-28} \text{ г.}$$

Масса атомов водорода¹ $m_H = 1,673 \cdot 10^{-24}$ г, следовательно, масса электрона составляет 1/1836 массы атома водорода, или 0,000549 единицы атомной массы.

Заряд и масса (соответственно удельный заряд) электрона определены экспериментально с точностью, лежащей в пределах ошибок измерений. Однако *размеры* электрона известны не столь точно, так как пока мы еще не вполне знаем его структуру². Во многих физических теориях электрон рассматривается как малый электрически заряженный шар радиусом 10^{-13} см.

Для освобождения электронов из обычных материальных тел не требуется значительных затрат энергии, и их испускание не обязательно сопровождается глубокими качественными химическими превращениями. Отсюда следует, что в обычной материи (в веществах) имеются в наличии отрицательные заряды. Однако поскольку вещество в естественном состоянии электрически нейтрально, оно должно содержать и частицы с положительным зарядом. Опыт показывает, что для отделения положительных частиц, содержащихся в веществе, требуются много большие затраты энергии, чем для освобождения электронов. И, кроме того, отделение положительных частиц всегда приводит к глубоким качественным изменениям, превращениям элементов³.

¹ В одном грамм-атоме водорода (1,0080 г) находится $6,023 \cdot 10^{23}$ атомов водорода; частное от деления этих двух чисел дает нам массу одного атома водорода.

² В связи с тем что электрическое поле электрона зависит от расстояния по закону $1/r^2$, понятие радиуса электрона весьма условно; в квантовой теории поля электрон, как правило, считается точечной частицей (в отличие от нуклона). — *Прим. ред.*

³ В процессах ионизации атомов и молекул газа выделение положительных зарядов, вообще говоря, не приводит к качественным изменениям вещества, особенно если говорить об ионизации атомов водорода, состоящих из электрона и протона. — *Прим. ред.*

Таким образом, положительные частицы связаны в атомах значительно сильнее, чем электроны.

Частицы с равным по абсолютной величине, но противоположным по знаку (положительным) зарядом называются *протонами*; их масса практически равна массе атома водорода. На нашей Земле и, вероятно, в нашей Галактике электрон и протон являются единственными электрически заряженными стабильными частицами. На короткое время могут возникать другие электрически заряженные частицы (например, положительные электроны — позитроны, отрицательные протоны — антипротоны, мезоны), продолжительность жизни которых на Земле, однако, очень мала. При столкновениях с другими частицами или самопроизвольно они быстро превращаются в другие виды материи (см. разд. III, 7).

5. Свет и электромагнитное поле

Существенная часть наших знаний о строении атома и молекулы основана на результатах исследований световых лучей, их поглощения, дифракции и интерференции.

Волновая и корпускулярная природа света. Согласно положениям классической физики, свет представляет собой колебания электромагнитного поля. Эти колебания распространяются от исходной точки в виде волн, и их энергия непрерывно «заполняет» облучаемое пространство. В таком представлении световое излучение характеризуется длиной волны λ , частотой ν (число колебаний в секунду) и скоростью распространения колебаний c ; эти величины связаны между собой следующим соотношением:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}. \quad (1.4)$$

Вместо длины волны или частоты часто используют волновое число

$$\nu^* = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \text{ см}^{-1}.$$

Когда свет проходит из одного вещества в другое, его частота сохраняет свое значение, а скорость распространения и длина волны изменяются. Если для вакуума

значения последних равны c и λ , то в среде они равны

$$\lambda_n = \frac{\lambda}{n} \quad \text{и} \quad c_n = \frac{c}{n},$$

где n — показатель преломления этой среды.

Электромагнитное излучение охватывает очень широкий диапазон длин волн, начиная от радиоволн (λ порядка километра) до γ -излучения (λ порядка 10^{-13} см) (рис. 1). Если по своей природе все эти виды излучения одинаковы, то по своему действию в зависимости от частоты они качественно отличаются друг от друга. Например, радиоволны не вызывают химических изменений; видимый и ультрафиолетовый свет может вызывать

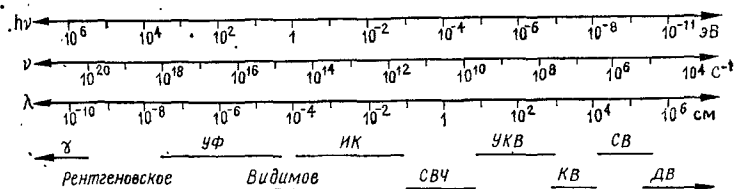


Рис. 1. Спектр электромагнитного излучения.

различные химические реакции, но не разрушает химические элементы; напротив, коротковолновое γ -излучение приводит к превращениям элементов.

Волновая теория удовлетворительно объясняет все явления распространения электромагнитного излучения, включая интерференцию. Однако взаимодействие электромагнитного излучения с атомами и молекулами (поглощение и испускание света) необъяснимы в рамках волновой теории. Такие явления можно понять, если предположить, что излучение состоит не из непрерывных волн, а из атомоподобных частиц (фотонов, или световых квантов), движущихся со скоростью световых лучей (квантовая теория Планка, 1900). Согласно квантовой теории (это доказано и экспериментально), энергия фотонов зависит от частоты: для фотона частоты ν она равна $h\nu$, где $h = 6,624 \cdot 10^{-27}$ эрг·с — универсальная постоянная, так называемая постоянная Планка.

Если атом, молекула или другая частица (корпускулярная система) испускает или поглощает фотоны света

частоты ν , то энергия системы уменьшается или соответственно увеличивается на величину

$$\Delta E = h\nu \quad (1.5)$$

(принцип эквивалентности Эйнштейна). Световой луч частоты ν за один акт взаимодействия с корпускулярной системой может передать ей (или отобрать у нее) не больше и не меньше энергии, чем $h\nu$. Таким образом, источник света испускает фотоны, энергия которых возрастает с частотой, последней определяется также «цвет» световых лучей. *Интенсивность* излучения зависит от числа фотонов, проходящих в одну секунду через 1 см^2 поперечного сечения.

Фотоны являются материальными частицами, они имеют инертную массу, импульс, но могут, однако, двигаться только со скоростью света. В этом отношении они существенно отличаются от «обычных» материальных тел, которые перемещаются с любыми скоростями (но никогда не достигают скорости света). Фотон не существует в состоянии покоя; если он теряет скорость света, то превращается в другую форму материи и одновременно передает ей всю свою энергию. Следовательно, фотон не имеет массы покоя (другими словами, его масса покоя равна нулю).

Массу фотона можно вычислить из уравнения Эйнштейна. Если энергия фотона $E_f = m_f c^2 = h\nu$, то его масса составляет:

$$m_f = \frac{h\nu}{c^2} = 7,36 \cdot 10^{-48} \nu = \frac{h}{c\lambda} = \frac{2,21 \cdot 10^{-37}}{\lambda} \text{ г},$$

где λ измерена в сантиметрах. Масса фотона, выраженная в единицах атомной массы, равна $4,42 \cdot 10^{-24} \nu$, а его импульс (количество движения) составляет

$$p_f = m_f c = \frac{h}{\lambda} = \frac{6,624 \cdot 10^{-27}}{\lambda} \text{ г} \cdot \text{см/с}.$$

Материальный характер фотона проявляется также в том, что сила тяжести воздействует на него точно так же, как и на другие материальные частицы. Вследствие этого световые фотоны отклоняются от прямолинейного пути, например, в результате притяжения к Солнцу, когда они проходят в непосредственной близости от него. Движущиеся вверх в гравитационном поле Земли

фотоны теряют энергию (подобно камню, брошенному вверх), их частота уменьшается (красное смещение). Хотя это изменение весьма незначительно, разность высот в 10 м уменьшает энергию лишь на $10^{-13}\%$; для γ -квантов оно может быть экспериментально обнаружено с помощью чрезвычайно чувствительного метода, основанного на эффекте Мёссбауэра (см. разд. III, 16). Материальный характер фотона, существование его массы и импульса подтверждается также другими многочисленными явлениями, из которых здесь мы назовем лишь некоторые.

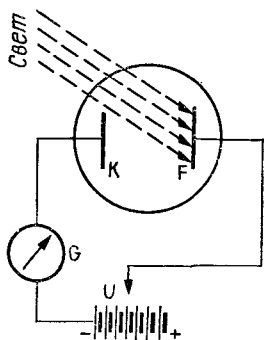


Рис. 2. Схема исследования фотоэлектрического эффекта.

Фотоэлектрический эффект (фотоэффект). Важную роль в доказательстве корпускулярной природы света сыграло открытие фотоэлектрического эффекта (А. Г. Столетов, Гальвакс, 1888). При освещении многие тела испускают со своей поверхности электроны. Кинетическую энергию и число этих так называемых *фотоэлектронов* можно определить с помощью устройства, схематически изображенного на рис. 2. Освещаемая металлическая поверхность F помещается в вакууме. Испускаемые ею электроны попадают на другую металлическую поверхность K и через внешнюю электрическую цепь возвращаются на F , при этом гальванометр G показывает ток. Подавая на электрод K отрицательный по отношению к F потенциал V , можно затормозить электроны электрическим полем; поэтому теперь для того, чтобы достигнуть K , они должны совершить работу eV , что возможно только в результате соответствующего

уменьшения их кинетической энергии. Повышая потенциал V , можно полностью затормозить электроны на их пути к электроду K , и тогда гальванометр G окажется обесточенным. Это произойдет в том случае, когда работа, необходимая для преодоления разности потенциалов V , окажется равной энергии фотоэлектронов, испускаемых со скоростью v :

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = eV.$$

Так как масса m_e и заряд e электрона известны, то, измерив напряжение V , при котором прекращается ток, можно вычислить скорость фотоэлектронов. Для определения числа фотоэлектронов нужно изменить полярность приложенного напряжения. Тогда положительно заряженный по отношению к F электрод K соберет все фотоэлектроны и по внешней цепи направит их обратно на освещенную металлическую поверхность. При таких условиях величина тока, протекающего через гальванометр G , будет пропорциональна числу фотоэлектронов.

Подобные эксперименты показали, что *кинетическая энергия (скорость фотоэлектронов) зависит только от частоты света, но не зависит от его интенсивности, напротив, число фотоэлектронов пропорционально интенсивности света* (Ленард, 1902).

Между частотой света и энергией испущенных фотоэлектронов существует связь, установленная Эйнштейном в 1905 г.:

$$h\nu = \frac{1}{2} m_e v^2 + A, \quad (1.6)$$

где A — так называемая работа *выхода*, необходимая для преодоления силы, удерживающей электроны в металле. Если из пучка света частоты ν поглощен *один* фотон, то его энергия будет передана *одному* электрону в металле, частично она израсходуется на работу выхода, а оставшаяся ее часть проявится в виде кинетической энергии электрона. Работа выхода большинства веществ выше энергии квантов видимого света (из таких веществ электроны испускаются только под действием ультрафиолетового и рентгеновского излучений), тогда как для щелочных металлов работа выхода на-

столько низка (2—3 электронвольта)¹, что фотоэлектрические явления на их поверхности вызываются даже видимым светом.

Закономерности фотоэффекта необъяснимы на основе классической волновой теории. Руководствуясь волновой теорией, нельзя понять, почему под действием света малой интенсивности тотчас испускаются электроны такой же энергии, как и при облучении светом большей интенсивности и равной частоты. Если бы световая энергия была распределена в пространстве непрерывно (как гласит волновая теория), то можно было бы ожидать, что при воздействии света малой интенсивности электрон через некоторое довольно продолжительное время накопит количество энергии, достаточное, чтобы он мог покинуть металл. Тот факт, что в действительности фотоэлектроны испускаются тотчас же после начала освещения, можно объяснить только наличием в световом пучке малой интенсивности некоторого числа фотонов той же энергии, что и в пучке света более высокой интенсивности, но той же частоты.

Фотоэлектрические явления имеют большое практическое значение. Посредством фотоэлектронов можно превращать световую энергию (например, энергию излучения Солнца) в электрическую; это осуществляется в фотоэлементах и солнечных батареях, применяемых в качестве источников тока. Величина фотоэлектрического тока зависит от освещенности, и это обстоятельство используется в телевидении и при измерениях освещенности.

Непрерывное рентгеновское излучение. Если в газоразрядной трубке электроны, движущиеся с большой скоростью, попадают на материальное тело (например, на антикатод), то возникает рентгеновское излучение. Это явление можно рассматривать как обратное фотоэлектрическому эффекту. Возбужденное таким путем рентгеновское излучение имеет две составляющие: одна из них имеет *непрерывный спектр*, в котором представ-

¹ В физике микромира энергия часто выражается в электронвольтах (эВ). 1 эВ равен кинетической энергии, получаемой электроном под действием разности потенциалов 1 В. $1 \text{ эВ} = 1,601 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$; $1 \text{ эВ/моль} = 23,05 \cdot 10^3 \text{ кал/моль}$ (столько кинетической энергии получают $6,023 \cdot 10^{23}$ электронов под действием напряжения в 1 В). $10^6 \text{ эВ} = 1 \text{ МэВ}$ (мегаэлектронвольт), $10^9 \text{ эВ} = 1 \text{ ГэВ}$ (гигаэлектронвольт, называвшийся неправильно также биллионом эВ, БэВ).

лены все частоты, вплоть до верхнего предела, зависящего от скорости электронов; другая, напротив, представляет собой так называемое *характеристическое излучение*, состоящее из тонких спектральных линий, частоты которых определяются материалом антикатада и не зависят от скорости электронов.

Рентгеновское излучение с непрерывным спектром связано с уменьшением скорости электронов в антикатоде: часть энергии тормозящихся в нем электронов превращается в энергию излучения. Согласно экспериментальным данным, спектр частот непрерывного рентгеновского излучения имеет четкую верхнюю границу, которая зависит от величины напряжения, поданного на рентгеновскую трубку. Между напряжением V и максимальной частотой $\nu_{\text{макс}}$ рентгеновского излучения, возникающего при таком напряжении, существует следующая зависимость:

$$eV = h\nu_{\text{макс}}. \quad (1.7)$$

Это означает, что рентгеновский фотон частоты $\nu_{\text{макс}}$ вызван электроном, кинетическая энергия которого eV потеряна на антикатоде в результате единственного соударения. При данном напряжении V не может появиться рентгеновское излучение более высокой частоты. Однако возможно излучение меньших частот потому, что часть электронов теряет свою кинетическую энергию в процессе не одного, а нескольких соударений. Экспериментально определенное значение $\nu_{\text{макс}}$ точно совпадает при известном h с вычисленной для данного напряжения величиной, что подтверждает принцип эквивалентности. Величины, входящие в формулу (1.7), можно измерить с высокой точностью, поэтому с ее помощью удалось определить точное значение h , опираясь при этом на другие доказательства справедливости принципа эквивалентности.

Комптон-эффект. Если на пути рентгеновского или γ -излучения встречается вещество, то возникает рассеянное излучение двух видов: одно — с частотой первоначального излучения, другое — с меньшей, причем уменьшение частоты тем значительнее, чем больше угол между направлениями рассеянного и падающего излучений.

Этот так называемый комптон-эффект (комптоновское рассеяние, 1923) можно объяснить, если принять,

что фотоны являются частицами с импульсом $h\nu/c$, которые сталкиваются со слабо связанными электронами атомов по правилам упругих соударений. При соударениях сумма энергий и сумма импульсов остаются неизменными. Одновременно с комптоновским рассеянием из атома испускается электрон, энергия которого равна энергии, потерянной гамма-фотоном. Комптон-эффект служит еще одним доказательством того, что фотоны действительно являются материальными частицами, обладающими массой и импульсом, которые могут взаимодействовать с другими частицами в соответствии с законами механики.

Вакуум. В основном состоянии, то есть при отсутствии возбуждения, электромагнитное поле не содержит частиц (фотонов). В этом состоянии оно не обладает механическими свойствами, присущими корпускулярному веществу (например, тела при движении в нем не испытывают трения). Однако при соответствующем возбуждении в вакууме тотчас появляются фотоны — кванты электромагнитного поля, посредством которых осуществляется электромагнитное взаимодействие. В вакууме присутствуют и другие физические поля (в частности, гравитационное, ядерное), квантами ядерного поля являются π -мезоны, гравитационного поля — гравитоны (существование последних предсказано теоретически, но с достоверностью зарегистрировать эти частицы пока не удалось).

Вакуум материален как в философском, так и в физическом смысле. Он существует независимо от нашего сознания и действует на наши приборы. В вакууме происходят процессы, которые (хотя для их обнаружения требуются усовершенствованные экспериментальные методы, а для интерпретации наблюдений — глубокие теоретические знания) могут быть зарегистрированы с помощью соответствующей аппаратуры.

Вакуум не содержит обычных корпускулярных видов материи, однако он не пуст в прямом смысле этого слова, так как его заполняют физические поля, которые также являются формами существования материи. Современная физика доказала, что в пространстве повсюду присутствует материя; материя и пространство неразделимы. Но наряду с корпускулярной материей, из

которой построены окружающие нас макротела, обнаружено много других ее видов. Таким образом, химические вещества составляют лишь одну группу (правда, наиболее важную для нас) из большого многообразия видов материи.

Итак, экспериментальные факты свидетельствуют о двойственной природе электромагнитного излучения. В одних явлениях оно ведет себя как электромагнитное поле с непрерывным (как в каждом физическом поле) распределением вещества и энергии и не проявляет механических свойств материальных тел, состоящих из дискретных частиц (корпускул). В других явлениях излучение, напротив, ведет себя как совокупность дискретных (отделенных друг от друга) материальных частиц, обладающих многочисленными механическими свойствами обычных материальных тел. Согласно экспериментальным данным, фотоны, с одной стороны, — материальные частицы, а с другой — проявление электромагнитного поля. Это доказывает, что электромагнитное поле также является одним из видов материи.

6. Волны материи

Противоположность и единство волновой и корпускулярной природы свойственны также телам, представляющим обычное химическое вещество, но здесь волновой характер незаметен и проявляется только в особых условиях. Например, если пучок катодных лучей, состоящих из быстрых электронов, проходит через тонкий слой металла, то на установленной за ним фотографической пластинке можно получить интерференционные кольца, подобные тем, что образуются при прохождении через металл рентгеновского излучения (Дэвиссон и Джермер, 1927). Электроны, рассеянные кристаллической решеткой металла (или другого вещества), интерферируют друг с другом точно так же, как электромагнитное излучение. Аналогичное явление наблюдается также, когда протоны или другие элементарные частицы проходят через кристаллические тела или отражаются от них¹.

¹ Протоны и другие тяжелые частицы существенно поглощаются в твердых телах, поэтому соответствующие интерференционные явления можно наблюдать главным образом при их отражении от поверхности кристаллических тел.

Таким образом, эксперимент свидетельствует о том, что обычные материальные частицы также обладают волновыми свойствами; теоретически это впервые предположил де Бройль (1924). Длины волн, соответствующих материальным частицам (*волн материи*, в случае электронов — *электронных волн*), вычисляются по аналогии с длинами волн фотонов. Согласно предположению де Бройля, между импульсом mv материальной частицы (m — масса, v — скорость частицы) и соответствующей длиной волны существует такая же связь, как и для фотона:

$$mv = \frac{h}{\lambda}; \quad \lambda = \frac{h}{mv}. \quad (1.8)$$

Таким образом, длина волны материальной частицы тем больше, чем меньше ее масса и скорость. Например, электронам, ускоренным напряжением 36 000 В, соответствует длина волны 0,066 Å, что подтверждается измерениями максимумов в интерференционной картине, создаваемой электронами.

Волновая природа материи особенно отчетливо проявляется тогда, когда длина волны де Бройля частиц близка к характеристическим размерам системы (например, к постоянной решетки кристалла), с которой она взаимодействует. Для ускоряющего напряжения 10^4 — 10^5 В длина волны электрона такова, что при рассеянии электронов на кристаллической решетке вещества наблюдается отчетливая интерференционная картина. Волны материи для протонов и еще более тяжелых частиц той же скорости много меньше постоянных решетки кристаллов, и в этом случае интерференционные явления очень трудно наблюдать (интерференционные максимумы лежат настолько близко друг к другу, что они почти неразличимы). Длины волн материи для макроскопических тел настолько малы, что при современном состоянии измерительной техники соответствующая им интерференция не может быть обнаружена и она не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на законы движения частиц. Вследствие этого движение макроскопических тел представляет собой совершенно другую форму движения, чем движение электронов и атомов в силовых полях, создаваемых другими электронами и атомами. Длину волн материи можно увеличить,

уменьшая скорость частиц. Однако проводить эксперименты с медленными частицами очень трудно, и таким способом практически не удастся существенно улучшить условия наблюдения волн материи.

Итак, *атомы, электроны и физические поля проявляют волновые и корпускулярные свойства*, которые взаимно дополняют друг друга. Какое свойство доминирует, зависит от условий. Этим обусловлен и взгляд на электромагнитное поле как на особый вид материи. При обычных условиях у световых лучей преобладают волновые свойства, тогда как, например, пучки электронов и протонов проявляют преимущественно корпускулярный характер.

В квантовой механике интерференционные явления описываются статистически с помощью волновой функции. По смыслу квантовой механики квадрат амплитуды волновой функции для какой-либо малой области пространства пропорционален вероятности того, что электрон находится в этой области и будет обнаружен там (см. гл. II). Интерференция электронного излучения возникает вследствие рассеяния электронов, например, на атомах кристаллической решетки. Согласно этому закону, в одних направлениях отклоняется большая часть электронов (там возникают интерференционные максимумы), а в других — очень мало электронов (интерференционные минимумы). Разумеется, что «искаженные» электроны движутся по всем направлениям и не создают интерференции. Интерференция электронов наблюдается при излучении очень малой интенсивности, то есть тогда, когда среднее время между попаданиями двух следующих друг за другом электронов во много раз больше времени, затрачиваемого электроном на прохождение прибора. Таким образом, интерференция возникает не в результате взаимодействия между электронами, а вследствие взаимодействия электронов и атомов тела.

Интерференция, то есть особый вид рассеяния волн материи, свидетельствует о том, что *ньютоновские законы движения не всегда справедливы*. Если импульс материального тела очень мал (при заданной скорости — мала его масса), то его движение описывается не законами Ньютона, а волновой теорией. С другой стороны, если скорость тела очень велика, то его масса

возрастает со скоростью, и основной закон ньютоновской механики о независимости массы от скорости также теряет свою правомочность. Таким образом, ньютоновская механика является удовлетворительным приближением только для тел не слишком малой массы и движущихся со скоростью, много меньшей скорости света.

7. Размеры и порядковый номер атома

Исходя из плотности химического элемента и числа Авогадро N_A , можно получить представление о размерах атома. Размер атома углерода можно оценить по плотности алмаза ($3,6 \text{ г/см}^3$). Примем, что атомы углерода имеют форму шаров радиусом r , которые, располагаясь в вершинах кубов с длиной ребра $2r$, образуют кристаллическую решетку алмаза. Тогда объем кристалла весом 1 г-а (12 г) составит $N_A(2r)^3 \text{ см}^3$. С другой стороны, объем алмаза такого веса, так называемый *атомный объем*, равен $\frac{12}{3,6} = 3,3 \text{ см}^3$. Таким образом, $N_A(2r)^3 = 3,3$, то есть

$$r = \sqrt[3]{\frac{3,3}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 8}} = 0,9 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Эти расчеты неточны, так как в действительности расположение атомов углерода в кристалле несколько иное, но полученный результат близок к точному значению. Для точных расчетов необходимо знать расположение атомов в кристалле, то есть структуру кристаллической решетки, а ее определяют путем исследования интерференции рентгеновского излучения. Согласно точным измерениям, радиус атома по порядку величины также составляет около 10^{-8} см (или $1 \text{ \AA}$).

В табл. 2 приведены радиусы некоторых свободных атомов, то есть значения половины расстояния между двумя одинаковыми атомными ядрами, на которое держащие их атомы могут приблизиться друг к другу, не переходя в химически связанное состояние (эта величина называется вандерваальсовым радиусом; при наличии химической связи атомные ядра находятся ближе друг к другу; см. разд. VI, 3).

Таблица 2 Вандерваальсовы радиусы некоторых атомов

Атом	Радиус, Å	Атом	Радиус, Å
H	1,2	O	1,40
F	1,35	S	1,85
Cl	1,80	N	1,5
Br	1,95	P	1,9
I	2,15	As	2,0

Как же заполнен частицами объем, занимаемый атомом? Известно, что корпускулярное излучение¹ (катодные лучи, радиоактивные α - и β -излучения) проникает через тонкие слои обычных плотных тел. Следовательно, объем, занимаемый атомом, не может быть равномерно заполнен материальными частицами. Основная масса частиц сконцентрирована в малой части пространства, занимаемого атомом. Другая часть объема атома является вакуумом, то есть она «заполнена» материей такого вида (физическими полями), которая не препятствует механическому движению частиц.

Впервые пространственное заполнение атома образующими его частицами исследовал Резерфорд (1911). Он изучал рассеяние пучка α -частиц (движущихся с большой скоростью ионов гелия) при прохождении через тонкую, но макроскопически плотную металлическую фольгу. Для обнаружения α -частиц использовалось следующее явление: если на экран из сернистого цинка направить пучок излучения, то каждая попадающая на экран α -частица вызывает хорошо видимую под микроскопом сцинтилляцию. Эксперименты показали, что большинство α -частиц проходят металлическую фольгу, не изменяя направления своего движения; следовательно, на своем пути они не встречают никаких материальных частиц, обладающих значительной инертной массой. Однако некоторые α -частицы отклонялись от своего первоначального направления и даже поворачивали обратно. Очевидно, эти частицы сталкивались внутри атома с час-

¹ Корпускулярным излучением обычно называют поток частиц, масса покоя которых отлична от нуля.

тицами относительно большой массы. В результате тщательных исследований было установлено, что при столкновениях происходит электрическое взаимодействие частиц. α -Частица, имеющая положительный заряд, отклонялась от первоначального направления в результате электрического отталкивания положительно заряженной частью атома (обладающей относительно большой массой). Как показали количественные исследования, масса атома сконцентрирована в очень малой части его объема, в атомном ядре, несущем положительный заряд. Размер атомного ядра, составляющий около 10^{-12} см, по сравнению с радиусом атома (10^{-8} см) очень мал. В результате опытов по рассеянию α -частиц на различных металлах было установлено, что *число положительных зарядов атома*¹ (ядерный заряд) равно *порядковому номеру элемента в периодической системе Д. И. Менделеева*. Это фундаментальное открытие объяснило физический смысл порядкового номера.

В целом атом электрически нейтрален: положительный заряд атомного ядра скомпенсирован отрицательным зарядом электронов атома. Так как отрицательный заряд электрона равен элементарному кванту электричества, порядковое число показывает, сколько электронов содержит атом. Эти электроны находятся на сравнительно большом расстоянии от атомного ядра, образуя *электронную оболочку* (электронное облако), внешняя часть которой представляет собой границу атома и отстоит от ядра приблизительно на 10^{-8} см.

Отрицательные электроны притягиваются положительно заряженным ядром. Расположенная относительно далеко от ядра электронная оболочка может быть устойчива только тогда, когда сила притяжения скомпенсирована какой-либо другой силой. Для объяснения стабильности атома было принято, что электроны вращаются вокруг атомного ядра, подобно планетам вокруг Солнца, по таким траекториям и с такой скоростью, что сила электрического притяжения их ядром компенсируется центробежной силой (*модель атома Резерфорда*). Раз-

¹ В атомной физике в качестве единицы заряда принимается элементарный квант электричества (см. разд. I, 4). Выражение *число зарядов* означает электрический заряд данного тела, выраженный через число элементарных зарядов.

меры атома, некоторые его физические, а также почти все химические свойства определяются внешней электронной оболочкой. Масса же атома и многие его физические свойства связаны с атомным ядром. Однако поскольку число электронов и строение электронной оболочки определяется зарядом ядра, то от него косвенно зависят также и другие физические и химические свойства атома. Таким образом, *порядковый номер является важнейшей характеристикой атома.*

Согласно опыту, некоторые свойства вещества (например, атомный вес и спектры характеристического

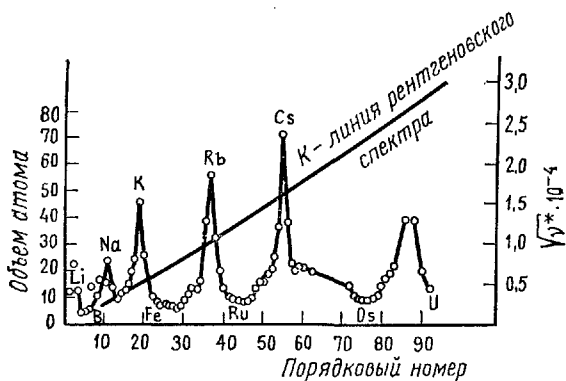


Рис. 3. Зависимость свойств элементов от их порядкового номера.

рентгеновского излучения) изменяются монотонно с порядковым номером, в то время как изменение других свойств (в частности, атомного объема, силы связи электронов и всех химических характеристик) с увеличением порядкового номера имеет периодический характер (рис. 3 и 6). Вообще говоря, монотонно изменяются с порядковым номером те свойства, которые непосредственно определяются атомным ядром, а для свойств, зависящих от строения электронной оболочки, характерна периодичность.

В атомах легче всего исследовать электронные оболочки, этим и занимается атомная физика в узком смысле этого слова. В настоящее время их строение достаточно хорошо изучено. Атомное ядро значительно

труднее поддается экспериментальным исследованиям, и занимающаяся его изучением ядерная физика только в последние десятилетия стала бурно развиваться. В связи с этим большое значение приобрели превращения атомных ядер и непосредственные (очень малые) химические эффекты, вызываемые атомными ядрами, которые изучаются ядерной химией. Большой интерес представляют результаты исследований строения молекул и природы химических сил, что является предметом рассмотрения квантовой химии.

II

Строение электронных оболочек (основы атомной физики)

1. Оптические спектры как средство изучения структуры атома

Наши знания о строении электронной оболочки атома основаны преимущественно на изучении спектров света, излучаемого или поглощаемого атомами. Информацию о внешней области электронной оболочки получают из оптических спектров (видимого света, ультрафиолетового и инфракрасного излучений), о строении внутренних оболочек судят по рентгеновским спектрам.

Вещество только тогда испускает излучение (то есть является источником), когда его атомы получают энергию, достаточную для их возбуждения. *Энергия возбуждения* превращается в энергию излучения. Возбуждение возникает чаще всего в результате соударений атомов, которые при достаточно высокой температуре обладают относительно большой кинетической энергией (*тепловое возбуждение*). Однако возбуждение атомов происходит и при их столкновениях с электронами (например, в электрической разрядной трубке), при поглощении света, химических реакциях и т. д. *Эмиссионный спектр* есть результат спектрографического разложения света, испускаемого возбужденными атомами.

Если в излучении представлены любые частоты в пределах некоторого интервала, то мы говорим о *непрерывном спектре*; если же встречаются только отдельные частоты или полосы частот, то мы имеем дело с *линейчатым* или *полосатым* спектром соответственно.

Для исследования структуры атомов наряду с испусканием используется также поглощение света. Вещество просвечивают излучением с непрерывным спектром и с помощью спектрометра устанавливают, какие частоты исчезли в спектре после поглощения. Совокупность недостающих частот образует *спектр поглощения*, или *абсорбционный спектр*. Вообще говоря, вещество поглощает свет тех же частот, какие оно испускает при данных условиях в результате возбуждения, то есть эмиссионные и абсорбционные спектры в основном идентичны.

Свет, испускаемый атомами газов, имеет линейчатый спектр, в котором тонкие спектральные линии могут

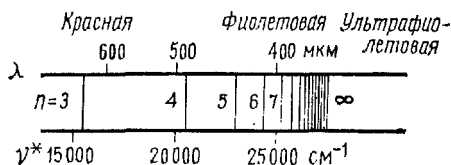


Рис. 4. Линейчатый спектр атома водорода.

быть объединены в *серии*. В пределах одной серии расположение линий подчиняется определенной закономерности. Первая спектральная серия была открыта Бальмером (1885) в спектре атомарного водорода. Волновые числа спектральных линий этой серии очень точно подчиняются следующему соотношению:

$$\nu^* = \frac{R}{2^2} - \frac{R}{n^2}, \quad (2.1)$$

где R — *постоянная Ридберга*, а $n = 3, 4, 5, \dots$, то есть целые числа, большие двух. С возрастанием n спектральные линии сдвигаются в сторону высоких волновых чисел (высоких частот) и сближаются друг с другом (рис. 4). Границе серии соответствует $n = \infty$, здесь спектральные линии расположены очень тесно. Позднее в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра водорода были открыты другие серии, для всех них справедлив общий закон

$$\nu^* = \frac{R}{m^2} - \frac{R}{n^2}, \quad (2.2)$$

где m и n — последовательности целых чисел ($n > m$).

В пределах одной спектральной серии m — постоянное число и каждому значению n отвечает одна линия серии.

Открытую эмпирически закономерность водородного спектра можно сформулировать так: волновое число каждой спектральной линии определяется разностью двух членов, так называемых *спектроскопических термов* T . Это положение универсально, волновое число спектральной линии для любых атомов, ионов или молекул вычисляется как разность двух спектроскопических термов:

$$\nu^* = T_m - T_n, \quad (2.3)$$

причем в пределах одной серии величина T_m постоянна. Каждый атом (ион или молекула) имеет определенные значения термов, которые, вообще говоря, могут относиться ко многим сериям. *Разность двух термов определяет волновое число одной спектральной линии (комбинационный принцип Ридберга — Ритца)*¹. Для данных атомов (ионов, молекул) характерны не столько частоты спектральных линий, сколько спектроскопические термы. Одной из важнейших задач исследования структуры атома явилось выяснение физического смысла термов, что позволила сделать квантовая теория.

При интерпретации спектроскопических термов мы должны помнить, что при излучении света часть энергии атома превращается в энергию испускаемого фотона². Согласно квантовой теории, потеря энергии атомом $\Delta E = E_n - E_k$, где E_n и E_k — соответственно энергия атома в начальном состоянии (перед излучением) и конечном состоянии (после испускания фотона), равна

$$h\nu = E_n - E_k, \quad \text{а} \quad \nu^* = \frac{E_n}{hc} - \frac{E_k}{hc}. \quad (2.4)$$

Сравнивая это выражение с (2.3), получаем

$$\frac{E_n}{hc} = T_n \quad \text{и} \quad \frac{E_k}{hc} = T_k, \quad (2.5)$$

¹ Спектральные линии, соответствующие некоторым разностям термов, в действительности не наблюдаются — это так называемые «запрещенные» линии.

² Вместе с фотоном атом теряет материю, массой которой при оптическом излучении можно пренебречь, так как атомный вес фотонов видимого света чрезвычайно мал.

то есть *спектроскопический терм* есть мера энергии атома (иона, молекулы) в определенном состоянии. Тот факт, что атомный спектр состоит из тонких линий (частота испускаемого света не произвольна), говорит о следующем: *энергия излучения (поглощения) атома не может быть любой, допустимы только определенные ее значения*. Иными словами, существуют некоторые *энергетические состояния* (квантовые состояния) атома, и значения энергии для этих состояний отличаются друг от друга на конечные величины. Отсюда непосредственно вытекает то, что атом не может получать и отдавать любые количества энергии; *энергетический обмен происходит только в определенных квантовых количествах*. Квантованная передача энергии может быть подтверждена прямым экспериментом (см. разд. II, 2).

Квантовая интерпретация спектроскопических термов позволила сделать спектральные исследования важнейшим средством изучения структуры атома: по изменению состояния атомов мы можем судить о структуре электронных оболочек.

Оптическое излучение обусловлено изменениями состояния электронов, находящихся на внешней электронной оболочке. Во время испускания каждого фотона один электрон переходит из одного (относительно удаленного от атомного ядра) состояния, соответствующего большей энергии, в другое (более близкое к атомному ядру) — с меньшей энергией. Работа, совершенная зарядом ядра в процессе такого перехода, превращается в энергию фотона. При поглощении света за счет энергии фотона совершается работа, необходимая для перевода электрона в более удаленное от ядра состояние. Если же поглощенная энергия фотона, то есть частота падающего света, достаточно высока, то электрон может полностью оторваться от атома (как говорят, бесконечно удалиться от него), при этом атом превращается в положительно заряженный *ион*. Необходимая для этого работа равна *энергии ионизации* (работе ионизации).

Следует иметь в виду, что непосредственно наблюдаемые спектральные линии показывают только *разность* между двумя энергетическими состояниями атома.

Абсолютное значение энергии квантового состояния не удается определить таким способом. Вследствие этого общепринято отсчитывать энергию от некоторого состояния,

в котором электрон, ответственный за испускание или поглощение света (так называемый *оптический электрон*), находится на большом расстоянии от атома. Согласно этому положению, такое состояние является нулевой точкой отсчета; она соответствует энергии ионизированного состояния, терм которого $T_{\infty}=0$. Сближение отделенного электрона с атомным ядром, обусловленное его притяжением, то есть возвращение электрона в свое первоначальное состояние, связано с совершением некоторой работы, а следовательно, с уменьшением энергии системы. Таким образом, при нашем выборе нуля энергии квантовых состояний принимает отрицательные значения¹. Но поскольку термы считаются положительными величинами, связь между энергией атома в некотором (n -м) квантовом состоянии и соответствующим термом принимает следующий вид:

$$E_n = -hcT_n, \quad (2.6)$$

где E_n — энергия, которую нужно затратить для удаления электрона из n -го квантового состояния атома в бесконечность (*работа выхода*).

В обычных условиях атом находится в так называемом *основном состоянии*, характеризуемом наименьшей энергией. Энергия ионизации E_i относится именно к такому состоянию. Ее можно определить спектроскопическим путем на основе граничной частоты ν_{∞} соответствующей серии. Если в начальном состоянии электрон находился вне атома и в процессе излучения перешел непосредственно в основное состояние, то для этого процесса $E_n = 0$ и энергия ионизации соответствует конечному состоянию $E_n = E_i$

$$h\nu_{\infty} = E_i. \quad (2.7)$$

Энергию ионизации можно также определить непосредственно (разд. II, 3).

Из сказанного следует, что по частотам спектральных линий можно найти спектроскопические термы атома и соответственно значения энергии отдельных квантовых состояний. Нумерацию квантовых состояний начинают с «наиболее глубокого» (основного) состояния.

¹ Условный выбор нуля для термов в абсолютном смысле имеет такое же неприципиальное физическое значение, как выбор точки плавления льда в качестве нуля шкалы температур Цельсия.

Если атомы газа возбуждены до достаточно высокой энергии, то электроны отдельных атомов переходят в различные квантовые состояния (поднимаются на различные электронные уровни) и, возвращаясь с них на более глубокие энергетические уровни, испускают свет различных частот, совокупность которых образует спектр. Один атом в одном акте испускает свет только определенной частоты (один фотон); соответствующая спектральная линия возникает в результате идентичных изменений состояний многих атомов. Различные линии спектра обусловлены различными переходами множества атомов. Поскольку интенсивность пропорциональна числу фотонов, испущенных в одну секунду, более частым переходам соответствуют спектральные линии большей интенсивности. Редкие же переходы приводят к появлению линий сравнительно слабой интенсивности. Путем экспериментального определения относительной интенсивности спектральных линий можно установить, *насколько часто совершаются те или иные квантовые переходы.*

2. Квантовый характер передачи энергии атомам

Согласно интерпретации линейчатых спектров на основе квантовой теории, атом может отдавать электромагнитному полю или получать из него энергию не в произвольных, а только в определенных количествах. К тому же экспериментально доказано (Франк, Герц, 1913), что внутренняя энергия¹ атома может изменяться только квантовым путем, то есть точно определенными дозами.

Энергия атомов, в частности, изменяется вследствие соударений с электронами. Энергию электронов легко точно дозировать, ускоряя их электрическим полем при различных разностях потенциалов. Если, например, в герметической трубке с разреженным газом (рис. 5) между накаленным катодом *K* и металлической сеткой *H* приложена разность потенциалов *V*, то электроны,

¹ Кинетическая энергия поступательного движения свободного атома (не связанного с другими атомами) может быть произвольной. Квантовый характер обмена энергией имеет место только в области действия поля атомных сил.

выходящие из катода, получают кинетическую энергию $eV = m_e v^2 / 2$, значение которой, изменяя V , можно по желанию регулировать. Ускоренные до скорости v электроны сталкиваются с атомами находящегося в сосуде газа. Если при этом кинетическая энергия электронов полностью передается атомам, электроны теряют свою скорость (как упругие шарики, сталкивающиеся с мягкими глиняными шарами), теперь они не способны пропикнуть через сетку и достигнуть металлического анода A . (Чтобы не пропустить на анод движущиеся около сетки более медленные электроны, на него подают небольшое напряжение, отрицательное по отношению к H .)

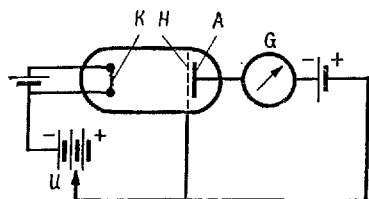


Рис. 5. Схема опытов Франка и Герца.

Тогда ток через гальванометр G равен 0. Если же при соударениях с электронами атомы не получают энергии, электроны, отскакивая от атомов практически с неизменной скоростью (как маленькие упругие шарики от больших упругих шаров), достигают через сетку H анода A и двигаются дальше. Через гальванометр G проходит электрический ток. С помощью такой экспериментальной установки можно установить, получили ли атомы энергию, соответствующую заданному напряжению V , или нет. Опыты, проведенные Франком и Герцем с различными газами, показали, что ток через гальванометр протекает до тех пор, пока ускоряющее напряжение достаточно мало, при этом соударения электронов с атомами остаются упругими. Однако при некотором совершенно конкретном напряжении сила тока внезапно падает. Это говорит о том, что атомы способны получать от электронов точно определенное, а не большее и не меньшее количество энергии. Так, для паров ртути такая энергия составляет 4,9 эВ. Процесс передачи энергии парам ртути сопровождается ультрафиолетовым из-

лучением с $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. Атомы ртути возбуждаются до энергии eV , и их электроны переходят из основного состояния в соседнее, более высокое квантовое состояние. Возвращаясь затем в основное состояние, атомы отдают энергию возбуждения в виде электромагнитного излучения, частота и длина волны которого определяются из формулы $eV = h\nu = hc/\lambda$, установленной квантовой теорией. Напряжение первого возбуждения, вычисленное на основании длины волны излучаемого света, составляло 4,88 В, что в пределах ошибки измерения совпадает со значением, непосредственно наблюдавшимся в эксперименте Франка — Герца.

Было также установлено, что атомы обладают не одним, а многими потенциалами возбуждения, но все они соответствуют точно заданным природой значениям энергии. Атомам нельзя сообщить произвольные количества энергии, а только определенные дискретные, хотя и различные по величине кванты энергии. Таким образом, в опытах с электронными соударениями были непосредственно доказаны квантовый характер передачи энергии и одновременно справедливость соотношения Эйнштейна (1.5).

3. Энергия ионизации и сродство к электрону

Описанные эксперименты позволяют также определить энергию ионизации атомов. Если в установке, показанной на рис. 5, потенциал электрода A поддерживать отрицательным по отношению к потенциалу электрода K , то можно затормозить электроны между H и A , так что они не пройдут к последнему. При увеличении разности потенциалов V между K и H гальванометр G будет показывать ток в случае, если кинетическая энергия электронов, ускоренных в пространстве между K и H , окажется достаточна для удаления электронов из атомов газа, то есть для их ионизации. Образовавшиеся положительные ионы достигают отрицательного электрода A и там нейтрализуются электронами, приходящими из внешней цепи. Разность потенциалов между K и H , при которой через гальванометр начинает протекать электрический ток, называется *первым потенциалом ионизации*. Значения последнего в пределах ошибок эксперимента совпадают со значениями, рассчитанными

на основе граничной частоты соответствующей спектральной серии (см. разд. II, 7).

Потенциал ионизации химических элементов периодически изменяется с их порядковым номером (рис. 6). Щелочные металлы имеют наименьшую, а инертные газы наибольшую энергию ионизации. В пределах одной группы периодической системы Д. И. Менделеева энергия ионизации уменьшается с ростом порядкового номера элемента или его атомного веса.

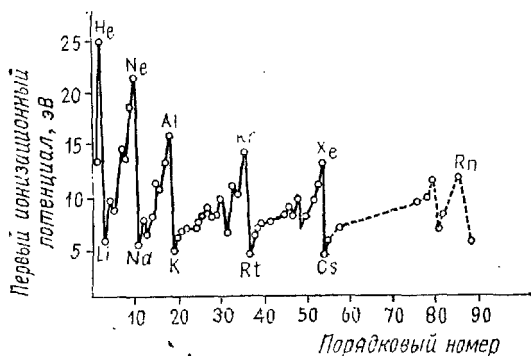


Рис. 6. Изменение первого ионизационного потенциала в зависимости от порядкового номера элемента.

Из атома может освобождаться не *один*, а несколько электронов (то есть возникает многозарядный положительный ион). Энергия, необходимая для второй, третьей и т. д. ионизации, всегда выше энергии первой ионизации элемента. Это обусловлено тем, что, во-первых, с увеличением энергии сначала отрываются наиболее слабо связанные электроны атома, а во-вторых, притяжение со стороны положительного заряда иона, оставшегося после удаления одного электрона, затрудняет освобождение следующих электронов¹.

Для образования положительных ионов всегда требуются затраты энергии. Несколько иная картина наблюдается для *отрицательных ионов*, которые возникают в результате присоединения одного или многих электро-

¹ Оба эти обстоятельства являются результатом одного и того же эффекта — внутренние электроны экранируют (частично) действие заряда ядра на внешние электроны. — *Прим. ред.*

нов к нейтральным атомам. Образование однозарядных отрицательных ионов галогенов сопровождается выделением энергии (*средство к электрону*). Однако для большинства элементов и в этом случае необходимы затраты энергии (табл. 3).

Таблица 3 Энергия ионизации и средство к электрону некоторых элементов

Элемент	Энергия, эВ		Элемент	Средство к электрону
	первая ионизация	вторая ионизация		
H	13,53	—	F	—4,12
He	24,47	54,14	Cl	—3,77
Na	5,11	47,07	Br	—3,66
K	4,32	31,66	I	—3,21
Mg	7,61	13,96	O (O^{2-})	+6,5
Ca	6,09	11,82	S (S^{2-})	+3,90

Энергия ионизации и средство к электрону являются очень важными характеристиками элементов, поскольку значительная часть химических соединений состоит из ионов (см. разд. VI, 2). Кроме того, они играют существенную роль при оценках энергетических параметров химических реакций (теплоты реакции), а также химического средства, определяющего осуществимость или неосуществимость реакции. Те металлы (элементы положительного химического характера), у которых энергия ионизации минимальна (щелочные металлы), имеют наибольшую реакционную способность, так как их положительные ионы образуются при наименьших энергетических затратах. Из неметаллов (элементов отрицательного характера), напротив, наиболее активны те, у которых средство к электрону имеет наибольшие отрицательные значения (галогены). Благородные газы химически почти индифферентны, так как у них энергия ионизации относительно высока. Следует, однако, заметить, что мерой химической реакционной способности служит не только энергия ионизации (соответственно средство к электрону), здесь важную роль играют также и другие (квантовомеханические) факторы. Например, хотя энергия ионизации ксенона и радона (12,08 и

10,70 эВ соответственно) меньше, чем энергия ионизации водорода (13,53 эВ), последний химически куда более активен, чем эти благородные газы.

4. Модель атома Бора

Резерфорд рассматривал атом как крошечную солнечную систему, в которой положительно заряженное атомное ядро силой своего притяжения уравнивает центробежную силу, действующую на вращающиеся вокруг него электроны.

Эта основанная на законах классической физики модель атома Резерфорда в действительности не объясняет достаточно полно свойств атома. Согласно электродинамике, любое электрически заряженное тело непрерывно излучает энергию, если изменяется скорость или направление его движения. Следовательно, электроны, вращающиеся вокруг ядра, должны непрерывно терять энергию, испуская свет, частота которого равна числу оборотов в секунду, и рано или поздно упасть на атомное ядро. Однако известно, что атомы химических элементов не испускают никакого излучения, если их состояние не изменяется. Далее, по законам классической физики сила притяжения ядра может удерживать в равновесии на соответствующей круговой или эллиптической орбите электрон любой кинетической энергии. В связи с этим непонятно, почему атом может воспринимать или излучать только квантованные количества энергии. Следует принять как факт, что *в мире атомов не все явления подчиняются законам классической (макро-) физики*, многие из них управляются другими законами, действие которых в макроскопическом мире невозможно наблюдать непосредственно.

В 1913 г. Бор выдвинул гипотезу, в которой постулируются следующие два положения:

1. Электроны атома могут двигаться не по любым произвольным орбитам, а *только по таким, для которых энергия электрона имеет определенные значения*. Радиусы допустимых орбит отличаются друг от друга на конечные значения, соответствующие квантованному обмену энергиями (образуется дискретная серия: 1, 2,, n орбит). *Электроны, вращающиеся на «квантовых орбитах», не испускают излучения*. Соответственно это-

му атомы могут находиться в различных квантовых состояниях, энергии которых отличаются друг от друга на конечную величину.

2. Если электрон атома переходит с n -й орбиты на m -ю орбиту (лежащую ближе к атомному ядру), то есть соответствующую меньшей энергии, то он излучает энергию, равную разности $E_n - E_m$. Частота излучения ν определяется из соотношения

$$h\nu = E_n - E_m, \quad (2.8)$$

где h — постоянная Планка (условие частот Бора).

Это соотношение можно также интерпретировать следующим образом: если атом переходит из исходного

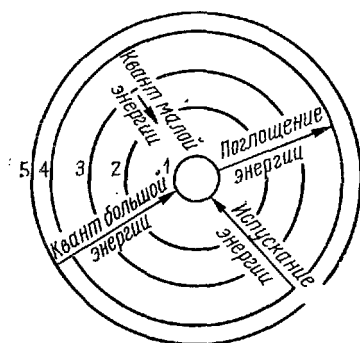


Рис. 7. Испускание и поглощение света атомом водорода.

квантового состояния в квантовое состояние с меньшей энергией, то переход сопровождается излучением фотона с энергией, равной разности энергий этих состояний (рис. 7). Поглощение есть процесс, обратный излучению. Атом принимает энергию поглощенного фотона, в результате его собственный электрон переходит в квантовое состояние с более высокой энергией (на орбиту, более удаленную от ядра). Атом поглощает свет только определенной частоты, энергия фотона $h\nu$ которого точно равна разности энергий двух квантовых состояний.

Условие частот Бора согласуется с результатами исследования линейчатых спектров, согласно которым частота каждой спектральной линии соответствует разности энергий двух энергетических состояний (энергетических уровней).

Модель атома водорода. Согласно модели Бора, атом водорода состоит из одного протона и электрона, вращающегося вокруг него по круговой или эллиптической орбите радиусом r . Скорость электрона v такова, что центробежная сила уравновешивает центростремительную силу притяжения атомного ядра (протона):

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}.$$

Далее, электрон может двигаться только по такой орбите, для которой момент количества движения (импульс вращения или угловой момент) $m_e v r$ равен целому кратному от $\hbar/2\pi$

$$m_e v r = \frac{n\hbar}{2\pi} = n\hbar, \quad (2.9)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ — *главное квантовое число* и $\hbar = h/2\pi$ ¹. Каждому значению n соответствует определенное квантовое состояние атома. В классической электродинамике сумма кинетической и потенциальной энергий электрона, вращающегося вокруг ядра, равна

$$E = -\frac{e^2}{2r}.$$

На основании приведенных уравнений можно вычислить радиус n -й квантовой орбиты, энергию электрона и его скорость:

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{4\pi^2 m_e e^2}, \quad E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 \hbar^2},$$

$$v_n = \frac{2\pi e^2}{n\hbar}. \quad (2.10)$$

Таким образом, радиус квантовой орбиты прямо пропорционален квадрату главного квантового числа и обратно пропорционален энергии.

Если электрон переходит с n -й на m -ю орбиту, то с учетом соотношения $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ волновое число испускаемого света равно

$$\nu^* = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3 c} \left\{ \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right\} = R \left\{ \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right\}. \quad (2.11)$$

Это выражение окажется идентичным эмпирической формуле, полученной для линейчатого спектра водорода (2.2), если величину, стоящую перед скобкой, принять равной постоянной Ридберга:

$$R = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3 c}. \quad (2.12)$$

Поскольку масса и заряд электрона, а также постоянная Планка и скорость распространения света измеримы и другими (не спектро-

¹ Момент количества движения mvr тела массой m , движущегося со скоростью v по орбите радиусом r есть величина векторная. Направление вектора перпендикулярно плоскости вращения. Величину $\hbar = h/2\pi$ называют по-разному: иногда, так же как и h , *постоянной Планка*, иногда же — *постоянной Дирака*.

метрическими) методами, то на основе теории Бора можно вычислить значение R . Результат ($1,097373 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$) хорошо согласуется со значением, полученным спектроскопическим путем ($1,09737443 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$).

Радиус электронной орбиты атома водорода и скорость электрона в основном состоянии, рассчитанные с помощью приведенных выше выражений, составляют: $r_1 = 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и $v_1 = 2,2 \cdot 10^8 \text{ см/с}$.

В невозбужденном свободном атоме электроны находятся на орбитах, относящихся к основному состоянию (для водорода это орбита с $n = 1$). В результате поглощения света, соударений с другими атомами или по другим причинам электроны переходят на орбиты с более высокими квантовыми числами, а затем непосредственно или через ряд промежуточных переходов возвращаются с них на наиболее низкую орбиту (рис. 7). Энергия возбуждения излучается в виде света или передается другим атомам путем соударений.

Замечательно то, что в атоме водорода, несмотря на притяжение положительным зарядом атомного ядра, электрон не может приблизиться к атомному ядру на расстояние, меньшее r_1 . Следовательно, на таком расстоянии сила притяжения уравнивается особой (не электростатической), свойственной атому силой отталкивания, которую электрон не в состоянии преодолеть¹. Этот факт свидетельствует о том, что движение в атоме качественно отличается от движения макроскопических тел.

Теория Бора описывает строение не только атома водорода, но и атомов других элементов, однако количественные расчеты здесь чрезвычайно сложны и практически не осуществимы. Экспериментальные факты, основанные на спектроскопических и других наблюдениях, говорят о том, что у элементов с более высокими порядковыми номерами в основном состоянии электроны не всегда движутся по квантовой орбите с $n = 1$.

Принцип соответствия. Если электрически заряженное тело пересекает с частотой f некоторую точку своей траектории, то, согласно

¹ У атомов некоторых элементов с высоким порядковым номером такой процесс осуществляется, и тогда атомное ядро захватывает ближайший к нему электрон (явление так называемого K -захвата, см. разд. IV, 3).

классической электродинамике, оно излучает электромагнитные волны, основная частота которых $\nu_{kl} = f$. Наряду с этой частотой присутствуют также «гармоники» с частотами μf ($\mu = 2, 3, 4 \dots$). В соответствии с теорией водородного атома Бора¹, то есть согласно уравнениям (2.10) и (2.12), частота обращения электрона на n -й квантовой орбите равна

$$f_n = \frac{v_n}{2\pi r_n} = \frac{4\pi^2 m_e e^4}{n^3 h^3} = \frac{2cR}{n^3},$$

откуда

$$\nu_{kl} = \mu f_n = \mu \frac{2cR}{n^3}.$$

Экспериментальные данные не согласуются с этим результатом, но подтверждают теорию Бора, согласно которой частота света, испускаемого водородом, определяется соотношением

$$\nu = cR \frac{n^2 - m^2}{m^2 n^2} = cR \frac{(n - m)(n + m)}{m^2 n^2}. \quad (2.13)$$

Величины ν_{kl} и ν существенно отличаются друг от друга, так как законы классической электродинамики не выполняются на атомном уровне. Числа m и n очень велики ($m, n \gg 1$), но разность между ними мала ($\Delta n = n - m = 1 \div 2$), поэтому можно считать $n \approx m$. Тогда частота, соответствующая переходу между этими состояниями, оказывается приблизительно равной частоте, вычисленной по законам классической электродинамики

$$\nu = \frac{2cR \Delta n}{n^3} \approx \nu_{kl} \quad (\text{для } \Delta n = 1).$$

При переходах электронов, находящихся в состояниях с большим квантовым числом, между близлежащими квантовыми состояниями частоты излучения, рассчитанные на основе квантовой теории, близки значениям, полученным из классической электродинамики (*принцип соответствия*). Излучение, обусловленное такими переходами, действительно наблюдается в сильно разреженных газах (например, в верхних слоях атмосферы).

Принцип соответствия следует из соотношения (2.13): разность энергий между соседними квантовыми состояниями тем меньше, чем больше n . Если n очень велико, то изменение энергии при квантовых переходах $n \rightarrow n + 1 \rightarrow n + 2$ настолько незначительно, что скачкообразность его теряется и его можно считать практически непрерывным. Это точно отвечает положению классической электродинамики, согласно которому энергия электрона изменяется непрерывно. Следовательно, теория атома водорода, построенная на основе классической электродинамики, является предельным случаем квантового рассмотрения для очень больших квантовых чисел.

¹ Здесь и далее автор переходит от общепринятого термина «модель Бора» к менее удачному термину «теория Бора», подразумевая, очевидно, количественную разработку исходной модели. Как будет видно из разд. II, 5, данная модель имела в истории развития квантовой механики в основном эвристическое значение. — *Прим. ред.*

Таким образом, принцип соответствия показывает, что квантовая теория не отделена от классической резкой границей, скорее она представляет собой дальнейшее развитие классической теории для качественно новых условий. Квантовая теория Бора явилась закономерным этапом в развитии наших знаний об объективной действительности. Эта теория более правильно отражала объективную реальность, чем классическая теория. Создание квантовой механики явилось следующим шагом в этом направлении (см. разд. II, 6 и 7). Но квантовая механика не абсолютная истина: со временем она также станет предельным случаем будущей, еще более совершенной и более общей теории.

Подобное положение неоднократно наблюдалось в различных областях естествознания. *Новая, прогрессивная теория всегда включает старую, исчерпавшую себя теорию в качестве предельного случая.* Это есть следствие того, что развитие науки происходит непрерывно; новая теория подстраивается под предыдущую, и если даже изменяет ее основные принципы, то содержит в себе все то (иногда в измененном виде), что в старой теории относительно верно передавало объективную реальность.

Квантовые числа и магнитные свойства элементов. Согласно теории атома Бора, каждая спектральная линия соответствует разности энергий двух квантовых состояний излучающего электрона. Однако исследование спектров при помощи спектрографов большой разрешающей способности¹ показало, что в действительности спектр содержит много больше линий, чем можно было ожидать при учете только разности квантовых состояний (энергетических уровней) с главным квантовым числом n . Таким образом, согласно эксперименту, энергия электронов не всегда тождественна в одном и том же главном квантовом состоянии, то есть главное квантовое число неоднозначно описывает энергетический уровень, поэтому возникает необходимость включения в теорию дополнительных параметров.

¹ Многие спектральные линии, которые на спектрографах с низкой разрешающей способностью представлялись сплошными, на самом деле оказались совокупностью двух, трех и более близко расположенных линий. Эта совокупность получила название *тонкой структуры* спектральных линий.

Развивая теорию Бора, Зоммерфельд предположил в 1915 г., что электроны движутся не только по круговым, но и по эллиптическим орбитам (атомное ядро находится в одном из фокусов эллипса).

Орбиты, по которым электрон движется в среднем на одинаковом удалении от атомного ядра, отвечают одним и тем же главным квантовым числам. По теории Бора — Зоммерфельда, энергии электронов, движущихся по круговым и эллиптическим орбитам, соответствующим одному главному квантовому числу, лишь только незначительно отличаются друг от друга. Форму орбиты определяет побочное *квантовое число* l . Орбите с данным главным квантовым числом n может соответствовать одно из побочных квантовых чисел $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$; $l=0$ отвечает круговой орбите¹, другие значения l — эллиптическим. Квантовое число l характеризует момент количества движения, который, согласно первоначальной квантовой теории Бора, равен $l \cdot h/2\pi = l\hbar$.

Для объяснения результатов спектроскопических и других исследований необходимо предположить, что электрон независимо от его орбитального движения (движения центра тяжести) обладает собственным угловым моментом, который называется *спиновым моментом* (или, коротко, *спином*). Первоначально наличие у электрона спина считали следствием его вращения вокруг собственной оси². Подобный взгляд на природу спина оказался несостоятельным, так как определенные на основании этой гипотезы характеристики электрона (например, магнитный момент) не соответствовали экспериментальным данным. Спин следует рассматривать как некое фундаментальное свойство электрона, которое при современном уровне наших знаний нельзя объяснить на основе других явлений.

Вращение электрона вокруг атомного ядра создает круговой ток и связанный с ним магнитный момент. Согласно теории Бора — Зоммерфельда, магнитный момент электрона, вращающегося по круговой орбите с главным

¹ Нулевой момент количества движения для круговой орбиты резко противоречит тому, чего можно было бы ожидать из классической механики, в известной мере это связано с несовершенством самой модели Бора (см. разд. II, 5). — *Прим. ред.*

² Английское слово *spin* означает «вращение».

квантовым числом n , равен:

$$\mu = n \frac{\hbar e}{2m_e c} = n\mu_0, \quad (2.14)$$

где

$$\mu_0 = \frac{\hbar e}{2m_e c} = 9,273 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Т}^2$$

— так называемый *магнетон Бора* (магнитный момент, соответствующий угловому моменту $\hbar$). Определенный магнитный момент соответствует также и спину электрона.

5. Значение и ограниченность атомной теории Бора

Уже в прошлом столетии было известно, что химические элементы в газообразном состоянии, будучи нагретыми, излучают определенные спектральные линии, которые точно характеризуют данное вещество. На этом явлении основывался спектральный анализ, но его причины не были известны. Теория Бора дала возможность на основе экспериментальных данных (частот спектральных линий) установить разрешенные состояния электронов в атоме, то есть их энергии, и таким образом количественно описать структуру атома. Объяснение спектров с помощью квантовой теории открыло дорогу к созданию современной атомной физики.

Первоначально теория Бора имела успех, так как она позволила с использованием только универсальных констант с достаточной точностью рассчитать частоту линий оптического спектра атома водорода. Однако дальнейшее распространение теории на многоэлектронные атомы и молекулы столкнулось с непреодолимыми трудностями. Чем подробнее и точнее пытались теоретики описать движение электронов в атоме, определить их орбиты, тем больше было расхождение теоретических результатов с экспериментальными.

Даже при исследовании структуры атома водорода, проведенном более совершенными экспериментальными методами, обнаружилось некоторое несоответствие теории Бора. Например, согласно последней, атом водорода в основном состоянии вследствие орбитального движения электрона и наличия у него спина должен обладать

суммарным магнитным моментом $2\mu_0$. Вопреки этому, Штерн и Герлах (1921), исследуя отклонение пучка атомов водорода в неоднородном магнитном поле, установили, что магнитный момент атома водорода с хорошей точностью равен μ_0 , то есть половине того значения, которое предсказывала теория Бора. Учитывая результаты и других опытов, необходимо было предположить, что у водородного атома имеется магнитный момент, связанный только со спином электрона, его орбитальное движение не создает магнитного момента. Это противоречие, по-видимому, было связано также и с тем, что в теории Бора модель атома водорода предполагается плоской, тогда как эксперимент свидетельствовал о шаровой симметрии основного состояния.

Теория Бора оказалась неспособной, даже в самых простых случаях, объяснить возникновение химических связей и образование ковалентных молекул. Согласно этой теории, для образования из двух водородных атомов иона H_2^+ необходима затрата энергии, в действительности же в этом случае освобождается энергия 64 ккал/моль.

Теория Бора в основном правильно описывает некоторые свойства многоэлектронных атомов, дает хорошую основу для понимания периодической системы элементов — уже это следует считать ее огромным достоинством. Однако при более тонком анализе структуры атомов теория не согласуется с экспериментальными данными, то есть она недостаточно точно отражает реальную действительность. Расхождения связаны главным образом с волновыми свойствами электрона. Длина волны движущегося в атоме электрона равна примерно 10^{-8} см, то есть она того же порядка, что и размер атома. Движение частицы, принадлежащей какой-либо системе, можно с достаточной степенью точности описывать как механическое движение материальной точки по определенной орбите (траектории) только в том случае, если длина волны частицы пренебрежимо мала по сравнению с размерами системы¹. Другими словами, следует

¹ Поэтому, анализируя движение свободного электрона, например, в газоразрядной трубке, последний можно рассматривать как точечный заряд, так как размер трубки на много порядков превосходит длину волны электрона.

учитывать, что электрон не точка и не твердый шарик, а обладает внутренней структурой, которая может изменяться в зависимости от его состояния¹. Однако детали внутренней структуры электрона еще неизвестны.

Следовательно, точно описать структуру атома на основании представления об орбитах точечных электронов принципиально невозможно, поскольку таких орбит в действительности не существует. Вследствие своей волновой природы электроны и их заряды как бы размазаны по атому, однако неравномерно, а таким образом, что в некоторых точках усредненная по времени электронная плотность заряда больше, а в других меньше.

Одна из главных задач *квантовой механики* — описание распределения плотности электронного заряда. Последняя в определенных точках имеет максимум; кривая, связывающая точки максимальной плотности, формально называется *орбитой электрона*. Траектории, вычисленные в теории Бора для одноэлектронного водородного атома, совпали с кривыми максимальной средней плотности заряда. Поэтому теория в основном согласовалась с экспериментальными данными².

Теория Бора представляет собой как бы пограничную полосу первого этапа развития современной физики. Это последнее усилие описать структуру атома на основе классической физики, дополняя ее лишь небольшим числом новых предположений. Введенные Бором постулаты ясно показали (это стало бесспорным в начале нашего столетия), что классическая физика не в состоянии объяснить даже самые простые опыты, связанные со структурой атомного ядра. Постулаты, чужеродные классической физике, нарушили ее цельность, но позволили объяснить лишь небольшой круг экспериментальных данных.

¹ Автор допускает здесь неточную формулировку, смешивая наличие внутренней структуры электрона с неприменимостью классического образа материальной точки. В современной квантовой электродинамике электрон по-прежнему рассматривается как точечная частица, но уже в классическом смысле. — *Прим. ред.*

² Подобная ситуация имеет место в некоторых атомах (например, атомах щелочных металлов), где электрон, вызывающий излучение, удален много дальше, чем все остальные электроны (это так называемые водородоподобные атомы).

Итак, *формы движения в атомной физике*, обуславливающие структуру атома, качественно отличаются от *форм движения в макрофизике*. Другие здесь и законы движения. Однако в граничных случаях возможны движения двоякого рода. Законы движения в атомной физике нельзя свести к законам классической механики и электродинамики. Атомную теорию нужно строить на принципиально новой основе. По такому пути идет квантовая механика, описывая атомы и характер взаимодействия их составных частей, объясняя явления и освещая их сущность с помощью адекватных понятий. Естественно, эти понятия не обладают наглядностью — ведь наглядность в обычном смысле слова связана только с макрофизическими процессами, которые мы можем непосредственно воспринимать с помощью наших органов чувств. О внутриатомных же процессах или о взаимодействии между атомами мы получаем информацию лишь посредством приборов. Явления, непосредственно воспринимаемые нами, всегда представляют собой некоторый средний результат различного рода процессов, происходящих в очень большом числе атомов. Понятия атомной физики только приблизительно отражают внутриатомные отношения, подобно тому как наглядные понятия макрофизики лишь *относительно* отражают взаимодействия макроскопических тел.

Теория Бора не просто является итогом первых попыток описать атомную структуру и взаимосвязь явлений на основе классической физики, в некотором роде она служит отправной точкой новой теории, адекватно описывающей атомные процессы с помощью квантовой механики. Постулаты Бора, первоначально предназначенные для того, чтобы «надстроить» классическую механику и электродинамику, стали основой для разработки квантовой механики. Тот факт, что атомы (вернее, электроны внутри атомов) имеют различные, но определенные стационарные энергетические состояния («квантовые состояния»), находясь в которых они не излучают энергию, следует принимать как аксиому, всесторонне проверенную опытом. Только переход электрона из одного состояния в другое вызывает излучение соответствующей частоты.

6. Элементы квантовой механической теории строения атома

Описание и объяснение структуры атомов и молекул следует строить, исходя из законов движения частиц внутри атомов и молекул, которые движутся там в силовых полях других частиц. Так как химические и многие физические свойства атомов определяются структурой электронной оболочки, наибольшее значение имеют законы движения электронов внутри атомов. Они позволяют установить закономерность очень важного процесса испускания электронов из атома. На современном этапе наиболее правильное и точное описание движения внутри атома дает квантовая механика. Для полного понимания последовательной системы квантовой механики требуется значительная подготовка в области математики и теоретической физики, что, безусловно, не входит в задачи данной книги. Здесь мы лишь в очень упрощенной форме приведем те следствия квантовой механики, без которых невозможно рассмотрение самых основных черт теории структуры вещества.

Волновая функция. Одной из главных характерных особенностей движения в атомной физике является то обстоятельство, что длина волны движущегося внутри атома электрона по порядку величины (10^{-8} см) равна размеру атома. Следовательно, относительно атома электрон нельзя приближенно рассматривать как точку, движущуюся по определенной механической траектории (орбите). Его следует считать как бы волной, распределенной (размазанной) по всему атому¹. Электрон в атоме представляет собой не движущийся точечный заряд, а заряд, распределенный по объему, средняя по времени плотность (заряд, отнесенный к единице объема) которого меняется от точки к точке. Поэтому квантовая механика имеет дело не с траекториями (которые описы-

¹ Волновой характер атомного ядра не проявляется в такой степени: длина волны, соответствующая самому малому атомному ядру, состоящему из одного протона и имеющему массу, в 2000 раз большую массы электрона, составляет порядка 10^{-11} см, то есть она на 3—4 порядка меньше размера атомов и молекул. Поэтому атомное ядро можно рассматривать как механически локализованный объект.

ваются пространственными координатами), а с объемным распределением средней плотности заряда. Для ее описания в квантовой механике вводится функция, которая обозначается греческой буквой ψ («пси») и называется *волновой функцией*. В точке с координатами x, y, z плотность заряда пропорциональна $\psi_{x,y,z}^2$ ¹. Роль классических механических траекторий электронов в квантовой механике играет пространственное распределение плотности заряда (или пропорциональная ему функция ψ^2).

Смысл функции ψ^2 можно также объяснить, исходя из понятия точечного электрона. Условно полагая электрон точечным, мы не вступим в противоречие с экспериментом только в том случае, если будем считать, что электрон в атоме движется не по какой-нибудь определенной плоской круговой или эллиптической орбите, а по замысловатой пространственной траектории, проходящей на различных расстояниях от атомного ядра. Если бы мы могли понаблюдать за поведением электрона в атоме достаточно длительное время, то увидели бы его движущимся в различных направлениях и на разных расстояниях от ядра. В одних точках он появляется чаще, в других — реже. Иными словами, вероятность обнаружить электрон в некоторый момент времени в данной точке пространства зависит от ее расстояния до атомного ядра. Функция, описывающая эту вероятность, в одних точках имеет максимум, в других — минимум. В точках поверхности, связывающей вероятностные максимумы, пребывание электрона наиболее вероятно (то есть там он наблюдается значительно чаще), и средняя по времени плотность электрического заряда в этих точках принимает максимальное значение². Следовательно, функцию $\psi_{x,y,z}^2$ можно трактовать как вероятность пребывания электрона в данной точке x, y, z , а $\psi_{x,y,z}^2 \cdot dv$ — как вероятность пребывания электрона в объеме dv

¹ Строго говоря, функция ψ есть комплексная величина, она изображается вектором в плоскости комплексных чисел, а квадрат длины этого вектора дает вероятность обнаружения частицы в заданной точке (x, y, z) , как и объясняется далее. — *Прим. ред.*

² К аналогичному результату мы бы пришли, если бы наблюдали положение в одной точке тождественных электронов многих атомов.

в окрестности точки x, y, z . Сечение поверхности, связывающей максимумы вероятности, или плотности заряда, с некоторой плоскостью, в квантовой механике принято называть *орбитой электрона*. Однако следует подчеркнуть, что здесь орбита уже не является траекторией в классическом смысле, так как электрон, хотя и достаточно редко, может оказаться и в других точках, отличных от точек «орбиты».

Эксперименты свидетельствуют о том, что усредненная по времени энергия электронов в каждом квантовом состоянии сохраняется с хорошим приближением, хотя сам электрон в процессе движения проходит на самых различных расстояниях от атомного ядра.

По-видимому, при рассмотрении *внутриатомной структуры* функцию ψ^2 следует интерпретировать как значение плотности заряда «размазанного» электрона. Напротив, *вне атома* более точным представляется се вероятностное толкование. Эта двойственность связана с тем, что у электрона, которому присущи и корпускулярные, и волновые свойства, внутри атома доминируют волновые черты, а вне атома, если электрон не пребывает в «закрытом» объеме, сравнимом с длиной волны, — корпускулярные. В интерференционной картине, создаваемой электронными пучками, максимумы можно рассматривать как точки наибольшей вероятности попадания электронов, минимумы — как точки наименьшей вероятности попадания электронов. Однако запомним, что поведение интерферирующих лучей (например, лучей, выходящих из двух щелей) даже в опытах со слабо интерферирующими пучками, можно объяснить только на основе волнового характера электрона.

Уравнение Шредингера. Подобно тому как в классической физике в результате обобщения разностороннего опыта были получены фундаментальные законы Ньютона, описывающие движение макротел, на основе квантовомеханических экспериментов и обобщения результатов наблюдений сформулированы основные законы движения электронов и других микрочастиц. Шредингер предложил (1926) фундаментальное уравнение движения микрочастиц с массой m , связывающее потенциальную энергию $E_{\text{п}}$ и суммарную (потенциальная плюс кинетическая) энергию E с определенной выше волновой функцией ψ (при этом предполагается, что состояние частицы

стационарно, то есть не меняется во времени):

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + E_{\text{п}} \psi = E \psi. \quad (2.15)$$

Решение уравнения Шредингера в квантовой механике означает определение значений ψ и E , которые удовлетворяют этому уравнению; при этом функция ψ должна удовлетворять всем требованиям, вытекающим из ее определения: непрерывности, конечности, однозначности и обращению в нуль в точках, где электрон находится не может (точнее, где вероятность его пребывания пренебрежимо мала). Полученные при решении величины E ,

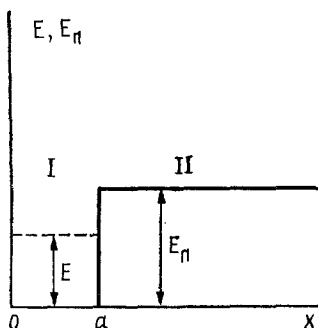


Рис. 8. Энергия частицы, движущейся в одном измерении.

так называемые *собственные значения*, представляют собой возможные значения энергии частицы. Следует иметь в виду, что характер решения уравнения Шредингера существенно отличается от решения уравнений движения в классической механике, так как данное уравнение не определяет местонахождения микрочастицы точно, а устанавливает только вероятность ее попадания в некоторую точку. Однако энергия стационарного состояния в квантовой механике определяется однозначно.

Общее решение уравнения Шредингера сталкивается с большими математическими трудностями, изложение которых выходит за рамки настоящей книги. В дальнейшем мы только упрощенно рассмотрим несколько вытекающих из него существенных выводов.

Одномерное движение частицы в потенциальной яме. Наиболее простой для анализа случай одномерного движения микрочастицы (рис. 8), когда ее потенциальная

энергия меняется следующим образом: при $x = 0$ $E_{\text{п}}$ бесконечна, в интервале $0 < x < a$ она равна нулю, затем скачком увеличивается до значения $E_{\text{п}}$ и при всех значениях $x > a$ остается равной $E_{\text{п}}$ ¹. Как принято говорить, микрочастица находится в прямоугольной потенциальной яме с высокой потенциальной стенкой с одной стороны и потенциальной ступенькой — с другой. Если условия таковы, что движение частицы подчиняется законам классической механики, то энергия частицы E (кинетическая + потенциальная) имеет определенную величину. При $E < E_{\text{п}}$ частица не способна выйти из потенциальной ямы, но внутри нее может находиться с равной вероятностью в любом месте, при $E > E_{\text{п}}$ частица может выйти из потенциальной ямы и после этого двигаться в любом направлении. Если же речь идет о микрочастицах (например, электронах), находящихся в силовом поле атомов, то они ведут себя по-другому, и их движение описывается уравнением Шредингера. Вероятность найти микрочастицу в окрестности dx точки с координатой x при одномерном движении равна $\psi^2 dx$; уравнение Шредингера (2.15) принимает следующий вид:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + E_{\text{п}}(x) \psi = E\psi, \quad (2.16)$$

где $E_{\text{п}}(x)$ — потенциальная энергия в точке x . В области I ($0 < x < a$), то есть в потенциальной яме, $E_{\text{п}} = 0$, следовательно, уравнение Шредингера будет иметь вид

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi_{\text{I}}}{\partial x^2} = E\psi_{\text{I}},$$

а в области II, на потенциальном плато имеем

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi_{\text{II}}}{\partial x^2} + E_{\text{п}}\psi_{\text{II}} = E\psi_{\text{II}}.$$

¹ Формальное допущение, что при $0 < x < a$ «потенциальная энергия равна нулю», на самом деле означает только постоянство энергии в этой области. Точка отсчета потенциальной энергии выбирается произвольно. Например, потенциальная энергия шара, лежащего на горизонтальном полу второго этажа, равна нулю, если за нуль принять уровень пола; если же отсчет вести от уровня первого этажа, то она будет отличаться от нуля, но повсюду на данном уровне иметь постоянное значение.

Задача состоит в том, чтобы найти значения E , удовлетворяющие этому уравнению. При решении, кроме прочих условий, следует учитывать волновой характер микрочастиц. В результате довольно сложных расчетов (здесь они не приводятся) установлено, что согласия между теорией и экспериментом можно достичь, если положить

$$\psi_1 = A \sin \frac{n\pi x}{a}, \quad (2.17)$$

где A — постоянная величина, $n = 1, 2, 3 \dots$ — *квантовый номер* состояния¹. Кинетическая энергия микрочастицы, лежащей в потенциальной яме, если принять за нуль энергии самый нижний энергетический уровень («дно ямы»), равна

$$E_1 = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}. \quad (2.18)$$

Так как внутри потенциальной ямы частица не обладает потенциальной энергией, полная энергия равна кинетической. Таким образом, основные принципы квантовой механики без всяких дополнительных предположений приводят к тому, что ψ является синусоидальной функцией, соответствующей волне, которая образуется при возбуждении закрепленной с двух концов струны (рис. 9, а). Соответственно функция ψ^2 , определяющая вероятность пребывания частицы в данной точке при различных значениях n , имеет один или больше максимумов и минимумов (рис. 9, б). Как видим, вероятность попадания микрочастицы в различные точки потенциальной ямы различна. В точках минимума ψ^2 принимает нулевое значение. Вероятность пребывания там частицы равна нулю (другими словами, в эти точки частица никогда не попадает). Средняя плотность заряда в них равна нулю. В точках же максимума ψ^2 плотность заряда наибольшая. В остальных точках, изображенных на рис. 9, вероятность пребывания частицы меньше. Интересно заметить, что уравнение Шредингера само по себе не накладывает ограничений на собственные значения — они возникают уже в процессе решения. Вероят-

¹ Состояние с $n = 0$ невозможно, так как $\psi^2 = 0$ (ψ^2 — вероятность пребывания частицы в данной точке) означало бы полное отсутствие частицы в потенциальной яме.

ность пребывания в соответствующем квантовом состоянии n , согласно уравнению (2.17), непрерывно зависит от x . В противоположность этому энергия частицы, находящейся в квантовом состоянии n , согласно уравнению (2.18), не зависит от координаты частицы в данный

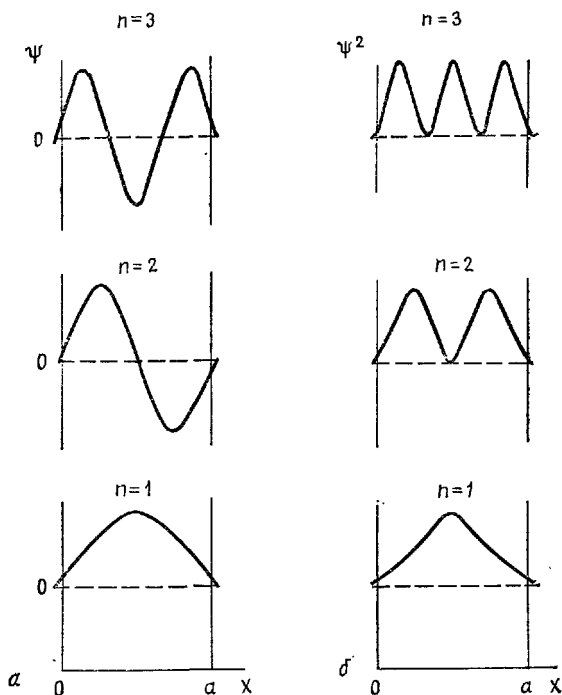


Рис. 9. Одномерная ψ -функция частицы.

момент времени. Энергии состояний с различными квантовыми номерами n строго отличны друг от друга и образуют дискретный ряд чисел. В квантовой механике энергии квантовых состояний имеют строго определенные значения, что согласуется с результатами тончайших экспериментов по спектральному анализу одноатомных газов. Наименьшее значение энергии принимает в квантовом состоянии с $n = 1$ (эта энергия называется нулевой энергией, так как это состояние характерно для абсолютного нуля температур); в состояниях с $n =$

$\Rightarrow 2, 3 \dots$ энергия увеличивается пропорционально n^2 (рис. 10). В более узкой потенциальной яме (при меньшем a), согласно уравнению (2.18), разность между энергиями квантовых состояний возрастает.

Необходимо запомнить: в квантовой механике принимается, что вероятность ψ^2 на стенках потенциальной ямы не равна точно нулю и описывающая ее кривая слегка заходит за потенциальные стенки (это согласуется и с экспериментом). Другими словами, микрочастица

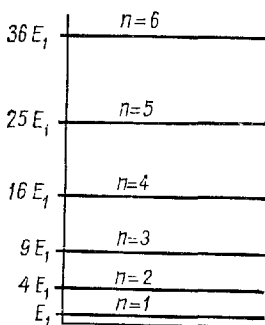


Рис. 10. Энергия квантовых состояний.

с небольшой вероятностью оказывается и в таких точках, где $E < E_{\text{п}}$. Это происходит тем реже, чем больше масса частицы, а в случае макроскопических тел, как и следует из классической механики, исключается совершенно.

Коэффициент A в соотношении (2.17) можно вычислить, полагая, что микрочастица абсолютно точно (со 100%-ной вероятностью) находится в области $0 \leq x \leq \leq a$, то есть

$$\int_0^a \psi^2 dx = 1.$$

Коэффициент A подбирается таким образом, чтобы удовлетворялось это условие. Математическая процедура определения этого коэффициента называется *нормировкой*, постоянная A — *нормировочным коэффициентом*. Существенно другой вид имеет функция ψ в области $x > a$ (область II на рис. 8), если $E < E_{\text{п}}$. В этой об-

ласти, согласно квантовой механике (что соответствует и опыту),

$$\psi_{II} = Ce^{-k_{II}x},$$

где C — константа и $k_{II} = \sqrt{(8\pi^2m/h^2)(E_{II} - E)}$. В этой области вероятность монотонно изменяется с изменением x и вероятностные максимумы отсутствуют.

Из сказанного выше вытекает важный принцип квантовой механики: *энергия стиснутых барьерами (лежащих в потенциальной яме) микрочастиц квантуется (то есть принимает ряд дискретных значений, отличающихся друг от друга на конечную величину); если же микрочастица может двигаться беспрепятственно и уходить*

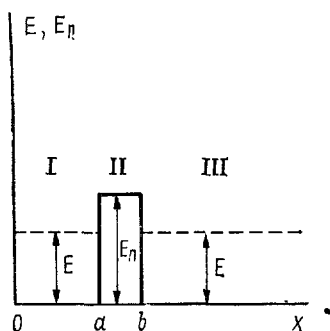


Рис. 11. Потенциальный барьер и туннельный эффект.

в бесконечность, энергия не квантуется. Например, энергия электронов в атоме квантуется, а энергия беспрепятственно перемещающихся электронов катодного излучения — нет.

Туннельный эффект. То обстоятельство, что микрочастицы с небольшой вероятностью могут проникнуть и через потенциальные стенки, имеет большое значение при анализе поведения микрочастиц, находящихся за так называемым *потенциальным барьером* (рис. 11). Пусть потенциальный барьер достаточно узок. Тогда микрочастица, даже если ее энергия E меньше, чем высота барьера E_{II} , не перепрыгивая через него, может проникнуть сквозь стенку (как бы пробуравить в ней туннель) и выйти в область III. Это явление носит название *туннельного эффекта*, вероятность которого тем

больше, чем уже барьер (чем меньше величина $b - a$ на рис. 11) и чем меньше масса частицы. Например, благодаря туннельному эффекту α -частицы вылетают из атомных ядер радиоактивных элементов.

Так как вероятность пребывания движущейся в одном измерении микрочастицы на стенке ямы (точка a), ограниченной прямоугольным потенциальным барьером, равна

$$\psi_{II}^2(a) = C^2 e^{-2k_{II}a},$$

а на противоположной стороне барьера

$$\psi_{II}^2(b) = C^2 e^{-2k_{II}b},$$

то отношение удельных плотностей заряда микрочастицы на разных сторонах потенциального барьера равно

$$\frac{\psi_{II}^2(b)}{\psi_{II}^2(a)} = D = e^{-2k_{II}(b-a)} = e^{-2\sqrt{\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_{II}-E)}(b-a)}.$$

D — *проницаемость* прямоугольного потенциального барьера, ее величина тем меньше, чем больше масса частицы, высота и ширина барьера и чем меньше энергия частицы. В случае непрямоугольного потенциального барьера выражение для проницаемости имеет более сложный вид, однако качественно она зависит от указанных величин подобным же образом.

Соотношение неопределенностей Гейзенберга. Согласно классической механике, движение материальной точки однозначно описывается значениями координаты и скорости (или импульса). В частности, состояние (траектория) точечного тела с массой m , движущегося в одном измерении, в принципе точно характеризуется координатой x и скоростью v (или импульсом $p = mv$). Неточности практически обусловлены только ошибками измерения. В случае микрочастиц, когда необходимо принимать во внимание их волновой характер, картина другая. Вследствие волнового характера частицы она не локализована, а размазана в пространстве, и ее движение нельзя описать траекторией точки в классическом смысле. Если же все-таки мы попытаемся описать движение микрочастицы через ее координату и скорость, то такое описание принципиально невозможно осуществить с неограниченной точностью. На основе квантовой меха-

нических вычислений Гейзенберг показал (1927), что координату x и импульс p (или скорость v) тела массой m можно установить только с некоторой точностью $x \pm \Delta x$ и $p \pm \Delta p$ (или $v \pm \Delta v$), причем

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h$$

или

$$\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{m}. \quad (2.19)$$

Это соотношение неопределенностей Гейзенберга. Здесь Δx , Δp и Δv означают не ошибки измерения, а принципиально неустранимые неопределенности, отклонения величин x , p и v от их средних значений.

При движении частицы в трехмерном пространстве каждая из ее координат x , y , z связана с составляющей импульса (или скорости) в соответствующем направлении таким же соотношением.

Чем точнее мы устанавливаем координату частицы (то есть чем меньше Δx), тем с меньшей точностью мы можем измерить ее скорость (тем больше Δv или Δp), и наоборот. Соотношение неопределенностей означает также, что, чем меньше отрезок Δx (Δy или Δz), которым ограничено движение частицы, тем более неопределенна ее скорость и, наоборот, чем меньше Δv , тем по большей области «размазана» частица.

Соотношение неопределенностей отражает, например, следующий факт: чем меньшим пространством ограничивается из-за взаимодействия движение элементарной частицы (чем уже энергетическая яма), тем с меньшей точностью можно описать движение частицы определенным значением скорости, то есть тем более она неопределенна вследствие волновой природы частицы.

Из-за малой величины постоянной Планка ($h = 6,6 \cdot 10^{-27}$ эрг·с) неопределенность, обусловленная соотношением Гейзенберга, превышает ошибку измерений только в случае тел с малой массой. Если, например, координата частицы массой 1 г отсчитывается с точностью 10^{-4} см ($\Delta x = 10^{-4}$), то неопределенность в скорости

$$\Delta v = \frac{6,6 \cdot 10^{-27}}{10^{-4}} = 6,6 \cdot 10^{-23} \text{ см/с}$$

исчезающе мала.

При таких обстоятельствах вполне справедливы законы движения Ньютона. Аналогичная ситуация наблюдается при исследовании траекторий α -частиц (ионов гелия), испускаемых радиоактивными веществами, в камере Вильсона (см. разд. III, 5). В этих опытах координата может быть определена с точностью 10^{-2} см. Тогда неопределенность в скорости α -частиц с начальной энергией 2 МэВ и массой $6,6 \cdot 10^{-24}$ г

$$\Delta v = \frac{6,6 \cdot 10^{-27}}{6,6 \cdot 10^{-24} \cdot 10^{-2}} = 10^{-1} \text{ см/с.}$$

Эта величина составляет $10^{-8}\%$ от величины начальной скорости (10^9 см/с) и пренебрежимо мала по сравнению с ошибкой эксперимента, равной примерно $10^{-2}\%$. В подобных случаях практически излишне принимать во внимание волновой характер движущегося объекта.

Если электрон находится внутри атома, соотношения существенно меняются. Атом имеет размеры порядка 10^{-8} см, поэтому для электрона в атоме (масса электрона $9 \cdot 10^{-28}$ г) $\Delta x = 10^{-8}$ см и

$$\Delta v = \frac{6,6 \cdot 10^{-27}}{9 \cdot 10^{-28} \cdot 10^{-8}} = 7 \cdot 10^8 \text{ см/с.}$$

Скорость электрона в основном состоянии атома водорода, рассчитанная на основе теории Бора, составляет $2 \cdot 10^8$ см/с. Следовательно, Δv превышает величину самой скорости. Для описания электронов атома законы классической механики непригодны, здесь необходимо учитывать волновую природу электрона.

Соотношения неопределенностей связаны также энергия и среднее время жизни состояния

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h. \quad (2.20)$$

Таким образом, в состояниях с малой продолжительностью жизни велика неопределенность в энергии. С точки зрения квантовой физики строго определенная энергия возможна только в материальных системах с большим по сравнению с величиной h средним временем жизни. Соотношение (2.20) имеет чрезвычайно важное значение главным образом в физике атомного ядра и элементарных частиц.

Неопределенность энергии данного состояния означает ту или иную степень размытости соответствующего ему энергетического уровня. Если ширина энергетической полосы какого-то состояния элементарной частицы составляет 100 МэВ ($\approx 1,6 \cdot 10^{-4}$ эрг), то среднее время жизни (так называемый элементарный резонанс) частицы

$$\Delta t = \frac{h}{\Delta E} = \frac{6,6 \cdot 10^{-27}}{1,6 \cdot 10^{-4}} = 4 \cdot 10^{-23} \text{ с}$$

очень невелико (см. разд. III, 7).

Соотношение неопределенностей выражает не отсутствие причинных связей в природе, а является следствием неадекватности описания реальных свойств частиц, обусловленной несовершенством наших знаний. Микрочастицы — это не точки, их вещество (заряд) распределено в некоторой, хотя и малой, но все же конечной области. Координата x центральной точки этой области и ее скорость v лишь приблизительно описывают состояние и движение частицы. Соотношение Гейзенберга определяет принципиально возможные границы приближения при таком способе описания. История науки даст нам надежду, что со временем может появиться теория, которая позволит более точно и детально описать объективную реальность. Так, изучение структуры электрона — а предпринимаемые в этой области усилия весьма значительны, — по-видимому, даст возможность описывать его не как точечный заряд, который с различной вероятностью попадет в разные точки, а гораздо ближе к действительности¹.

Движение частицы в трехмерной прямоугольной потенциальной яме. В атомах микрочастицы движутся не в одном, а в трех измерениях, то есть в пространстве. Наиболее проста квантовомеханическая модель пространственного движения микрочастицы, находящейся в потенциальном ящике (кубе с ребром a), внутри которого потенциальная энергия постоянна, а на стенках скачком возрастает. Для приближенного описания поведения такой частицы ее характеристики раскладывают

¹ С этим утверждением трудно согласиться, если учесть, что известные сейчас данные о структуре, скажем, протона отнюдь не снимают соотношения неопределенностей. — *Прим. ред.*

на составляющие по осям координат x, y, z . Для каждой из составляющих справедливы приведенные выше уравнения для одномерной прямоугольной потенциальной ямы. Общая энергия частицы равна $E = E_x + E_y + E_z$, а потенциальная $E_{\text{п}} = E_{\text{п}x} + E_{\text{п}y} + E_{\text{п}z}$. Далее предполагается, что волновая функция ψ также раскладывается на три составляющие (ψ_x, ψ_y, ψ_z) и $\psi = \psi_x \psi_y \psi_z$.

В этом случае уравнение Шредингера, описывающее поведение частицы в трехмерном пространстве, распадается на три части:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + E_{\text{п}x} \psi_x &= E_x \psi_x, \\ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{\partial^2 \psi_y}{\partial y^2} + E_{\text{п}y} \psi_y &= E_y \psi_y, \\ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{\partial^2 \psi_z}{\partial z^2} + E_{\text{п}z} \psi_z &= E_z \psi_z. \end{aligned} \quad (2.21)$$

По аналогии с уравнением (2.17) решением уравнений (2.21) могут служить следующие функции:

$$\begin{aligned} \psi_x &= A_x \sin \frac{n_x \pi x}{a}, \\ \psi_y &= A_y \sin \frac{n_y \pi y}{a}, \\ \psi_z &= A_z \sin \frac{n_z \pi z}{a}, \end{aligned} \quad (2.22)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$, A_x, A_y и A_z — константы. Энергия частицы находится из соотношения

$$\begin{aligned} E = E_x + E_y + E_z &= \frac{n_x^2 \hbar^2}{8ma^2} + \frac{n_y^2 \hbar^2}{8ma^2} + \\ &+ \frac{n_z^2 \hbar^2}{8ma^2} = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{\hbar^2}{8ma^2}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Таким образом, в этом случае для характеристики квантового состояния требуются три квантовых числа: n_x, n_y, n_z . Ближайшие члены в ряду квантовых чисел отличаются друг от друга на единицу (в некоторых конкретных случаях на ряд накладываются дополнительные ограничения).

Если материальная частица движется в пространстве только поступательно, ее состояние однозначно описывается тремя параметрами, то есть частица имеет три *степени свободы*¹. Для описания подобной микрочастицы в квантовой механике необходимы три квантовых числа. Если частица при этом совершает и вращательное движение, для характеристики ее состояния требуется еще одно квантовое число; если, кроме того, частица колеблется относительно некоего центра тяжести, количество квантовых чисел увеличивается еще на единицу. Согласно законам квантовой механики, состояния микрочастицы и их изменения *однозначно описываются набором квантовых чисел*², количество которых равно числу степеней свободы частицы.

7. Квантовомеханическое описание структуры атома водорода

Атом водорода состоит из протона и вращающегося вокруг него электрона. Говоря о структуре этого атома, мы фактически имеем в виду возможные состояния его электрона³. Теория атома изучает факторы и связи, влияющие на эти состояния. Электрон водородного (и любого другого) атома находится в потенциальной яме, рассмотренной нами в предыдущей главе: он не может ни упасть на ядро, ни удалиться от него на большое расстояние. Конечно, при соответствующей затрате энергии электрон можно удалить из атома, но тогда атом перестает существовать — он превращается в свободно движущиеся протон и электрон, то есть качественно преобразуется. Электроны атомов движутся в центрально-симметричном поле атомного ядра. Здесь действует закон Кулона, поэтому энергетические соотношения отличаются от соотношений, полученных для частицы в прямоугольной потенциальной яме. Следовательно, изменяются и квантовые условия.

¹ Под степенями свободы понимается в данном случае число независимых составляющих, на которые можно разложить движение частицы.

² Естественно, однозначность здесь понимается в рамках соотношения неопределенностей Гейзенберга.

³ Внутренняя структура протона и электрона обычно не рассматривается в атомной физике, она относится к компетенции ядерной физики — физики элементарных частиц.

Как мы уже знаем, для описания атомной структуры в квантовой механике используется волновая функция ψ , а плотность электрического заряда, обусловленного наличием в атоме электрона, в данной точке пропорциональна ψ^2 . Изменение ψ^2 в пространстве характеризует пространственное распределение плотности электрического заряда вокруг ядра. (Если рассматривать электрон как точечный объект, то ψ^2 определяет вероятность попадания электрона в точку с координатами r, θ, φ .)

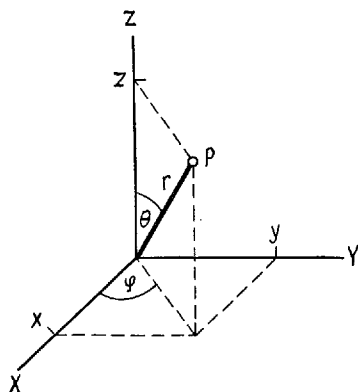


Рис. 12. Связь между прямоугольными и полярными координатами.

Следовательно, основной задачей теории атомной структуры является установление вида зависимости ψ от координат.

Описание движения электрона в полярных координатах и квантовые числа. Движение электрона в атоме обычно рассматривается не в прямоугольных, а в полярных координатах (рис. 12). Положение точки P в полярных координатах задается радиус-вектором (расстояние от центра до точки P) и углами θ и φ , определяемыми в двух перпендикулярных плоскостях¹. При этом функция ψ соответствующим образом зависит от полярных координат $\psi(r, \theta, \varphi)$ и распадается на три составляющие

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

¹ Угол θ соответствует широте, угол φ — долготе точки (по аналогии с географической широтой и долготой).

Трем степеням свободы (r, θ, φ) соответствуют три квантовых числа, которые по традиции, как и в теории Бора — Зоммерфельда, обозначаются буквами n, l и m и принимают следующие значения:

главное квантовое число $n = 1, 2, 3, \dots$,
 побочное квантовое число $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$,
 магнитное квантовое число $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$.

Три составляющие волновой функции зависят от этих квантовых чисел таким образом:

$$\begin{aligned} R(r) &= f_1(n, l), \\ \Theta(\theta) &= f_2(l, m), \\ \Phi(\varphi) &= f_3(m). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Эти же квантовые числа определяют движение электрона и в других атомах.

Как мы уже говорили, электрон, кроме углового момента, связанного с его движением вокруг ядра, обладает собственным моментом — спином (см. разд. II, 4). Как показали эксперименты, спин электрона может принимать значения $-\frac{1}{2}\hbar$ или $+\frac{1}{2}\hbar$, которые соответствуют двум противоположным направлениям вектора спинного момента ($\uparrow\downarrow$). Наличие у электрона спина обуславливает еще одну степень свободы. Ей отвечает четвертое, *спиновое квантовое*, число s , которое принимает только два значения: $s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$. (По старым представлениям это соответствует двум разным направлениям вращения электрона.) Спин электрона не является следствием взаимодействия с атомным ядром: спином обладает и свободный электрон. По аналогии со спектроскопией побочное квантовое число обозначается следующими буквами:

$$\begin{aligned} l &= 0, 1, 2, 3, 4, 5 \\ s \ p \ d \ f \ g \ h \end{aligned}$$

Квантовые состояния электрона часто характеризуются главным и побочным квантовыми числами (эти числа определяют расстояние r электрона от атомного ядра) следующим образом. Впереди ставится цифра, определяющая главное квантовое число, за ней следует буква — побочное квантовое число (в случае многоэлект-

ронных атомов верхний индекс означает число находящихся в данном состоянии электронов). Например, $2s$ обозначает электрон с $n = 2$, $l = 0$, $3p^2$ — два электрона с $n = 3$, $l = 1$.

Энергия электрона в атоме водорода. Энергия электрона в атоме водорода, рассчитанная на основе уравнения Шредингера, равна

$$E = -\frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{n^2 \hbar^2} = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 \hbar^2}. \quad (2.25)$$

(Если протон и электрон бесконечно удалены друг от друга, энергию полагают равной нулю.) Таким образом, энергия зависит только от главного квантового числа и равна энергии, вычисленной ранее на основе теории Бора (см. 2.10). Как видно из (2.25), энергия электрона в атоме принимает отрицательные значения, а энергетический уровень расположен тем глубже, чем меньше n .

Главное квантовое число характеризует степень удаленности электрона от атомного ядра. Наименьшую энергию электрон имеет в состоянии с $n = 1$. Это основное состояние атома, в котором он находится в отсутствие внешних возбуждений и которое имеет самую низкую энергию. При столкновении с другими атомами или электронами, при облучении или других внешних воздействиях энергия атома увеличивается, электрон переходит в состояния с большими квантовыми числами и удаляется от протона (атом возбуждается). Предоставленный самому себе возбужденный атом рано или поздно отдаст излишек энергии и возвращается в основное состояние. Однако в обычных условиях атомы в газе не изолированы — они сталкиваются друг с другом в процессе теплового движения. Следовательно, при температурах выше абсолютного нуля атомы находятся в возбужденном состоянии, а степень их возбуждения зависит от внешних условий.

Распределение заряда в атоме водорода и магнитный момент. Вследствие волнового характера электрона его вещество и заряд не сосредоточены в точке, а распределены в некоторой области атома. В квантовой механике плотность заряда можно вычислить непосредственно через волновую функцию. Полученное таким образом распределение плотности заряда в атоме водо-

рода, находящемся в n -состоянии, представлено на рис. 13. Максимум плотности удален от ядра на расстояние, равное наименьшему радиусу круговой боровской орбиты r_1 (см. 2.10). Во всем остальном квантовомеханическая модель водородного атома существенно отличается от боровской. Согласно последней, электрон вращается по круговой орбите радиусом r_1 . На рис. 13, a плотность его заряда показана пунктирной линией: весь

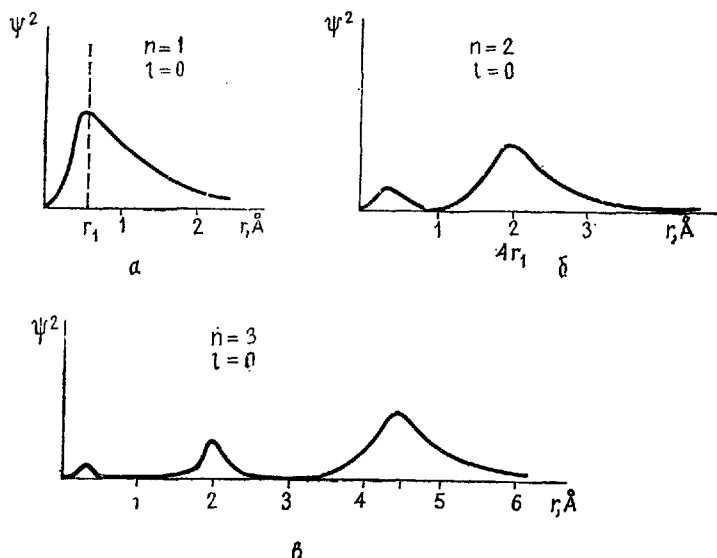


Рис. 13. Распределение отрицательного заряда в атоме водорода.

заряд распределен вдоль окружности радиусом r_1 , а в других точках равен нулю. В квантовомеханической модели распределение электронного заряда вокруг ядра обладает центральной симметрией, то есть заряд нигде не равен нулю, но на некотором расстоянии от ядра имеет определенный максимум. Расположение n -го максимума совпадает с n -й боровской орбитой. Поэтому по аналогии в квантовой механике принято говорить об электронных орбитах. Но не следует забывать, что *электронные орбиты* здесь означают только максимумы в распределении плотности заряда.

Из кривой распределения плотности заряда ясно, что у атома нет четких границ, так как плотность за-

ряда стремится к нулю только асимптотически. В процессе «столкновения» атомы приближаются друг к другу на различные расстояния. Следовательно, атом не имеет жесткой поверхности, и один атом может проникать в «тело» другого. Степень проникновения зависит от того, какую плотность заряда и на каком расстоянии от атомного ядра мы можем практически считать нулевой при данном методе измерения. Становится понятным, почему размеры атомов, полученные различными экспериментальными способами, не совпадают¹.

Все эти положения относятся не только к атому водорода, но и к атомам других веществ.

Согласно квантовой механике и в соответствии с экспериментальными данными, в основном состоянии и при $l = 0$ *распределение заряда в атоме имеет радиальную симметрию*, то есть момент количества движения электрона равен нулю. В состояниях с $l > 0$ распределение заряда не обладает симметрией и момент количества движения равен $\hbar = h/2\pi$, а связанный с ним магнитный момент составляет $\mu_0 = eh/2\pi m_e c$ (магнетон Бора).

Как показали наблюдения (главным образом спектроскопические), момент количества движения электрона в состоянии с побочным квантовым числом l , связанный с движением электрона вокруг ядра, равен

$$p_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (2.26)$$

Это *орбитальный момент*. *Спиновый момент (спин)* электрона может иметь только два значения в соответствии с величиной спинового квантового числа $s = +1/2$ и $s = -1/2$

$$p_s = \hbar \sqrt{s(s+1)}. \quad (2.27)$$

Общий момент электрона, описываемый *внутренним квантовым числом* ($j = l + s = l \pm 1/2$), составляет

$$p = \hbar \sqrt{j(j+1)}. \quad (2.28)$$

Момент количества движения электрона имеет векторный характер, то есть, кроме величины, характеризуется также и направлением. Однако ориентация этого век-

¹ Указанное расхождение имеет и другие причины. Например, при различных типах химических связей атомы одних и тех же элементов сближаются на разные расстояния.

тора определяется соответствующими квантовыми условиями (так называемое *пространственное квантование*). Возможны только такие направления момента, в которых его проекция на какое-нибудь наперед заданное направление в пространстве (обычно выбирается ось z) кратна числу $\hbar$ и равна $m\hbar$. Пространственное квантование реализуется только тогда, когда в пространстве существуют некоторые выделенные направления. Так, в магнитном поле это направление магнитных силовых линий (направление оси z). Момент количества движения электрона может образовывать с направлением

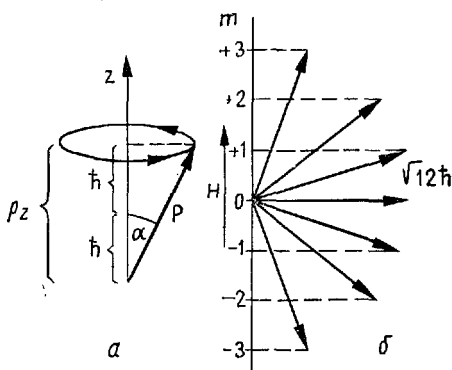


Рис. 14. Возможные ориентации момента импульса.

магнитного поля H только такой угол α , при котором его проекция на направление H равна величине $m\hbar$ (рис. 14). Если проекция орбитального момента электрона на направление магнитного поля p_z , то потенциальная энергия электрона в магнитном поле равна

$$E_{\text{магн. п}} = H\mu_z p_z = H\mu_0 p \cos \alpha, \quad (2.29)$$

где μ_0 — магнетон Бора. Таким образом, в магнитном поле каждое состояние, характеризуемое главным и побочным квантовыми числами, распадается на несколько квантовых состояний, слегка отличающихся по энергии. Вследствие этого в магнитном поле отдельные спектральные линии расщепляются на определенное число близких линий (эффект Зессмана). Так как в квантово-

механической модели число m может принимать любые значения от $-l$ до $+l$, орбитальный магнитный момент электрона с побочным квантовым числом l в магнитном поле имеет $2l + 1$ значений, энергия квантового состояния (n, l) (энергетический уровень n, l) расщепляется на $2l + 1$ подуровней. Далее, поскольку спиновый момент электрона по направлению может совпадать с орбитальным моментом или быть противоположным ему (от этого зависит потенциальная энергия электрона), каждый отдельный энергетический уровень в магнитном поле в итоге распадается на $2(2l + 1)$ подуровней.

Пространственное квантование относится только к направлению z , проекция же момента количества движения на два других направления не ограничена квантовыми условиями, то есть она неопределенна. Образую с осью z угол α , вектор $\vec{p}$ может свободно перемещаться по поверхности некоего конуса, совершая прецессионное движение, подобное движению наклонной оси гироскопа вокруг вертикали (рис. 14, а). Этот факт находится в полном соответствии с соотношением неопределенностей Гейзенберга: если бы все три проекции p были однозначно определены, то можно было бы определить и сам импульс (его величину и направление), что противоречило бы соотношению неопределенностей.

Согласно равенству (2.25), в отсутствие магнитного поля энергия электрона водородного атома зависит только от главного квантового числа n . Иначе говоря, в этом случае состояния с различными квантовыми числами l и m обладают одинаковой энергией, то есть имеет место так называемое *вырождение* состояний.

Таким образом, состояние электрона в водородном атоме, а следовательно, и состояние атома водорода определяется четырьмя параметрами — квантовыми числами n, l, m и s . Эти числа — в рамках соотношения неопределенностей — однозначно описывают каждое состояние. Любому набору n, l, m, s соответствует только одно квантовое состояние с определенной энергией. Однако возможны и такие ситуации, когда несколько квантовых состояний обладают одинаковой энергией (вырожденные состояния).

Переходы электронов из состояний с большей энергией в состояния с меньшей энергией вызывают световое излучение и другие виды электромагнитного излу-

чения. При поглощении излучения электроны переходят в состояния с большей энергией.

Энергетические уровни квантовых состояний соответствуют рассмотренным ранее спектроскопическим термам. На рис. 15 представлена диаграмма квантовых состояний, на которой высота энергетических уровней

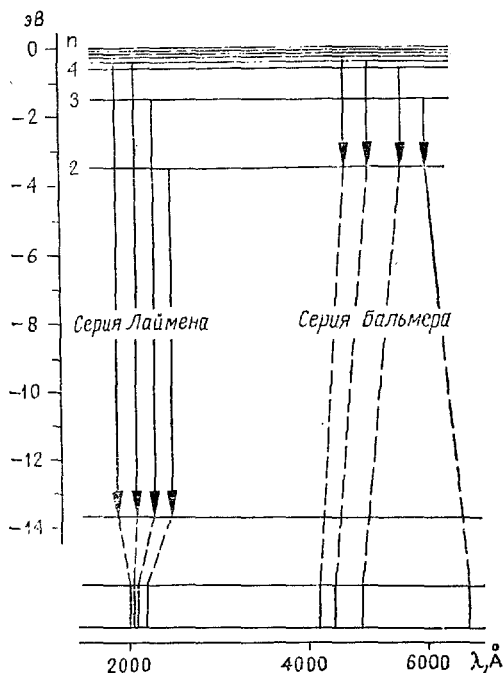


Рис. 15. Схема термов атома водорода.

пропорциональна энергии. Разность между двумя уровнями дает энергию (в эВ) излучаемого при электронных переходах фотона. В спектроскопии к одной серии относят спектральные линии, имеющие при излучении общее конечное, а при поглощении общее начальное состояние. (Например, спектральные линии серии Бальмера, лежащие в видимой части спектра атома водорода, соответствуют переходу в конечное состояние с главным квантовым числом $n = 2$, а серии Лаймена, лежащей в ультрафиолетовой области, — переходу в конечное квантовое состояние с $n = 1$.)

Форма электронной оболочки. Распределение плотности электрического заряда в водородном атоме имеет сферическую симметрию только в основном состоянии ($l = 0$), и только в этом состоянии атом можно приближенно рассматривать как шарик. Конечно, границы этого шарика размыты, и под атомом мы понимаем не-

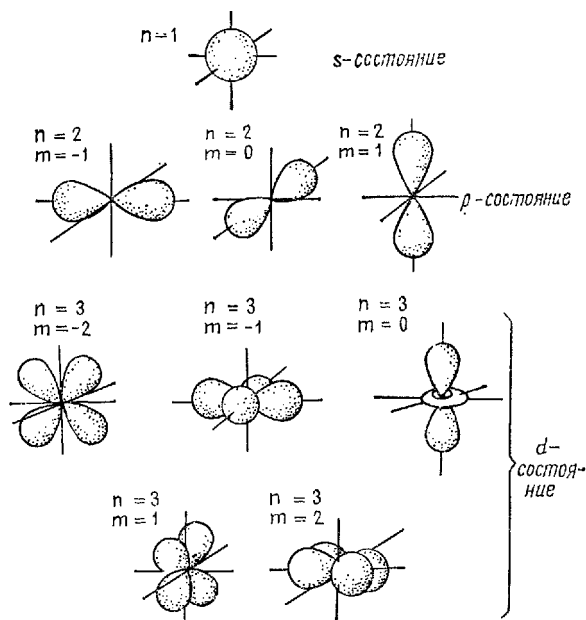


Рис. 16. Форма электронных оболочек квантовых состояний $n = 1, 2$ и 3 .

кий объем, внутри которого содержится определенная часть ($\approx 95\%$) заряда электронной оболочки.

В состояниях с $l > 0$ форма электронной оболочки (мы можем говорить о ней как о форме атома) существенно отличается от сферически симметричной (рис. 16). Например, в состоянии $2p$ распределение заряда в прямоугольной системе координат имеет одну единственную осевую симметрию, оно напоминает фигуру, образующуюся при вращении вокруг вертикальной оси цифры 8. Распределение плотности заряда в четырех из пяти возможных $3d$ -состояний в поперечном

сечении похоже на четырехлепестковый цветок, ориентированный в пространстве различным образом; электронная оболочка, соответствующая пятому состоянию ($m = 0$), имеет еще более сложную форму.

Форма электронных оболочек, соответствующих разным квантовым состояниям, играет большую роль в атомных связях и химических процессах. В многоэлектронных атомах их форма определяет и направление валентных связей, так как распределение заряда электронов, находящихся в верхних квантовых состояниях, подобно распределению заряда в атомах водорода.

8. Структура многоэлектронных атомов, принцип Паули

Число электронов в атомах элементов с порядковым номером, большим 1, равно порядковому номеру элемента Z . Каждый электрон взаимодействует, с одной стороны, с положительным зарядом атомного ядра Ze , с другой стороны — с отрицательным зарядом $(Ze - 1)e$ остальных $(Z - 1)$ электронов. Поскольку заряд ядра атома размером 10^{-8} см сосредоточен в сравнительно небольшом объеме 10^{-12} см, а электроны «размазаны» внутри атома и частично компенсируют влияние друг друга, преобладающее воздействие на электрон оказывает ядро. В многоэлектронном атоме так же, как и в атоме водорода, состояние каждого электрона однозначно описывается четырьмя квантовыми числами n, l, m, s , причем на квантовые числа l, m и s накладываются те же ограничения, что и в одноэлектронном атоме. Однако при этом нужно учитывать, что каждый электрон в атомах с порядковым номером больше единицы движется в магнитном поле, созданном остальными электронами¹. Следовательно, энергии состояний с данным главным квантовым числом n и разными квантовыми числами l, m в отсутствие внешнего магнитного поля не одинаковы, а в той или иной степени (в противоположность атому водорода) отличаются друг от друга. Хотя среднее расстояние электрона от ядра в многоэлектронном атоме

¹ Строго говоря, на электрон водородного атома тоже действует магнитное поле, создаваемое протоном. Но магнитный момент протона по величине на три порядка меньше магнетона Бора, и поэтому его влияние чрезвычайно мало (см. разд. III, 12).

по-прежнему приближенно определяется главным квантовым числом, энергия электрона зависит уже не только от n . Поэтому спектр многоэлектронных атомов содержит много больше линий, чем спектр атома водорода. Энергия электрона возрастает с n и l , причем относительное влияние квантового числа l повышается с его увеличением. Вследствие этого в многоэлектронных атомах влияние числа l на энергию электрона нередко становится преобладающим, и этот факт находит свое отражение в структуре некоторых атомов.

У атомов с порядковым номером больше двух энергии ns -, $(n-1)d$ - и $(n-2)f$ -состояний в среднем лишь незначительно отличаются друг от друга (рис. 17) и располагаются всегда ниже энергетического уровня np -состояния. Однако в тяжелых (многоэлектронных) атомах возможна и обратная ситуация: $(n-1)p < ns$. Энергия квантового состояния является определяющим фактором при рассмотрении структуры электронной оболочки, с которой в свою очередь связаны химические свойства атома. Размеры оболочки зависят от порядкового номера элемента и его положения в периодической системе химических элементов.

Механические моменты отдельных электронов во многоэлектронном атоме векторно складываются между собой, образуя полный механический момент атома. Последний равен $L\hbar$, где L — полное побочное квантовое число. По аналогии с атомом водорода его значения принято обозначать буквами $S, P, D \dots$. Например, в P -состоянии $L = 1$. Полное спиновое квантовое число S (его следует отличать от значения побочного квантового числа S) мы получим, если сложим спиновые квантовые числа отдельных электронов:

$$S = \sum \left(\pm \frac{1}{2} \right).$$

Суммарный магнитный момент также дается векторной суммой магнитных моментов отдельных электронов. Если полное побочное квантовое число и полное спиновое квантовое число равны 0 (как, например, в благородных газах), то результирующий механический момент атома также равен 0. Равен нулю момент и в так называемой *замкнутой оболочке* (разд. II, 10).

Магнитный момент атома и его возможные (квантовые) ориентации относительно силовых линий магнитного поля можно наблюдать не только спектроскопически, но и посредством исследования траекторий элек-

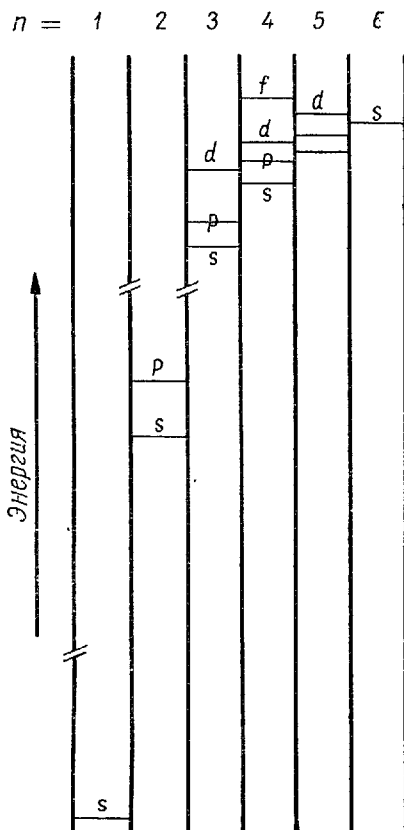


Рис. 17. Относительное расположение энергетических уровней различных квантовых состояний.

тронов, движущихся с большой скоростью в неоднородном магнитном поле (Штерн и Герлах, 1921). В подобных опытах была определена величина магнетона Бора, которая совпала с теоретическим значением. Так как состояние одного-единственного электрона определяется четырьмя квантовыми числами n, l, m, s , состояние всей

электронной оболочки атома известно только в том случае, если определены все четыре квантовых числа для каждого электрона. Указанный набор квантовых чисел даст одно-единственное *квантовое состояние* с определенной энергией и один-единственный спектроскопический терм. Изменение квантовых чисел сопровождается соответствующим процессом излучения или абсорбции.

Спектроскопические исследования показали, что количество спектральных линий меньше, чем число возможных сочетаний энергетических уровней при изменении четырех квантовых чисел. Следовательно, вероятность различных энергетических переходов не одинакова. Некоторые из них происходят очень редко и не дают вклада в спектр. Такие переходы определяются с помощью *правил отбора* и называются «запрещенными». Например, существует правило, разрешающее только тот переход, при котором побочное или внутреннее квантовое число изменяется на ± 1 или сохраняется неизменным.

Принцип Паули. В основном состоянии и при отсутствии внешнего воздействия атом, как и любой другой физический объект (например, брошенный камень падает вниз и занимает положение с наименьшей энергией), имеет минимально возможную энергию. Согласно квантовомеханической модели, энергия электрона минимальна в состоянии с $n = 1$. Следовательно, можно предположить, что, когда атом находится в основном состоянии, все его электроны займут состояние с $n = 1$. Однако с помощью спектроскопических и других исследований было установлено, что подобное предположение справедливо только для атомов водорода и гелия. Во всех других атомах лишь два электрона находятся в состоянии с $n = 1$, остальные же электроны движутся по орбитам с другими квантовыми числами.

Анализируя результаты экспериментов, Паули (1925) установил, что в атоме два электрона не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии. Электроны должны отличаться друг от друга по крайней мере одним из квантовых чисел. Это фундаментальный принцип квантовой механики — принцип Паули (*принцип запрета*), который обусловлен следующим фактом: если два электрона находятся в одинаковом квантовом состоянии, в атоме возникают значительные силы оттал-

кивания, вынуждающие один из электронов перейти на орбиту, более удаленную от атомного ядра, в состояние с большей энергией¹.

Итак, согласно принципу Паули, отражающему определенный закон природы, в любом атоме в состоянии с главным квантовым числом $n = 1$ могут находиться только два электрона (с противоположными спинами), так как в этом состоянии $l = 0$ и $m = 0$, а $s = -\frac{1}{2}$ и $+\frac{1}{2}$. Из табл. 4 видно, что в состоянии с $n = 2$ могут быть 8 электронов, с $n = 3$ — 18 электронов, а с $n = 4$ — 32 электрона. Сразу бросается в глаза тождественность этих величин с числом элементов в одном периоде периодической системы.

Таблица 4 Максимально возможное число электронов внутри атома с тождественными главными квантовыми числами

Главное квантовое число n	Побочное квантовое число l	Обозначение уровня	Магнитное квантовое число m	Спиновое квантовое число s	Число электронов
1	0	1s	0	$-\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2}$	2
2	0	2s	0	» »	2
	1	2p	-1, 0, +1	» »	6
3	0	3s	0	» »	2
	1	3p	-1, 0, +1	» »	6
	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	» »	10
4	0	4s	0	» »	2
	1	4p	-1, 0, +1	» »	6
	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	» »	10
	3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	» »	14

Вследствие действия принципа Паули электронная оболочка атома имеет слоистую структуру: электроны атомов с большими порядковыми номерами, находящиеся в основном состоянии, обладают различными глав-

¹ Принцип Паули действителен не только для электронов, но и для всех частиц с полупелым спином (так называемых фермионов).

На частицы с нулевым и целым спином (так называемые бозоны: фотон, π -мезон и т. д.) принцип Паули не распространяется. Все бозоны в пределах одной системы могут находиться в одинаковом квантовом состоянии.

ными квантовыми числами, то есть они движутся на разных расстояниях от атомного ядра. Электроны с одинаковыми главными квантовыми числами и соответственно находящиеся на одинаковом среднем расстоянии от атомного ядра образуют одну электронную оболочку. Оболочку с $n = 1$ (по аналогии со спектроскопией) называют *K-оболочкой*, оболочки с $n = 2, 3, 4 \dots$ — *L-, M-, N-оболочками*. Электроны *K-оболочки* расположены наиболее близко к атомному ядру, притяжение их ядром максимально, а энергия минимальна. В *L-, M-, N-оболочках* сила связи электронов уменьшается (энергия увеличивается). В пределах одной оболочки электроны с одинаковыми побочными квантовыми числами образуют *подоболочку*.

Энергии излучения в инфракрасном, видимом, ультрафиолетовом диапазонах, а также энергии химических превращений (порядка 0,1—10 эВ) соответствуют изменениям состояния наиболее слабо связанных электронов внешней оболочки, поэтому *химические свойства вещества зависят главным образом от структуры внешней оболочки*. Поскольку оптические спектры элементов и их химические свойства изменяются периодически с изменением порядкового номера, периодически должна меняться и структура внешних электронных оболочек.

Для изменения ближайших к ядру электронных оболочек необходимо затратить значительно большее количество энергии (порядка 10^3 — 10^5 эВ) (такова, например, кинетическая энергия быстрых электронов катодного излучения).

Химические свойства элементов определяются структурой (числом электронов, силой связи и т. д.) внешней электронной оболочки, поэтому изучение оптических спектров важно и с точки зрения развития химии. Для наглядности конфигурацию электронной оболочки символически принято обозначать набором квадратиков, в котором каждый квадратик соответствует одному-единственному квантовому состоянию с квантовыми числами n, l, m . Поскольку спиновый момент электрона имеет два противоположных направления, на каждый квадратик схемы приходится два электрона с противоположными спинами ($\uparrow\downarrow$). На рис. 18 показаны две возможные конфигурации электронной оболочки атома азота, которые могут быть обозначены следующим обра-

зом: $1s^2 2s^2 2p^3$. Из рисунка видно, что обе они не противоречат принципу Паули. Но какая же из них существует в действительности? Согласно эмпирическому правилу Хунда, электроны располагаются в атоме таким образом, чтобы (в рамках принципа Паули) *полный момент количества движения электронов был максимальным*.

Следовательно, с увеличением порядкового номера каждое квантовое состояние, то есть квадратик схемы, занимают электроны со спинами, ориентированными в одном направлении (по одному на каждый квадратик),

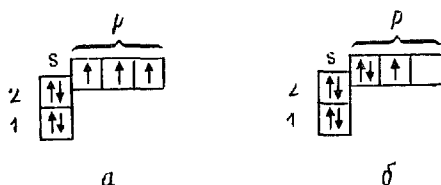


Рис. 18. Схема конфигураций электронных оболочек.

и только после того, как все свободные состояния будут заполнены, их начнут занимать электроны с противоположно направленными спинами. Теперь ясно, что действительной электронной конфигурации атома азота соответствует схема, представленная на рис. 18, *а*.

9. Рентгеновские спектры и строение внутренних электронных оболочек

Характеристическое рентгеновское излучение (разд. I, 5) зависит от вещества, из которого изготовлен антикатод рентгеновской трубки. Спектр этого излучения очень прост, он состоит только из нескольких линий (в отличие от оптических спектров, содержащих очень много спектральных линий). Линии рентгеновских спектров элементов с высоким порядковым номером образуют ряд серий, которые в порядке возрастания частоты обозначаются как *K*-, *L*-, *M*- и *N*-серии.

Рентгеновское излучение исходит из внутренней, ближайшей к атомному ядру электронной оболочки, что подтверждается, в частности, высокой частотой рентге-

новского излучения. Из принципа эквивалентности (1.5) следует, что разности энергий квантовых состояний электронов, соответствующие рентгеновскому излучению, весьма значительны (10^3 — 10^5 эВ). Притяжение электронов внутренней электронной оболочки атомным ядром существенно сильнее, чем внешних электронов, поэтому первые более прочно связаны.

Рентгеновские спектры элементов похожи друг на друга, но с увеличением порядкового номера они сдвигаются в сторону более высоких частот, в отличие от оптических спектров *не проявляют периодических изменений*.

По-видимому, это обусловлено тем, что внутренние части электронной оболочки, где возникает рентгеновское излучение, находятся под непосредственным воздействием заряда атомного ядра (определяемого порядковым номером). Опыт показывает, что квадратный корень из волнового числа первой линии *K*-серии *рентгеновского спектра* *изменяется почти линейно с порядковым номером Z*

$$\sqrt{\nu^*} = A + BZ,$$

где *A* и *B* — константы (закон Мозли, 1913). Если нанести на график значения $\sqrt{\nu^*}$ в зависимости от порядкового номера, то получим прямую (см. рис. 3). Подобные зависимости существуют для других линий рентгеновского спектра, и с их помощью мы можем *определять порядковый номер* элемента на основе измерения волнового числа (или частоты) соответствующих линий рентгеновского спектра. На этом основано применение рентгеновского излучения в аналитической химии. Поскольку рентгеновский спектр не зависит от связей между различными элементами соединения, то при рентгеноспектральном анализе необходимость химического разделения исследуемых образцов на отдельные элементы отпадает.

Принцип частот Бора выполняется и для линий рентгеновского спектра, они соответствуют разности энергий двух квантовых состояний электронов внутренних оболочек атома подобно тому, как оптические спектры обусловлены изменениями состояния поверхностных слоев атома. *K*-серия рентгеновского излучения возникает при

переходе электрона с орбиты с главным квантовым числом $n = 2, 3, \dots$ на орбиту с главным квантовым числом $n = 1$ (то есть на K -оболочку). При излучении серий L, M, N конечными являются состояния с $n = 2, n = 3$ и $n = 4$ соответственно (рис. 19).

Чтобы такие переходы осуществились, атом должен быть сначала возбужден, то есть электрон в результате соударения или каким-либо другим путем должен быть удален из K - и L -оболочки (*внутренняя ионизация*). Как показывает эксперимент, при поглощении линии рентгеновского спектра не наблюдаются (поглощается только такое излучение, частота которого превышает границу

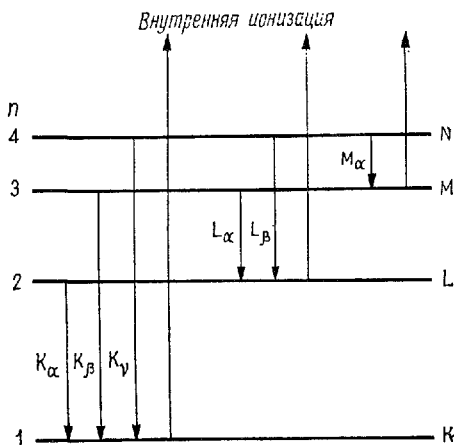


Рис. 19. Схема термов рентгеновского спектра.

Горизонтальные линии уровней представляют среднее значение энергии электронов (спектроскопические термы) с различными главными квантовыми числами.

серии), то есть электрон не может быть, например, «поднят» из K -оболочки в L -оболочку. Это служит свидетельством того, что L -оболочка с точки зрения принципа Паули является абсолютно заполненной, законченной оболочкой.

Если во внутренней (например, K -) оболочке какого-нибудь атома вследствие ионизации возникает вакантное место, то электрон из наружной оболочки может переместиться туда и *без излучения*, в этом случае осво-

бодившаяся энергия не отдается в виде рентгеновского фотона, а затрачивается на то, чтобы удалить другой электрон атома, например, из L -оболочки (эффект Оже).

10. Теория периодической системы

Оптические спектры позволяют судить о строении наружных электронных оболочек, а рентгеновские спектры обеспечивают возможность исследования структуры внутренних (расположенных вблизи ядра) электронных оболочек. С помощью этих и других методов удалось установить квантовые состояния отдельных электронов атомов химических элементов, находящихся в основном состоянии. Эти сведения являются исходными при разработке теории периодической системы элементов Д. И. Менделеева (табл. 5).

Чтобы понять главную идею этой теории, рассмотрим сначала атом водорода, ядро которого состоит из одного протона. В основном состоянии вокруг протона по орбите с главным квантовым числом $n = 1$ вращается один электрон. Мысленно будем постепенно повышать заряд ядра, каждый раз увеличивая его на единицу, при этом попытаемся установить, в каком состоянии оказывается тот дополнительный электрон, который необходимо присоединить к атому для сохранения его нейтральности (*принцип построения Бора*). Согласно принципу Паули, электроны в основном состоянии атома из всех возможных орбит сначала «выбирают» орбиты с наименьшей энергией (то есть занимают наиболее низкие энергетические уровни).

Электронные орбиты в порядке возрастания энергии наименьших уровней располагаются следующим образом: $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$. С увеличением заряда ядра эти орбиты заполняются в той же последовательности. Однако, как показывает опыт, на высоких энергетических уровнях происходят отклонения от этой простой последовательности.

Например, спектры говорят о том, что энергия $4s$ -орбиты меньше энергии $3d$ -орбиты, а энергия $5s$ -орбиты меньше энергии $4d$ - и $4f$ -орбит. Вследствие этого построение новой оболочки начинается еще до того,

как окончательно заполнятся предыдущие (то есть до того, как в них окажется столько электронов, сколько допустимо согласно принципу Паули).

Полученное таким образом распределение электронов в атомах химических элементов представлено в табл. 6.

Периодичность химических и физических свойств, которую демонстрирует периодическая система элементов, вместе с многими другими явлениями служит доказательством того, что *полностью сформированные в соответствии с принципом Паули оболочки не влияют на химические свойства элементов, последние определяются электронами, находящимися на внешних незаполненных оболочках.*

Каждый период заканчивается инертным газом, который (за исключением гелия) имеет 8 внешних электронов (два *s*- и шесть *p*-электронов, сокращенно такая конфигурация обозначается s^2p^6). Из химической индифферентности инертных газов следует, что «*конфигурации типа инертного газа*» (электронные октеты) с восемью электронами весьма стабильны и, вообще говоря, не могут участвовать в химических взаимодействиях¹. Кроме того, энергия ионизации инертных газов очень высока по сравнению с соседними элементами. Химическая стабильность конфигурации инертного газа играет важную роль и при интерпретации валентности (см. разд. VI, 2 и VI, 3).

Показанное выше распределение электронов в атомах безусловно схематично, так как подоболочки, составленные соответственно побочным квантовым числом, в свою очередь расщепляются на подоболочки в соответствии с другими квантовыми числами. Для более тонкого и детального объяснения химических свойств элементов (то есть точной теории периодической системы) важно знать структуру внутренних оболочек, главным образом в связи с их влиянием на внешние электроны. Строение энергетических уровней различных квантовых состояний позволяет судить о роли отдельных электронов в образовании химических связей.

¹ Лишь сравнительно недавно удалось получить соединения некоторых инертных газов, например криптона, ксенона, с фтором и кислородом.

Таблица 5 Периодическая система элементов

IA								
1 H 1,008 2,1	IIA							
3 Li 6,94 1,0	4 Be 9,0122 1,5							
11 Na 22,9898 0,9	12 Mg 24,305 1,2							
		IIIb	IVb	VB	VIB	VIIb	VIII	
19 K 39,10 0,8	20 Ca 40,08 1,0	21 Sc 44,9559 1,3	22 Ti 47,9 1,5	23 V 50,941 1,6	24 Cr 51,996 1,6	25 Mn 54,9380 1,5	26 Fe 55,847 1,8	27 Co 58,9332 1,8
37 Rb 85,467 0,8	38 Sr 87,62 1,0	39 Y 88,9059 1,3	40 Zr 91,22 1,4	41 Nb 92,9064 1,6	42 Mo 95,94 1,8	43 Tc [98]	44 Ru 101,07 2,2	45 Rh 102,9055 2,2
55 Cs 132,9055 0,7	56 Ba 137,34 0,9	57—71 Лантаниды	72 Hf 178,49 1,3	73 Ta 180,948 1,5	74 W 183,85 1,7	75 Re 186,2 1,9	76 Os 190,2 2,2	77 Ir 192,2 2,2
87 Fr [223]	88 Ra 226,0254 0,3	89—103 Актиниды	104 Rf	105 Ha	106	107	108	109

Лантаниды :

57 La 138,905 1,1	58 Ce 140,12 1,1	59 Pr 140,907 1,1	60 Nd 144,2 1,2	61 Pm [147]	62 Sm 150,4 1,2
--------------------------------	-------------------------------	--------------------------------	------------------------------	-----------------------	------------------------------

Актиниды :

89 Ac [227]	90 Th 232,0381 1,3	91 Pa 231,0359 1,5	92 U 238,029 1,5	93 Np [237]	94 Pu [242]
-----------------------	---------------------------------	---------------------------------	-------------------------------	-----------------------	-----------------------

Таблица 6 **Распределение электронов в электронных оболочках атомов**

Период	Оболочка	K	L		M			N			
	Подгруппа	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
1.	1 H 2 He	1 2									
2.	3 Li 4 Be 5 B 6 C 7 N 8 O 9 F 10 Ne	2 2 2 2 2 2 2 2	1 2 2 2 2 2 2 2	 1 2 3 4 5 6							
3.	11 Na 12 Mg 13 Al 14 Si 15 P 16 S 17 Cl 18 Ar	2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6	1 2 2 2 2 2 2 2	 1 2 3 4 5 6					
4.	19 K 20 Ca 21 Sc 22 Ti 23 —28 29 Cu 30 Zn 31 Ga 32—35 36 Kr	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	 1 2 3—8 10 10 10 10 10	1 2 2 2 2 1 2 2 2 2	 1 2—5 6		

Период	Оболочка	KLM	N				O				P			Q
	Подгруппа		4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
5.	37 Rb 38 Sr 39 Y 40 Zr 41—45 46 Pd 47 Ag 48 Cd 49 In 50—53 54 Xe	2+8+18 элек- тронов	2	6			1							
			2	6			2							
			2	6	1		2							
			2	6	2		2							
			2	6	4—8		1							
			2	6	10									
			2	6	10		1							
			2	6	10		2							
			2	6	10		2	1						
			2	6	10		2	2—5						
			2	6	10		2	6						
6.	55 Cs 56 Ba 57 La 58 Ce 59 Pr 60—70 71 Lu 72 Hf 73—78 79 Au 80 Hg 81 Tl 82—85 86 Rn	2+8+18 элек- тронов	2	6	10		2	6			1			
			2	6	10		2	6			2			
			2	6	10		2	6	1		2			
			2	6	10	1	2	6	1		2			
			2	6	10	2	2	6	1		2			
			2	6	10	3—13	2	6	1		2			
			2	6	10	14	2	6	1		2			
			2	6	10	14	2	6	2		2			
			2	6	10	14	2	6	3—8		2			
			2	6	10	14	2	6	10		1			
			2	6	10	14	2	6	10		2			
			2	6	10	14	2	6	10		2	1		
			2	6	10	14	2	6	10		2	2—5		
			2	6	10	14	2	6	10		2	6		
7.	87 Fr 88 Ra 89 Ac 90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95—103	2+8+18 элек- тронов	2	2	10	14	2	6	10		2	6		1
			2	6	10	14	2	6	10		2	6		2
			2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2
			2	6	10	14	2	6	10	1	2	6	1	2
			2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
			2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
			2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
			2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1	2
			2	6	10	14	2	6	10	6—14	2	6	1	2

Строение атомного ядра (основы ядерной физики)

1. Порядковый номер и атомная масса.

Изотопы

Важнейшими характеристиками атомного ядра являются заряд (то есть порядковый номер Z) и масса, практически равная атомной массе (масса электронной оболочки ничтожно мала). Порядковый номер однозначно определяет число и расположение электронов в электронной оболочке нейтрального атома, что в свою очередь обуславливает химические свойства элемента. Вследствие этого химический характер атома почти исключительно зависит от порядкового номера, а атомная масса (кроме водорода) оказывает на химические свойства едва заметное влияние.

Атомная масса определяет физические свойства, связанные с массой, а также стабильность и многие другие особенности атомного ядра. Атомная масса в общем и целом возрастает с порядковым номером¹ и в начале периодической системы приблизительно равна удвоенному порядковому номеру, но, чем выше порядковый номер элемента, тем значительно атомная масса превосходит порядковый номер (например, порядковый номер урана равен 92, а его атомная масса составляет 238). Атомные ядра определенной структуры называются *нуклидами*.

¹ Только в четырех случаях в периодической системе Менделеева атомная масса предыдущих элементов выше, чем у последующих (Ag — K, Co — Ni, Te — I, Th — Pa).

Экспериментальные исследования радиоактивного излучения показали, что многие радиоактивные элементы с различным атомным весом обладают практически идентичными химическими свойствами. Позднее удалось установить, что большинство элементов представляет собой смесь атомов с одинаковым зарядом ядра, но с различной массой. Такие атомы называются *изотопами*. Поскольку химические свойства определяются главным образом зарядом ядра, изотопы идентичны по своим химическим свойствам и занимают одно и то же

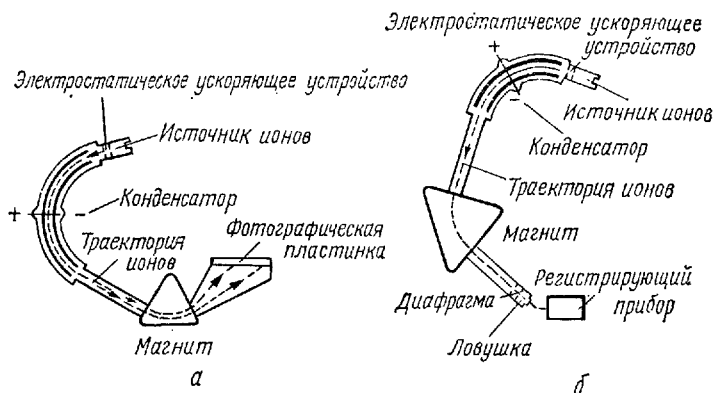


Рис. 20. Схемы масс-спектрографа (а) и масс-спектрометра (б).

место в периодической системе (отсюда и название «изотоп» — относящийся к одному месту). Изотопы можно обнаруживать только с помощью таких физических методов, для которых имеет значение именно различие в массе. Наиболее широко применяется следующий универсальный способ. Исследуемое вещество ионизируется путем электрического разряда в откачанном пространстве, образовавшиеся ионы ускоряются электрическим напряжением, и по отклонению ионного пучка в соответствующим образом сформированных электрическом и магнитном полях определяют массу ионов.

Приборы, основанные на этом принципе, называются масс-спектрографом и масс-спектрометром (рис. 20). В этих приборах образовавшиеся в результате электрического разряда в разреженном пространстве (в так называемом ионном источнике) положительные ионы ис-

следуемого вещества ускоряются под действием разности потенциалов до соответствующих скоростей и после прохождения через щели превращаются в узкий ионный пучок. Ионы различной массы и электрического заряда движутся в этом пучке с разными скоростями. С помощью конденсатора и магнита создаются электрическое и магнитное поля, отклоняющие ионы от своего первоначального пути.

В масс-спектрографе ионы регистрируются с помощью фотографической пластинки, установленной в определенном положении. Ионы, отличающиеся друг от друга по массе (и заряду), попадают на различные участки пластинки. После проявления пластинки на ней обнаруживаются отдельные черные линии. Таким образом, фотопластинка фиксирует «спектр» ионных лучей, то есть как бы представляет их в расчлененном виде, соответственно массам ионов. Полученное таким способом изображение, напоминающее линейчатый спектр, называют масс-спектром. Если прибор соответствующим образом прокалибровать (приняв за репер положение массовой линии нуклида $^{12}\text{C} = 12,0000$)¹, то по положению линий масс-спектра можно определить массы частиц, содержащихся в ионном пучке².

В масс-спектрометре (рис. 20, б) вместо фотографической пластинки используется специальная камера-ловушка, в которую через малую диафрагму одновременно направляются только ионы определенной массы; там они регистрируются с помощью электрического устройства. При изменении электрического и магнитного полей в регистрирующий прибор попадают друг за другом ионы различной массы; в результате возникают максимумы силы тока, пропорциональные относительно количеству ионов каждой массы. Если прибор прокалибровать по веществу с известным атомным весом, то можно определить массы попадающих в него ионов.

¹ В 1951 г. советским ученым И. П. Селиновым предложена имеющая определенные преимущества фторная шкала, в которой за репер принимается единственный изотоп фтора ^{19}F . Однако соглашение о принятии этой шкалы не было достигнуто. — *Прим. ред.*

² В действительности масс-спектр показывает не массы частиц, а отношение массы к заряду. Но, поскольку, как правило, происходит одно- или двукратная ионизация (от атома отделяется только один или два электрона), всегда легко установить заряд иона, и поэтому масса его определяется вполне однозначно.

Само собой разумеется, что в масс-спектре обнаруживаются как ионы исследуемых соединений, так и попавшие в прибор ионы загрязняющих веществ (например, пары вакуумной смазки). На рис. 21 схематически показан масс-спектр. Как видно, чувствительность уста-

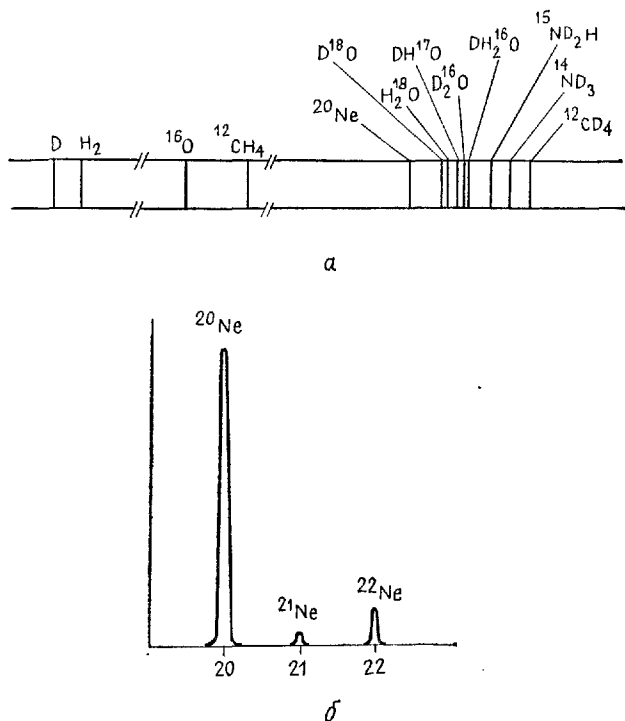


Рис. 21. Спектр масс.

Фотография спектра (а), ионизационный ток (б).

новки настолько высока, что линии, соответствующие ионам D^+ и H_2^+ , четко различаются, хотя их массы близки друг к другу (D^+ : 2,0147, H_2^+ : 2,0162 а. е.). Описанный метод позволяет с высокой точностью (0,0001%) определять массы отдельных атомов и радикалов. В настоящее время масс-спектрометрия представляет собой точнейший способ определения атомной массы; только молекулярная спектроскопия в далекой инфракрасной области

спектра в некоторых случаях сравнима с ней по точности (см. разд. V, 6). Молекулярная спектрометрия также применима для обнаружения изотопов, поскольку частота излучения, обусловленного вращением и колебаниями молекул, зависит в некоторой степени от массы атомных ядер.

Физические исследования показали, что *преобладающее большинство элементов состоит из атомных ядер различной массы, то есть представляет собой смесь нуклидов. Атомная масса отдельных изотопов весьма близка к целому числу* (табл. 7). Поэтому атомная масса, определенная обычным химическим путем, не имеет принципиального значения, так как она является лишь некоторой величиной, соответствующей составу смеси, состоящей из различных атомов. Теоретическое значение имеют только атомные массы отдельных нуклидов. Состав той или иной смеси атомов можно оценить по плотностям почернений на масс-спектрограмме, относящихся к отдельным изотопам, а более точно — измерить с помощью масс-спектрометра.

При исследованиях свойств и превращений отдельных атомных ядер для точного обозначения вида атомов недостаточно указать один лишь порядковый номер или химический символ элемента, необходимо также и обозначить изотоп. Отдельные изотопы отличаются друг от друга по атомным весам, округленным до целых чисел (*массовым числам*). В ядерной физике и ядерной химии перед химическим символом элемента записывают *массовое число как верхний, а порядковый номер — как нижний индекс*. Например, ${}_{12}^{25}\text{Mg}$ означает изотоп магния с порядковым номером 12 и массовым числом 25. Иногда нижний индекс опускается. Изотопы водорода («тяжелый водород») имеют собственные названия и обозначения: *дейтерий* $\text{D}({}_1^2\text{H})$ и *тритий* $\text{T}({}_1^3\text{H})$, последний изотоп нестабильный.

Вследствие изотопии различные химические соединения состоят, вообще говоря, из молекул различной массы. Например, обычная соляная кислота является смесью следующих молекул: H^{35}Cl , H^{37}Cl , D^{35}Cl , D^{37}Cl , из которых преобладают первые две. Вода представляет собой (пренебрегая следовыми количествами трития) смесь следующих молекул: H_2^{16}O , D_2^{16}O , HD^{16}O , H_2^{17}O ,

Таблица 7

Естественные нуклиды некоторых элементов

Порядковый номер	Химический символ	Изотопы		Порядковый номер	Химический символ	Изотопы	
		Атомная масса	Относительное количество, %			Атомная масса	Относительное количество, %
1	H	1,007 825 2	99,984	15	P	30,973 765	100
	D	2,014 102 2	0,016				
	T*	3,016 049 7	10^{-10}				
2	He	3,016 029 7	$1,3 \cdot 10^{-4}$	16	S	31,972 074	95,06
		4,002 603 1	~ 100			32,971 461	0,74
						33,967 864	4,18
3	Li	6,015 125	7,39	17	Cl	34,968 851	75,4
		7,016 004	92,61			36,965 898	24,6
4	Be	9,012 186	100	22	Ti	45,952 632	7,95
						46,951 768	7,75
						47,947 950	73,45
5	B	10,012 939	18,83	26	Fe	48,947 870	5,51
		11,009 305	81,17			49,944 786	5,34
6	C	12,000 000	98,9	28	Ni	53,939 62	5,81
		13,003 354	1,1			55,934 937	91,64
						56,935 398	2,17
7	N	14,003 074 4	99,62	29	Cu	57,933 28	0,34
		15,000 108	0,38				
8	O	15,994 914 9	99,76	30	Zn	62,929 59	69,09
		16,999 133	0,04			64,927 78	30,91
9	F	18,998 405	100	30	Zn	63,929 145	48,89
						65,926 05	27,81
						66,927 15	4,07
11	Na	22,989 771	100	30	Zn	67,924 86	18,61
						69,925 33	0,62
12	Mg	23,985 042	78,60	30	Zn		
		24,985 840	10,11				
		25,982 593	11,29				
13	Al	26,981 539	100	30	Zn		
14	Si	27,976 929	92,28	30	Zn		
		28,976 496	4,67				
		29,973 763	3,0				

$D_2^{17}O$, $HD^{17}O$, $H_2^{18}O$, $D_2^{18}O$, $HD^{18}O$ (среди них доминируют молекулы первого вида). Молекулы, содержащие различные изотопы, в химическом отношении близки друг другу; различия можно обнаружить с помощью особо тонких методов. Только тяжелая вода (D_2O , HDO , T_2O , HTO) заметно отличается по своим свойствам от H_2O .

Тот факт, что кислород также является смесью изотопов, потребовал более точного определения *единицы атомной массы*. В течение долгого времени атомные массы обычных химических элементов, состоящих из смесей изотопов, продолжали измерять в единицах атомной массы обычного (состоящего из смеси изотопов) кислорода $O = 16,000$ (*химическая атомная единица массы*). Однако атомные массы отдельных изотопов должны относиться к *одному* определенному изотопу. Ранее в качестве такового был выбран изотоп $^{16}O = 16,00000$ (*физическая атомная единица массы*). С учетом изотопного состава обычного кислорода получаем, что физическая атомная масса равна химической атомной массе, умноженной на 1,000275.

Применение двух значений атомной массы оказалось неудобным, поэтому в последнее время была создана единая шкала атомных масс. При этом учитывалось, что выбор кислорода как основы этой шкалы в настоящее время не оправдан¹. Действительно, химические методы определения атомной массы устарели, на смену им пришли более точные масс-спектрометрические методы.

Между тем в масс-спектрографии массы сравнивают не с массой кислорода или изотопа ^{16}O , а с массой нуклида ^{12}C . По международному соглашению, выработанному с учетом этой и других точек зрения, начиная с 1961 г. за единицу атомной массы принята одна двенадцатая атомной массы нуклида $^{12}C = 12,00000$.

С введением новой единицы использование двух значений атомной массы оказалось неоправданным. Сред-

¹ Выбор кислорода, а не водорода в качестве основы шкалы атомных масс в свое время был обусловлен главным образом тем, что многие элементы образуют хорошо определяемые окислы, а не гидриды и через окисел можно более точно измерить атомный вес, чем через гидрид.

ная атомная масса естественного элемента и атомная масса отдельного нуклида теперь в равной степени соотносятся с массой ^{12}C . Средняя атомная масса естественного элемента (ранее соответствовавшая химической атомной массе) больше не определяется химическим путем, а вычисляется из измеренных масс-спектрометрическим методом значений атомной массы встречающихся в природе нуклидов и их относительной распространенности.

Новые значения атомных масс очень мало отличаются от старых (это также послужило важным аргументом в пользу выбора ^{12}C в качестве основы шкалы). Отклонение от прежней химической атомной массы составляет около 0,0043%, а от физической — 0,03179%. Вследствие этого для большинства практических целей не требуется производить пересчет величин, связанных с атомными или молекулярными массами. Новые значения единой атомной массы получают путем деления химической атомной массы на 1,000043 или физической атомной массы на 1,0003179.

Существуют атомы с равными массовыми числами, но с различными порядковыми номерами (соответственно разными химическими свойствами). Такие нуклиды называются *изобарами*. Например, изобарами являются изотопы Ca и Ar с массовым числом 40.

Единственным существенным исключением из общего правила, согласно которому химические свойства изотопов практически одинаковы, является водород. Оно обусловлено значительно большим *относительным* различием атомных масс изотопов водорода, чем атомных масс изотопов других элементов. Свойства *тяжелого водорода* ($\text{D} = 2,0147$) и его соединений заметно отличаются от свойств обычного водорода и его соединений. Так, например, плотность тяжелой воды (D_2O) значительно больше (при 20°C она равна 1,1059), а точка плавления ($3,82^\circ\text{C}$) и точка кипения ($101,4^\circ\text{C}$) заметно выше, чем у обычной воды. Кроме того, температура, соответствующая максимальной плотности тяжелой воды ($11,6^\circ\text{C}$), выше, чем у обычной воды. Химические превращения с тяжелым водородом, вообще говоря, происходят медленнее, чем с его легким изотопом. Необычное различие свойств изотопов водорода связано с малым абсолютным значением и большим процентным рас-

хождением их атомных масс. В обычном водороде и его соединениях в среднем на 5000 атомов водорода приходится один атом дейтерия.

2. Обогащение и разделение изотопов

Поскольку различия в свойствах изотопных нуклидов чрезвычайно малы, искусственное изменение изотопного состава естественных элементов, обогащение элемента одним из его изотопов или получение отдельных изотопов в чистом виде представляют большие трудности. Между тем за последние 30—40 лет, особенно в связи с открытием деления урана, задача изотопного обогащения или отделения одних изотопов от других приобрела важное значение не только с научной, но и с практической точки зрения. Разработаны многочисленные методы, позволяющие осуществлять разделение изотопов в широких масштабах.

Электромагнитные методы основаны на принципе масс-спектрометрии. В установке больших размеров вместо регистрирующего устройства (см. рис. 20, б) используются камеры захвата (ловушки) с малыми отверстиями; в каждую из них попадают ионы определенной атомной массы, которые отклоняются в различных направлениях. Электромагнитные методы в несколько измененном виде применяются в промышленности для обогащения или разделения ^{235}U и ^{238}U , ^{12}C и ^{13}C , а также изотопов других элементов.

В *диффузионных методах* использован тот факт, что скорость диффузии газа обратно пропорциональна квадратному корню из его молекулярного веса. Поэтому в газобразных смесях или соединениях изотопы меньшей атомной массы диффундируют быстрее, чем изотопы более высокой атомной массы. Для обогащения газ, содержащий изотопную смесь, пропускается через пористую трубку. В газе, продиффундировавшем через стенки трубки¹, относительное содержание легких изотопов возрастает. Однако это изменение весьма мало, поскольку разделяемые атомы или молекулы незначительно отли-

¹ Диффузию газов через малые отверстия или пористую перегородку, содержащую много малых отверстий, называют *эффузией*.

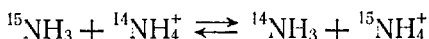
чаются по массе. Чтобы достигнуть более существенного обогащения или разделения изотопов, нужно первоначально обогащенную смесь снова пропустить через трубку с пористыми стенками. Для практически полного разделения этот процесс следует повторить много тысяч раз. В промышленности диффузионный метод особенно широко применяется для обогащения изотопов урана. В этом случае используется газообразное соединение урана UF_6 .

В лабораторных исследованиях с успехом применяется термодиффузия, так как этот процесс не требует слишком сложного оборудования. Сущность этого метода такова: между стенками сосуда с газовой смесью поддерживается разность температур, причем более легкие молекулы движутся в основном к более теплой, а тяжелые — к более холодной стенке. Поскольку этому процессу противодействует обычная диффузия, газовые смеси, сконцентрированные у противоположных стенок, по изотопному составу различаются незначительно. Если же многократно повторять процесс термодиффузии и соответствующим образом отводить от стенок газовую смесь измененного состава, можно в конце концов добиться почти полного разделения изотопов.

Изотопное обогащение осуществляется и *химическими методами*, поскольку скорости реакций для различных изотопов некоторых элементов (особенно элементов с малой атомной массой) в ряде химических процессов несколько отличаются друг от друга. Кроме того, от атомной массы в небольшой степени зависит положение некоторых химических равновесных состояний.

Первым химическим процессом изотопного обогащения, примененным для получения тяжелого водорода, был *электролиз воды* (Юри, 1932). Этот метод основан на том, что ионы D^+ , находящиеся в воде (или водном растворе электролита), нейтрализуются на катоде с несколько меньшей скоростью, чем ионы H^+ . Вследствие этого выделяющийся на катоде газообразный водород содержит несколько меньше тяжелого водорода, чем оставшаяся жидкость. Если электролиз продолжать достаточно долго, то в оставшейся воде существенно повысится концентрация тяжелого водорода. Такой метод позволяет получать практически чистый тяжелый водород в больших количествах.

Среди методов разделения, зависящих от массы изотопов и основанных на химическом равновесии, важнейшими являются *реакции изотопного обмена*. Здесь происходит обмен изотопами одного и того же элемента между двумя реагирующими молекулами. Например, если пропускать обычный газообразный аммиак через водный раствор соли аммония, вследствие обмена атомами

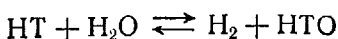


содержание легкого изотопа азота в газообразном аммиаке несколько увеличивается и происходит некоторое обогащение раствора более тяжелым изотопом (этот процесс не зависит от вида аниона соли аммония). Если бы оба изотопа были полностью идентичны в химическом отношении, то константа равновесия для этого процесса, вычисленная на основании закона действующих масс,

$$K = \frac{[^{14}\text{NH}_3] \cdot [^{15}\text{NH}_4^+]}{[^{15}\text{NH}_3] \cdot [^{14}\text{NH}_4^+]}$$

(квадратные скобки означают равновесные концентрации рассматриваемых веществ) должна быть равна 1. В действительности же величина K отличается от 1: ее экспериментальное значение составляет 1,023. Поэтому два изотопа азота распределены между газом NH_3 и растворенным NH_4^+ неравномерно: газ оказывается несколько более обогащенным легким изотопом, а раствор — более тяжелым (Юри и Тод, 1939).

Многokrатно повторяя процесс изотопного обмена в специальной непрерывно работающей установке, можно ежедневно получать несколько граммов азота, содержащего до 75% ^{15}N (естественный азот содержит только 0,38% ^{15}N). С помощью аналогичных реакций осуществляется изотопное обогащение и других элементов. Например, в результате реакции между растворенным NaCN и газообразной HCN увеличивается относительное содержание изотопа ^{13}C в HCN . Особенно велики обменные эффекты у наиболее легких элементов. Например, константа равновесия изотопного обмена в процессе



составляет 6,7. С другой стороны, у элементов с большим атомным весом изменение изотопного состава в подобных реакциях чрезвычайно мало.

3. Естественная радиоактивность

Радиоактивное излучение. Было замечено, что определенные элементы с высоким атомным номером без каких-либо внешних воздействий испускают невидимые лучи, которые, однако, можно обнаружить по ионизации воздуха, свечению некоторых веществ, выделению тепла, химическим превращениям, а также по другим вызываемым ими эффектам (Беккерель, Кюри, Склодовская, 1896—1898). Подобные элементы называются *радиоактивными*, их излучение делится на три вида. *Альфа-излучение* состоит из атомных ядер гелия с двойным положительным зарядом (α -частиц), движущихся со скоростью 14 000—20 000 км/с (то есть обладающих кинетической энергией порядка нескольких МэВ). *Бета-излучение* представляет собой электроны, скорости которых близки к скорости света (β -частицы). Наконец, *гамма-излучение* является электромагнитным излучением с длиной волны меньше 0,1 Å. Заряд и скорость (энергию) α - и β -частиц определяют по их отклонению в электрическом и магнитном полях известной напряженности. Энергию и соответственно длину волны гамма-излучения (согласно формуле $E = h\nu = hc/\lambda$) находят по энергии электронов, освобождаемых из различных веществ под действием этого излучения (например, при фотоэлектрическом эффекте).

α - и β -Частицы ионизируют молекулы или атомы воздуха или другого вещества, через которые они проходят, и постепенно передают им свою кинетическую энергию¹. После того как скорость α - и β -частиц уменьшится до средней скорости теплового движения, они теряют свои ионизационные свойства. Путь, пройденный частицей до этого момента, называется *длиной пробега* частицы. По-

¹ Ионизация происходит в результате того, что радиоактивное излучение отрывает электроны от нейтральных атомов или молекул и последние становятся положительными ионами. Оторвавшиеся электроны присоединяются к нейтральным атомам или молекулам и превращают их в отрицательные ионы.

следний зависит как от вида частицы, так и от ее начальной кинетической энергии, а также от химической природы газа (поскольку для ионизации разных газов требуется различный расход энергии) и его плотности (так как она определяет число соударений на единицу длины пути частицы). Кинетическую энергию частиц можно вычислить из длины пробега. α -Частицы, излучаемые различными естественными радиоактивными элементами, имеют определенные характерные значения длины пробега (2,5—8,6 см в воздухе при нормальных условиях); энергия таких α -частиц составляет приблизительно 4—9 МэВ. Пробеги β -частиц, как правило, выше и разбросаны в более широком интервале значений (см. разд. III, 7).

Радиоактивное излучение, ионизируя воздух, делает его проводником электрического тока. При определенных условиях проводимость пропорциональна интенсивности излучения, это обстоятельство используется при измерении интенсивности. С прекращением радиоактивного воздействия воздух перестает быть проводником, так как отрицательные ионы и свободные электроны соединяются (рекомбинируют) с положительными ионами и в результате снова образуются нейтральные молекулы.

α -Излучение можно визуально наблюдать под микроскопом по вспышкам света (*сцинтилляциям*), возникающим в некоторых веществах (например, ZnS) под действием α -частиц. Каждая отдельная вспышка света вызывается только одной α -частицей, поэтому мы можем непосредственно наблюдать взаимодействие α -частицы с отдельными атомами. Некоторые вещества светятся и под воздействием β - и γ -излучений (*флуоресценция*). Однако в этих случаях обычно не удастся визуально обнаруживать отдельные сцинтилляции, вызванные попаданием частиц.

Если интенсивность радиоактивного излучения значительно выше существующей в нормальных условиях на поверхности земли и в атмосфере, то оно оказывает вредное воздействие на живые организмы. Радиоактивность атмосферы в основном обусловлена радиоактивным изотопом углерода (точнее, ^{14}C . — *Ред.*), а в некоторых районах — следовыми количествами эманаций, прежде всего радона. Радиоактивные частицы и соот-

ветственно возникающие в результате соударений быстрые ионы вызывают химические превращения, которые могут приводить к канцерогенному перерождению клеток или их гибели. Вероятно, важную роль в этом случае играет образование свободных радикалов.

Радиоактивный распад. Радиоактивное излучение всегда сопровождается *химическим превращением излучающего элемента*, это означает, что в результате испускания атомными ядрами α - и β -частиц величина ядерного заряда изменяется. Массовое число членов радиоактивного ряда изменяется с порядковым номером по закону смещения Фаянса и Содди: порядковый номер дочернего нуклида, возникающего при β -распаде, на единицу больше, а массовое число такое же, как и у материнского нуклида; порядковый номер дочернего нуклида при α -распаде меньше, чем у материнского нуклида, на две единицы, а массовое число — на четыре. Массовое число членов радиоактивного ряда может принимать четыре возможных значения: $A = 4n$, $A = 4n + 1$, $A = 4n + 2$, $A = 4n + 3$ (где n — целое число). На Земле элементы с массовыми числами типа $4n$ в значительных количествах встречаются среди членов ториевого ряда, $4n + 2$ — уранового, $4n + 3$ — актинового рядов. Тип $4n + 1$ наблюдается у искусственных радиоактивных элементов в ряду нептуния (см. разд. IV, 3).

Гамма-излучение не приводит к изменению порядкового номера, оно, вообще говоря, лишь сопровождает α - или β -излучение. Обнаружение радиоактивности впервые экспериментально доказало, что атомы не являются неделимыми, и имеют сложный состав и способны превращаться один в другой.

В обычных лабораторных условиях радиоактивный распад не зависит от температуры и давления. Но скорость распада изменяется при непосредственном воздействии на атомные ядра (космическое излучение, бомбардировка быстрыми частицами и т. д.), а также при очень высоких температурах (порядка миллионов градусов). При подобных внешних воздействиях возможны и другие несамопроизвольные превращения.

Нестабильность радиоактивных атомных ядер обусловлена их внутренним строением, и их распад происходит с определенной вероятностью. На современном уровне мы не можем предсказать, за какое время рас-

падется тот или иной атом¹. Однако при наличии большого числа атомов можно вычислить, сколько атомов в среднем подвергнется радиоактивным превращениям в течение заданного интервала времени. Распады любых атомов одного и того же нуклида равновероятны, поэтому, если таких атомов достаточно много, то число атомов, распадающихся в одну секунду, в любой момент времени пропорционально числу N нераспавшихся атомов, имеющихся в наличии. То есть если за интервал времени dt распадается dN атомов, то статистически средняя скорость радиоактивного распада составляет

$$-\frac{dN}{dt} = kN, \quad (3.1)$$

где k — постоянная распада, величина, не зависящая от времени.

Из этого уравнения мы можем определить, сколько нераспавшихся атомов из общего количества N_0 радиоактивных атомов, существовавших в момент времени $t = 0$, останется к моменту t . Интегрируя после разделения переменных уравнение (3.1), получаем

$$-\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = \int_0^t k dt, \quad \text{то есть} \quad \ln \frac{N_0}{N} = kt \quad (3.2)$$

и соответственно

$$N = N_0 e^{-kt}, \quad (3.3)$$

где $e = 2,71828$ — основание натурального логарифма. Таким образом, число нераспавшихся радиоактивных атомов уменьшается со временем по экспоненциальному закону (рис. 22).

Величина, обратная постоянной распада, называется *средним временем жизни* радиоактивного элемента: $t_{\text{ср}} = 1/k$. Она равна интервалу времени, в течение которого количество атомов радиоактивного элемента уменьшается до $1/e = 1/2,72 = 0,369$ от первоначальной величины.

Постоянная распада и соответственно среднее время жизни радиоактивного элемента зависит только от его

¹ Более того, современная квантовая теория спонтанных процессов исходит из того, что вероятность распада не зависит от времени и одинакова для всех частиц данного состояния. — *Прим. ред.*

порядкового номера и массового числа и не зависит от его количества, поэтому она является одной из *характеристик* данного *радиоактивного нуклида*. Вместо постоянной распада часто используется понятие *периода полураспада* — времени, в течение которого начальное количество нуклида уменьшается вдвое. Чтобы установить связь между периодом полураспада $t_{1/2}$ и постоянной распада следует в уравнении (3.2) заменить t на $t_{1/2}$, а N на $N_0/2$:

$$\ln 2 = kt_{1/2}; \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} = 0,693t_{\text{ср}}. \quad (3.4)$$

Как видно из уравнения, *период полураспада не зависит от начального количества радиоактивного вещества*, он

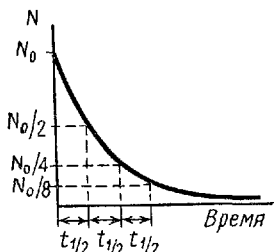


Рис. 22. Изменение количества радиоактивного вещества в зависимости от времени.

характеризует саму реакцию, то есть сам радиоактивный нуклид. Значения периода полураспада различных радиоактивных веществ лежат в очень широких пределах: от 10^{10} лет и выше до 10^{-11} с.

Продукты распада большинства естественных радиоактивных нуклидов также радиоактивны. Вследствие этого радиоактивные минералы и препараты содержат, как правило, не один, а много радиоактивных элементов или изотопов (например, в обычном препарате радия через какое-то время после его приготовления присутствует 11 видов радиоактивных атомов). Вследствие радиоактивности продуктов распада интенсивность излучения изменяется со временем более сложным образом, чем можно ожидать на основе соотношения (3.1).

Вследствие вероятностного характера процесса радиоактивного распада вычисленная из уравнения (3.1)

постоянная распада является только *статистически средней величиной*, относительно которой возможны небольшие колебания. Последние особенно заметны при исследованиях препаратов с очень малой активностью. Такие исследования осуществляются с помощью чрезвычайно высокочувствительных методов измерения радиоактивности (например, сцинтилляционный метод для регистрации α -распада).

Период полураспада определяется различными способами. Для элементов, средняя продолжительность жизни которых лежит в пределах от нескольких минут до десятков лет, он измеряется по уменьшению интенсивности излучения со временем. Однако очень короткие и очень большие периоды нельзя измерить непосредственно. В случае α -распада очень короткие периоды полураспада находят из соотношения между длиной пробега R α -частиц и постоянной распада k :

$$\lg k = A + B \lg R, \quad (3.5)$$

где A и B для элементов одного и того же радиоактивного семейства являются постоянными величинами (правило Гейгера — Нетолла). Если A и B известны из прямых измерений постоянных распада и пробегов, то, измерив пробег α -частиц исследуемого элемента, можно вычислить его постоянную распада, а затем по формуле (3.4) найти период полураспада.

Очень большие периоды полураспада обычно определяют путем исследования так называемого *радиоактивного равновесия*. Представим, что мы получили радиоактивный элемент, например UI («материнский нуклид»), в чистом виде. Однако он быстро «загрязняется» своим, также радиоактивным, продуктом распада («дочерним нуклидом»), в нашем случае UX₁. Последний, распадаясь, в свою очередь превращается в UX₂. Поскольку мы исходим из чистого UI, то в начальный момент времени количество UX₁ равнялось нулю, но затем постепенно нарастает. Скорость образования UX₁, согласно уравнению (3.1), равна $k_1 N_1$, где k_1 — постоянная распада UI, а N_1 — число атомов UI. Следовательно, по мере уменьшения числа атомов UI скорость образования UX₁ падает. Рост количества UX₁ ограничен увеличением скорости его собственного распада, так как она равна $k_2 N_2$, где k_2 — постоянная распада UX₁, а N_2 — число

имеющихся в данный момент атомов UX_1 . По истечении соответствующего времени скорость распада UX_1 становится равной скорости его образования

$$k_1 N_1 = k_2 N_2. \quad (3.6)$$

Таким образом, количество UX_1 стабилизируется. Такое состояние, при котором скорости распада и образования радиоактивного элемента равны, называют *радиоактивным равновесием* (хотя в действительности это не равновесие, а только *стационарное состояние*¹⁾). Из соотношения (3.6) следует, что в стационарном состоянии количества атомов материнского вещества и продукта его распада обратно пропорциональны постоянным распада. Иначе говоря, если период полураспада дочернего элемента определить с помощью прямого эксперимента (для UX_1 он составляет 24,2 дня) и, кроме того, путем химического анализа или другим способом найти отношение его количества при радиоактивном равновесии к количеству материнского вещества, то можно по формуле (3.6) вычислить постоянную распада материнского вещества независимо от того, как велик период полураспада последнего (в нашем примере 4,5 млрд. лет).

Радиоактивные ряды. Радиоактивные нуклиды, которые возникают друг за другом, вследствие радиоактивного распада одного материнского вещества образуют радиоактивное семейство (ряд распадов), последний член которого представляет собой стабильный нерадиоактивный элемент. На Земле наиболее значительными являются три радиоактивных семейства — урана, тория и актиния² (табл. 8), имеющие много общих свойств. Исходный член каждого семейства характеризуется очень большим периодом полураспада³, все три ряда

¹ Не изменяющееся в макроскопическом отношении состояние было бы состоянием динамического равновесия, если бы UX_1 превращался обратно в U , а скорости прямого и обратного превращений равнялись друг другу.

² Вероятно, ранее на Земле существовало радиоактивное семейство нептуния, но все составляющие его элементы практически полностью распались (разд. IV, 3). В естественных условиях нептуниевый ряд встречается только в ничтожных следовых количествах.

³ Очевидно, к настоящему времени могли остаться только те радиоактивные семейства, в которых период полураспада материнского вещества (исходного члена) по порядку величины близок возрасту Земли; последний оценивается в 4—6 млрд. лет.

Таблица 8 Радиоактивные семейства

Излучение	Период полураспада	Энергия излучения, МэВ	Излучение
(A = 4n):			
			$^{232}_{90}\text{Th}$ $\downarrow$ MsTh_1 ($^{228}_{88}\text{Ra}$) $\downarrow$ MsTh_2 ($^{228}_{89}\text{Ac}$) $\downarrow$ RdTh ($^{228}_{90}\text{Th}$) $\downarrow$ ThX ($^{224}_{88}\text{Ra}$) $\downarrow$ ThEm ($^{220}_{86}\text{Ra}$) $\downarrow$ ThaA ($^{216}_{84}\text{Po}$) $0,01\%$ $^{216}_{85}\text{At}$ $\swarrow$ $^{212}_{84}\text{Po}$ (66,3%) $\swarrow$ ThD ($^{208}_{82}\text{Pb}$) $99,99\%$ ThB ($^{212}_{82}\text{Pb}$) $\swarrow$ ThC ($^{212}_{83}\text{Bi}$) $\swarrow$ ThC' ($^{208}_{81}\text{Tl}$) $\swarrow$ ThD ($^{208}_{82}\text{Pb}$)
α	$1,41 \cdot 10^{10}$ лет	4,01	
β	6,7 лет	0,05	
β	6,13 ч	2,11	
α	1,91 лет	5,43	
α	3,64 дня	5,68	
α	51,5 с	6,29	
β, α	0,15 с	6,78	
α	$3 \cdot 10^{-4}$ с	7,8	
β	10,64 ч	0,58	
α, β	60,6 мин	6,09	
α	$3 \cdot 10^{-7}$ с	8,78	
β	3,1 мин	1,80	
—	—	—	

Нуклид	Излучение	Период полураспада	Энергия излучения, МэВ
(A = 4n + 2):			
UI ($^{238}_{92}\text{U}$)	α	$4,51 \cdot 10^9$ лет	4,20
UX ₁ ($^{234}_{90}\text{Th}$)	β	24,1 дня	0,19
UX ₂ ($^{234}_{91}\text{Pa}$)	β	1,17 мин	2,29
UII ($^{234}_{92}\text{U}$)	α	$2,47 \cdot 10^5$ лет	4,77
Io ($^{230}_{90}\text{Th}$)	α	$8,0 \cdot 10^4$ лет	4,68
Ra ($^{226}_{88}\text{Ra}$)	α	$1,602 \cdot 10^3$ лет	4,78
RaEm ($^{222}_{86}\text{Rn}$)	α	3,82 дня	5,49
RaA ($^{218}_{84}\text{Po}$)	β, α	3,05 мин	6,00
0,03% $^{218}_{83}\text{At}$	α	2 с	6,7
RaB ($^{214}_{82}\text{Pb}$)	β	26,8 мин	1,03
RaC ($^{214}_{83}\text{Bi}$)	α, β	19,7 мин	α : 5,51 β : 3,26
99,96% ($^{214}_{84}\text{Po}$) RaC'	α	$1,64 \cdot 10^{-4}$ с	7,69
0,04% RaC'' ($^{210}_{81}\text{Tl}$)	β	1,3 мин	2,3
RaD ($^{210}_{82}\text{Pb}$)	β	21 лет	α : 3,72 β : 3,06
RaE ($^{210}_{83}\text{Bi}$)	β	5,0 дня	1,16
RaF ($^{210}_{84}\text{Po}$)	α	138,4 дня	5,31
RaG ($^{206}_{82}\text{Pb}$)	—	∞	—

Пуклид	Излучение	Период полураспада	Энергия излучения, МэВ
$(A = 4n + 3):$			
AcU ($^{235}_{92}\text{U}$)	α	$7,10 \cdot 10^8$ лет	4,58
UY ($^{231}_{90}\text{Th}$)	β	25,5 ч	0,30
Pa ($^{231}_{91}\text{Pa}$)	α	$3,25 \cdot 10^4$ лет	5,02
Ac ($^{227}_{83}\text{Ac}$)	α, β	21,7 лет	$\alpha: 4,95$ $\beta: 0,05$
99,8% ($^{227}_{90}\text{Th}$) RdAc 1,2% AcK ($^{223}_{87}\text{Fr}$)	α β, γ	18,2 дня 22 мин.	6,04 1,15
AcX ($^{223}_{88}\text{Ra}$)	α	11,4 дня	5,75
AcEm ($^{219}_{89}\text{Rn}$)	α	3,92 с	6,824
AcA ($^{215}_{84}\text{Po}$)	β, α	$1,8 \cdot 10^{-3}$ с	7,38
0,0005% $^{215}_{85}\text{At}$ AcB ($^{211}_{82}\text{Pb}$)	α β	10^{-4} с 36,1 мин.	8,01 1,36
AcC ($^{211}_{83}\text{Bi}$)	α, β	2,13 мин.	$\alpha: 6,61$
0,32% ($^{211}_{84}\text{Po}$) AcC' 99,68% AcC'' ($^{207}_{81}\text{Tl}$)	α β	0,52 с 4,79 мин.	7,45 1,44
AcD ($^{207}_{82}\text{Pb}$)	—	∞	

заканчиваются неактивным свинцом, и во всех них присутствует газообразный элемент (радон, торон и актион, прежде называвшиеся Ra-, Th- и Ac-эманациями соответственно). Для всех рядов характерно раздвоение цепочки превращений. В трех семействах насчитывается около 45 членов, расположенных в периодической системе в интервале порядковых номеров от 81 до 92; следовательно, многие из них являются изотопами. Заметим, что радиоактивными изотонами их начали называть позже, когда стали известны их места в периодической системе; поэтому из традиционных названий членов радиоактивных семейств нельзя заключить, изотопами каких элементов они являются (например, радий-С — изотон висмута, а уран-Х — изотоп тория). Спонтанное деление урана, происходящее с периодом полураспада $8 \cdot 10^{15}$ лет, также рассматривается как естественная радиоактивность.

Члены радиоактивных семейств принадлежат к тяжелым элементам. Однако некоторые элементы с меньшими порядковыми номерами также имеют естественные изотопы со слабой радиоактивностью: ^{40}K , ^{87}Rb , ^{152}Sb , ^{176}Lu , ^{187}Re (табл. 9).

Таблица 9 Встречающиеся на Земле и не относящиеся к радиоактивным рядам нуклиды с периодом полураспада меньше 10^{12} лет

Нуклид	Излучение	Период полураспада	Относительное содержание в естественной смеси изотопов, %
^{40}K	β, γ	$1,25 \cdot 10^9$ лет	0,0118
^{87}Rb	β	$5 \cdot 10^{10}$ »	27,8
^{147}Sm	α	$1,06 \cdot 10^{11}$ »	15,07
^{176}Lu	β, γ	$3,3 \cdot 10^{10}$ »	2,59
^{187}Re	β	$5 \cdot 10^{10}$ »	62,9
^{190}Pt	α	$6,9 \cdot 10^{11}$ »	0,0127

Некоторые применения. Радиоактивность широко применяется на практике, в частности в геологии. С одной стороны, радиоактивность позволяет измерять исключительно малые количества радиоактивного вещества; с другой стороны, знание законов распада дает возможность определять «абсолютный» геологический возраст пород. При благоприятных условиях можно зарегистрировать распад уже одного естественного атома.

Если за каждые 0,5 с регистрировать распад одного атома, то за 1 ч можно надежно зарегистрировать около 7000 атомов ($1 \cdot 10^{-20}$ моль). Таким образом, радиоактивность позволяет измерить столь малые количества вещества, которые совершенно неизмеримы другими способами.

По скорости радиоактивного распада присутствующих в горных породах элементов с большим временем жизни, то есть периоду полураспада и количеству неактивного продукта распада, можно вычислить возраст породы (время, прошедшее с момента ее возникновения). Зная, например, что 1 г U в течение года производит $1,1 \cdot 10^{-7}$ см³ He, можно по содержанию гелия рассчитать возраст урановых руд (*ураново-гелиевый метод*). С этой целью аналитически определяют количественное отношение U:He в руде. Полученный таким образом возраст урановых руд оценивается примерно в 10^7 — 10^9 лет, что согласуется с геологическими и палеонтологическими данными. *Калиево-аргоновый метод* основан на распаде нуклидов радиоактивного ^{40}K , сопровождающемся возникновением 11% ^{40}Ar . (Кроме аргона образуются еще и нуклиды ^{40}Ca). Определяя процент ^{40}Ar в породах, содержащих K, и зная время распада ^{40}K , легко установить возраст данной породы. Это просто сделать, если данная порода обладает свойством целиком задерживать образовавшийся в ней аргон. Возраст урановых руд можно найти из соотношения ^{206}Pb и ^{238}U в руде, предполагая, что в момент возникновения породы в ней не было конечного продукта распада (нуклида ^{206}Pb) уранового ряда. Это так называемый *ураново-свинцовый метод*. Возраст ториевых руд определяется из соотношения масс ^{208}Pb : ^{232}Th (*ториево-свинцовый способ*). Возраст пород определяется с помощью радиоактивного распада тем точнее, чем он ближе по порядку величины ко времени полураспада используемого в данном методе нуклида. Для измерения сравнительно коротких периодов пригоден *углеродный метод*, основанный на измерении количества непрерывно возникающего в веществах радиоактивного нуклида ^{14}C (см. разд. IV, 7). Радиоактивные нуклиды успешно применяются в качестве индикаторов, значение которых особенно возросло после открытия искусственной радиоактивности.

α -Излучение можно также использовать для *непосредственного экспериментального определения числа Авогадро*. Теряя скорость при столкновениях, α -частицы превращаются в атомы He. Легко установить объем газа He, образовавшегося при α -распаде элемента на протяжении, например, одного года. С другой стороны, под микроскопом можно сосчитать количество происшедших за это время сцинтилляционных вспышек (каждая α -частица вызывает одну сцинтилляционную вспышку). Таким методом было установлено, что в 22,412 л газа He (1 грамм-молекула) содержится $N_A = 6,1 \cdot 10^{23}$ атомов. Эта величина в пределах ошибки согласуется с данными других экспериментов.

Вследствие своего биологического действия радиоактивное излучение используется также в медицине.

4. Методы ядерных исследований

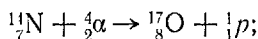
Изучая естественные и искусственные превращения атомных ядер, мы можем исследовать их состав и строение. Однако ядерные превращения осуществить значительно труднее, чем изменения электронной оболочки атомов. Поэтому изучение атомного ядра представляет собой чрезвычайно сложную задачу. Благодаря быстрому развитию экспериментальной техники и теоретическим изысканиям в последние десятилетия достигнуты определенные успехи в исследовании атомного ядра, но и сейчас наши знания в этой области куда более скромные по сравнению с информацией о строении электронных оболочек.

Трудности ядерных исследований обусловлены прежде всего тем, что спонтанные естественные превращения ядер происходят относительно редко, и они не столь разнообразны, как химические реакции; для искусственного проведения ядерных превращений требуется очень высокая и сконцентрированная в малом пространстве энергия. Химические изменения, напротив, происходят главным образом вследствие прямого взаимодействия (соударений) атомов и молекул и сопровождаются изменением энергии на 0,1--10 эВ (10^3 — 10^5 кал/моль). Поскольку энергия теплового движения молекул при 100—1000 °C составляет в среднем 0,03—0,1 эВ (в относительно малых количествах присут-

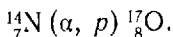
ствуют молекулы и с большей энергией), в лабораторных условиях можно легко осуществлять реакции, протекающие за счет тепловой энергии и управляемые путем изменения температуры. Для превращения атомных ядер необходима, вообще говоря, энергия порядка МэВ (то есть приблизительно в миллион раз превосходящая химическую энергию), что соответствует тепловой энергии вещества при температуре порядка многих миллионов градусов. Поэтому обычные температурные изменения и химические реакции не оказывают воздействия на атомные ядра. Именно поэтому в химических реакциях атомы проявляют себя неделимыми частицами (*закон неизменяемости* химических элементов, действующий в классической химии).

Превращение атомных ядер затруднено и наличием электронной оболочки; при столкновении двух атомов энергия затрачивается, главным образом, на изменения в электронных оболочках, благодаря этому атомные ядра в известной мере защищены от воздействия частиц. Изменения в атомных ядрах возникают только при их столкновениях с частицами, лишенными электронных оболочек, то есть полностью ионизированными атомами (голыми атомными ядрами, например α -частицами и протонами) и так называемыми элементарными частицами (разд. III, 7).

Первое искусственное превращение атома наблюдал Резерфорд (1919) при исследовании взаимодействия азота с α -излучением. Изучая сцинтилляции, вызываемые α -излучением, он установил, что в единичных случаях обнаруживаются частицы излучения, пробег которых во много раз превышает пробег α -частиц. Ими оказались движущиеся с большой скоростью протоны, возникшие в результате превращения ядер азота:



сокращенно¹ этот процесс записывается в виде



¹ Превращения атомных ядер (ядерные реакции) обычно записывают так: исходное атомное ядро, затем в скобках сначала стоит частица, вызывающая ядерную реакцию, а затем — частица, испускаемая в этом процессе, после скобки записывается возникшее атомное ядро. Атомные ядра, движущиеся с большими скоростями: He^{2+} , H^+ и D^+ — обозначают буквами α , p и d соответственно.

Таким образом, в этой ядерной реакции атом азота превращается в атом изотопа кислорода с массовым числом 17, процесс сопровождается испусканием протона, кинетическая энергия которого создается за счет освободившейся в ходе реакции энергии и превышает кинетическую энергию первичной α -частицы.

Эта впервые осуществленная ядерная реакция указала путь к искусственному превращению атомных ядер: их необходимо подвергнуть бомбардировке другими ядрами, движущимися с высокой скоростью. Сначала в распоряжении исследователей были только очень малые количества радиоактивных веществ, излучающих α -частицы. Они давали излучение относительно низкой интенсивности, что крайне затрудняло проведение экспериментов. Положение усугублялось еще тем, что вероятность попадания частицы в ядро чрезвычайно мала, так как протяженность атомного ядра (примерно 10^{-12} см) составляет ничтожную долю по сравнению с размерами атома. Кроме того, осуществлению ядерных реакций препятствует сила взаимного отталкивания, действующая между атомным ядром и положительно заряженной частицей излучения; эта сила, затрудняющая проникновение α -частицы в ядро, определяется так называемым энергетическим (кулоновским) барьером, который частица должна преодолеть, прежде чем произойдет ядерное превращение¹.

Расширение и углубление исследований строения атомного ядра стало возможным, в первую очередь, благодаря разработке *ускорителей* — установок, в которых протоны, дейтроны, ионы He^{2+} и другие электрически заряженные частицы ускоряются до высоких скоростей. Ускорители позволили получать пучки частиц, энергия и интенсивность которых во много раз больше, чем при радиоактивном излучении: к тому же их можно регулировать (разд. III, 6).

При изучении строения ядра важную роль играет также определение энергии (длины волны) γ -излучения, сопровождающего ядерные превращения; зная ее величину, мы можем делать заключения об энергетических уровнях (квантовых состояниях) атомного ядра подобно

¹ Например, в приведенной выше реакции на 50 000 α -частиц происходит в среднем только одно превращение.

тому, как по оптическим спектрам мы судим об электронной оболочке.

Открытие нейтронов значительно расширило область доступных для исследования ядерных реакций (разд. III, 7).

Вследствие малой статистической вероятности ядерных превращений при их осуществлении возникают в основном только отдельные атомы, для обнаружения которых даже самые тонкие химические методы недостаточно чувствительны. Поэтому необходимо было разработать методику ядерных исследований, позволяющую наблюдать превращения отдельных атомов.

5. Обнаружение ионизирующих излучений; регистрация частиц

Экспериментальные методы исследований ядерных процессов основаны на наблюдении эффектов, создаваемых электрически заряженными частицами, движущимися с большой скоростью. В результате столкновений эти частицы ионизируют или возбуждают атомы и молекулы; причем эффекты, вызываемые ионизированными или возбужденными атомами и молекулами, удастся обнаруживать. Частицы, не имеющие заряда (например, γ -кванты, нейтроны), нельзя наблюдать непосредственно, так как они не вызывают ионизации. Тем не менее исследование этих частиц возможно, поскольку они способны освобождать из разных веществ вторичные электрически заряженные частицы, которые оказывают ионизирующее действие. Например, γ -кванты могут «извлекать» из электронных оболочек атомов или из ядер быстрые электроны, а нейтроны — освобождать из ядра протоны; и те и другие можно обнаруживать по их ионизирующему действию.

В ядерных исследованиях определяют массу, заряд, энергию (скорость) и число частиц. Значения массы, заряда и энергии частиц можно получить, если известны ее пробег (то есть длина пути, пройденного частицей в исследуемом веществе, например воздухе, до полной потери скорости), энергия, расходуемая на единицу длины пробега, и отклонение частицы во внешнем магнитном поле. Если заранее известна какая-нибудь величина, характеризующая частицу (например, масса), то

для идентификации последней требуется меньше данных. Для счета частиц необходимо такое устройство, в котором раздельно регистрируется каждый акт ионизации, вызванной отдельной частицей.

Ниже мы остановимся на основных экспериментальных методах, применяемых для обнаружения частиц.

Камера Вильсона (1911). Она заполнена газом с пересыщенным паром. Когда через камеру пролетает электрически заряженная частица, на возникающих на ее пути ионах конденсируются маленькие капельки жидкости, которые можно видеть при боковом освещении (подобно тому, как мы видим освещаемые сбоку частицы

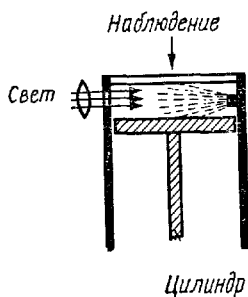


Рис. 23. Камера Вильсона.



а



б

Рис. 24. Следы радиоактивных частиц в камере Вильсона.

Пучок α -частиц (а); ядерная реакция ${}^{14}_7\text{N} + \alpha \rightarrow {}^{17}_8\text{O} + {}^1_1\text{p}$ (б).

дыма от сигареты). Эти капельки столь плотно расположены на пути частицы, что сливаются в один след, благодаря этому траекторию частицы можно наблюдать визуально или фотографировать. Камера имеет стеклянные стенки (рис. 23); пересыщение водяного пара (или пара другой жидкости) достигается в результате резкого охлаждения газа, которое возникает при быстром движении поршня, вызывающем адиабатическое расширение газа. Источник исследуемых частиц (например радиоактивный препарат R) либо помещается в камеру, либо находится вне ее и частицы попадают в камеру через окно в ее боковой стенке.

На рис. 24, а видны туманные следы пучка α -частиц. Каждый след образован отдельной частицей (ионом He^{2+}). Метод настолько чувствителен, что позволяет не-

посредственно наблюдать следы ядер и еще более легких частиц (например, электронов). На рис. 24, б мы видим следы от описанной выше реакции $^{14}_7\text{N}(\alpha, p)^{17}_8\text{O}$. Путь α -частицы разветвляется в некоторой точке, где произошло ее столкновение с атомным ядром азота; исходящий из этой точки сравнительно широкий и короткий след вызван ядром $^{17}_8\text{O}$, а длинный тонкий след — протоном (при одинаковых условиях туманный след тем шире, чем больше масса частицы; электрон вследствие малой массы оставляет за собой прерывистый след).

Для точного определения пробега частицы с двух перпендикулярных направлений делают стереоскопические снимки и по ним реконструируют траекторию частицы в пространстве. С целью определения скорости (или кинетической энергии) частицы камеру Вильсона помещают в магнитное поле напряженностью 1—2 теслы (Т), под действием которого частицы отклоняются от прямолинейного пути. Кривизну траектории измеряют по фотографиям.

Большое преимущество метода камеры Вильсона состоит в том, что он позволяет непосредственно наблюдать отдельные частицы и превращения отдельных атомов. Поэтому и сейчас этот метод и его разнообразные модификации остаются одними из важнейших средств ядерно-физических и ядерно-химических исследований¹. Однако метод имеет и недостатки. По техническим причинам состояние пересыщенного пара может поддерживаться только 0,1—0,2 с, то есть регистрация частиц возможна лишь в течение такого короткого времени. После каждого снимка проходит несколько секунд, прежде чем камера возвращается в рабочее состояние, вследствие этого камера Вильсона не позволяет вести непрерывные наблюдения за ядерными процессами. Другой недостаток заключается в том, что время освещения, необходимое для фотосъемки, намного превышает продолжительность ядерных процессов, поэтому не всегда удается достоверно установить, принадлежат ли видимые на снимке следы частиц к одному и тому же процессу или являются результатом различных явлений.

¹ Из-за указанных ниже недостатков в настоящее время камера Вильсона (в одних областях полностью, в других — частично) вытеснена более совершенными приборами. — *Прим. ред.*

Этот недостаток в значительной степени, но не полностью устранен в автоматических камерах Вильсона.

Пузырьковая камера (Глезер, 1952). Принцип ее действия состоит в следующем. В жидкости, нагретой до температуры выше точки кипения, в месте возникновения ионов образуются пузырьки пара. Эти пузырьки можно сделать видимыми подобно капелькам тумана в камере Вильсона. Поэтому, если через перегретую жидкость камеры проходит электрически заряженная частица и ионизирует молекулы жидкости, то ее траекторию можно определить по оставшимся после нее пузырькам газа (рис. 25).

Главное преимущество пузырьковой камеры заключается в том, что плотность жидкости в ней существенно выше, чем плотность газа, заполняющего камеру Вильсона. Общий путь частицы в жидкости во много раз короче, чем в газе (вследствие более частых столкновений с молекулами), поэтому с помощью пузырьковой камеры можно точно проследить за частицами сравнительно высоких энергий вдоль всей длины их пробега. Сначала пузырьковые камеры заполнялись эфиром или пропаном, но относительно сложная структура молекул этих веществ затрудняла интерпретацию процессов ионизации. Поэтому в настоящее время применяют камеры с жидким водородом, в котором эти процессы протекают значительно проще. Водородные камеры позволяют также непосредственно изучать воздействие частиц на протоны. Для исследования частиц очень высоких энергий используются камеры, содержащие многие сотни литров жидкого водорода.

Метод ядерных эмульсий. Он основан на том, что быстрые электрически заряженные частицы, подобно свету, вызывают изменения в светочувствительном слое фотографической пластинки. После прохождения частицы через микрокристаллы AgBr эмульсии в ней образуется ничтожно малое количество серебра¹. После обычного фотографического проявления и удаления неизмененного AgBr вдоль пути частицы в прозрачной желатиновой эмульсии остаются микроскопические зерна серебра.

¹ Это серебро концентрируется по несколько атомов в виде так называемых центров проявления. — *Прим. ред.*

Действие корпускулярного излучения на фотографическую пластинку известно давно (сама радиоактивность была открыта благодаря этому явлению); однако в очень тонких эмульсионных слоях обычных фотографических пластинок траектории частиц не прослеживаются. Последнее время для ядерно-физических исследований изготавливают специальные пластинки с относительно толстым (0,1—0,6 мм) эмульсионным слоем¹,



Рис. 25. Следы частиц в пузырьковой камере, наполненной пентаном.

Разветвление указывает на расщепление ядра углерода, другие следы принадлежат протонам и мезонам.

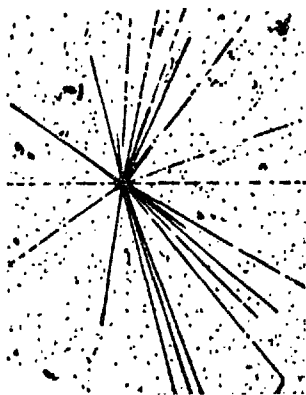


Рис. 26. Картина взрыва атомного ядра в ядерной эмульсии (так называемая звезда).

в котором концентрация AgBr значительно больше, чем в обычных пластинках. Проявившиеся на пути частицы зерна серебра лежат здесь достаточно близко друг к другу (в противном случае след частицы оказывается местами разорванным, что нередко приводит к ошибочным заключениям).

Следы, зарегистрированные методом ядерных эмульсий (рис. 26), изучают и измеряют с помощью бинокулярного микроскопа, который позволяет получить стереоскопическую картину. След частицы тем толще, чем

¹ Следует отметить, что толстослойные фотоэмульсии появились впервые еще в начале тридцатых годов. — *Прим. ред.*

больше энергии теряет частица на данном отрезке пути. Поскольку потеря скорости очень быстрой частицей сопровождается повышением ее ионизационного воздействия, по расширению следа данной частицы можно сделать заключение о направлении ее движения. Масса частицы определяется по ее «рассеянию» на атомах эмульсии, то есть по тому, насколько искривляется ее след (на отрезке пути в 10 см удается обнаружить изменение направления на 0,03 мм). Чем меньше масса частицы, тем больше ее рассеяние. Энергию (скорость) частицы можно также установить по ее отклонению в магнитном поле, но в ядерной эмульсии путь частицы значительно короче, чем в камере Вильсона, поэтому для надежного измерения ее отклонения необходимо очень сильное магнитное поле (до 15 Т)¹.

Метод ядерных эмульсий обладает большим преимуществом — он обеспечивает непрерывную регистрацию частиц (на одной пластинке можно зарегистрировать много следов) и длительное хранение их следов. Вследствие большой плотности эмульсии пробеги частиц в ней приблизительно в 2000 раз меньше, чем в воздухе; поэтому часто путь частицы начинается и заканчивается в эмульсии. Это особенно облегчает идентификацию частиц. Для наблюдений частиц очень высоких энергий готовят специальные *эмульсионные камеры*, в которых «сложено в стопку» много эмульсионных слоев и объем которых составляет от нескольких кубических сантиметров до многих литров. В такой камере можно проследивать траектории частиц чрезвычайно высоких энергий (их пробег в воздухе составляет многие сотни метров).

Недостаток метода ядерных эмульсий состоит в том, что вследствие сложного химического состава эмульсии трудно установить вид атома, участвовавшего в наблюдаемом превращении. Чтобы исключить эту неопределенность, проводят эксперименты с эмульсиями различного состава. Кроме того, метод ядерной эмульсии требует чрезвычайно продолжительной обработки данных (один человек в лучшем случае может ежедневно про-

¹ В ряде физических исследований использовались магнитные поля порядка 18—20 Т. — *Прим. ред.*

смаатривать по $0,5 \text{ см}^3$ эмульсии). Тем не менее этот метод необходим в ядерных исследованиях¹.

Счетчики. Рассмотренные экспериментальные методы предназначены для наблюдения траекторий частиц. Однако во многих случаях необходимо их подсчитывать. Для этого используются различные *счетчики частиц*.

В обыкновенной ионизационной камере предельная сила тока (ток насыщения) определяется в основном числом частиц, вызывающих ионизацию². Величину этого тока можно установить, измеряя (проще всего, с помощью электрометра) скорость разряда конденсатора, подключенного к камере. Частица с энергией 1 МэВ на своем пути в воздухе создает около 30 000 пар ионов, общий заряд которых составляет $5 \cdot 10^{-15}$ Кл. Однако этот заряд настолько мал, что непосредственная регистрация его, а следовательно, и отдельных частиц, представляет трудности. Разрядный ток, создаваемый многими частицами, можно измерять относительно легко и точно.

Если напряжение между обкладками конденсатора достаточно высоко, то благодаря вторичной ионизации, вызванной ионами газа, общее число ионов лавинообразно возрастает и каждая частица создает относительно большой импульс тока, который легко зарегистриро-

¹ В последние годы для изучения частиц космического излучения с энергиями $> 10^{12}$ эВ значительное распространение получил метод рентгеноэмульсионных камер со свинцовыми (или железными) фильмами, в которых отдельная частица создает каскад из многих сотен частиц малой энергии, регистрируемый в виде пятнышка диаметром около 200 мкм. Для частиц с большим зарядом разработаны также трековые детекторы, действующие за счет химического травления полимерной (или минеральной) пленки после частичного разрушения молекулярных связей вблизи траекторий сильноионизирующей частицы — *Прим. ред.*

² Если через газ проходит ионизирующее (например, радиоактивное) излучение постоянной интенсивности, то ток разряда установленного здесь конденсатора подчиняется следующей закономерности: при повышении разности потенциалов между обкладками конденсатора сила тока сначала возрастает, но затем, когда все возникающие ионы начинают нейтрализоваться на обкладках конденсатора, она становится постоянной. Этот ток насыщения (граничный ток) пропорционален интенсивности ионизирующего излучения и в определенном интервале не зависит от напряжения. При значительном повышении напряжения сила тока снова (и все быстрее) возрастает — ионы газа достигают таких скоростей, при которых они сами ионизируют газ, в результате число ионов лавинообразно возрастает (вторичная ионизация).

вать после соответствующего усиления. В этом заключается принцип действия счетчика.

Счетчик Гейгера — Мюллера (1918). Ионизационная камера счетчика имеет форму трубки. На внутренней стороне ее находится электрод, другим электродом служит металлическая нить, протянутая вдоль оси цилиндра (рис. 27). Разность потенциалов между электродами составляет 1000—1500 В. Когда в *счетную трубку* (*трубку Гейгера — Мюллера*) попадает ионизирующая частица, происходит лавинообразный процесс образования ионов, между электродами возникает короткий импульс тока, который подается затем на соответствующий

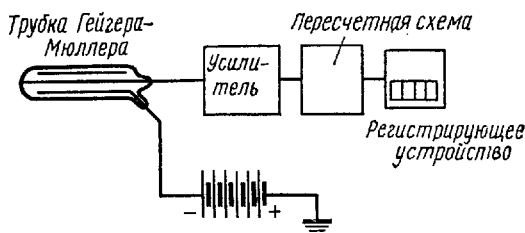


Рис. 27. Счетчик Гейгера-Мюллера.

усилитель. Усиленный импульс тока запускает регистрирующее устройство, автоматически считающее импульсы тока, то есть попавшие в трубку Гейгера — Мюллера заряженные частицы. При благоприятных условиях можно получить очень короткий импульс тока, продолжительностью приблизительно 10^{-5} — 10^{-6} с, благодаря чему в одну секунду удастся сосчитать очень много частиц. Однако электромеханическое счетное устройство не способно раздельно регистрировать в секунду слишком много импульсов. По этой причине между усилителем и счетчиком включается пересчетная схема, которая в зависимости от способа включения передает на счетчик только каждый 2, 4, ... , 64-й импульс тока (бинарная пересчетная схема). Таким способом можно считать многие тысячи импульсов в секунду¹.

¹ В современных приборах для счета частиц или γ -квантов используются электронные быстродействующие счетчики импульсов с цифровыми индикаторами, показывающими результаты измерения на световом табло с точностью до одного зарегистрированного импульса. — *Прим. перев*

Счетчик Гейгера — Мюллера употребляется главным образом в исследованиях, проводимых с радиоактивными изотопами. Счетчики Гейгера — Мюллера для регистрации α -излучения имеют очень тонкое ($2-3 \times 10^{-3}$ мм) слюдяное окно, через которое частицы без существенного поглощения попадают в трубку. Для регистрации β -излучения окно трубки делают из алюминиевой фольги толщиной 0,1—0,2 мм (она поглощает α -излучение), счетные трубки для γ -излучения закрыты слоем алюминия толщиной 1 мм (которая поглощает также β -излучение). Чтобы обеспечить необходимое условие разряда, счетную трубку заполняют смесью аргона и воздуха¹ под давлением приблизительно 0,1 атм.

Сцинтилляционный счетчик. Механизм его работы основан на способности некоторых веществ (так называемых фосфоров, например ZnS , NaI , антрацена, терфенила; растворенного в ксилоле) локально испускать свет, когда на них попадают электрически заряженные частицы. Это явление сцинтилляции уже давно известно в связи с исследованиями радиоактивных излучений. После возбуждения атом сцинтиллятора через очень короткое время (10^{-6} — 10^{-9} с) возвращается в основное состояние, и такой процесс сопровождается излучением света. Это явление удалось применить для автоматического счета частиц (приблизительно в 1947 г.) лишь после изобретения фотоэлектронного умножителя. Основной частью счетчика (рис. 28) является сцинтиллятор, который под воздействием падающей частицы испускает свет. Под действием этого света из так называемого *фотокатода* в результате фотоэлектрического эффекта освобождаются электроны. Поток фотоэлектронов слишком мал для того, чтобы запустить счетное устройство (механический счетчик). Однако с помощью умножителя вторичных электронов фототок можно усилить. Фотоэлектроны движутся к расположенному между фотокатодом и анодом промежуточному электроду (первому диноду), имеющему положительный потенциал по отношению к катоду, поэтому на динод попадают уско-

¹ Предложен и ряд более удачных газовых смесей для заполнения счетных трубок; например, в так называемых самогасящихся счетчиках Гейгера — Мюллера используется смесь аргона с многоатомным газом. — *Прим. перев.*

ренные электроны. Под их воздействием из первого динода испускается больше электронов, чем из фотокаатода; освобожденные электроны ускоряются на пути ко второму диноду, из второго динода освобождается еще больше электронов и т. д. При достаточном количестве динодов число электронов возрастает во много миллиардов раз, и благодаря этому обеспечивается надежное срабатывание счетчика.

Большое преимущество сцинтилляционного счетчика состоит в том, что он может разделять частицы, поступающие через очень короткие промежутки времени,

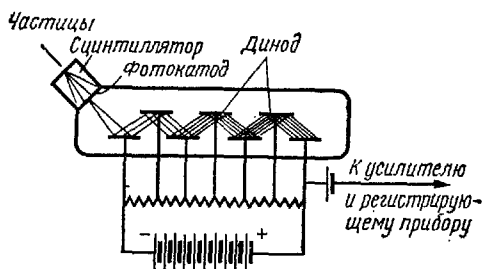


Рис. 28. Сцинтилляционный счетчик.

то есть его разрешающее время очень мало (10^{-8} — 10^{-9} с, у обычного счетчика Гейгера — Мюллера оно составляет 10^{-5} — 10^{-6} с). Кроме того, интенсивность сцинтилляций возрастает с энергией частиц, поэтому сцинтилляционный счетчик позволяет определять также и энергию частиц.

Дальнейшим развитием сцинтилляционного счетчика является люминесцентная камера (Завойский, 1952), которая не только считает частицы, но и с помощью соответствующего электронно-оптического устройства регистрирует их траектории. Такие устройства позволяют наблюдать процессы, происходящие в течение очень короткого времени (10^{-13} — 10^{-14} с).

Кристаллические полупроводниковые детекторы. За последнее десятилетие эти детекторы получили широкое распространение. Существенным составным элементом их является полупроводниковый кристалл, электрические свойства которого, в частности электропроводность, изменяются под действием ионизирующего излу-

чения. В кристаллических детекторах применяются кристаллы кремния и германия с различного рода добавками для улучшения их полупроводниковых свойств. При регистрации α -излучения пользуются тонкими кристаллами, для эффективного детектирования γ -излучения, напротив, необходимы толстые кристаллы.

Черенковский счетчик. Принцип действия этого счетчика основан на *эффекте Черенкова* (1934). Если электрически заряженная частица проходит через чистую жидкость со скоростью v , превышающей скорость света в этой жидкости¹, то она сама испускает свет². Черенковское излучение испускается только в определенном направлении, под углом θ к траектории частицы, который зависит от ее скорости и показателя преломления n света в жидкости. Так как скорость распространения света в жидкости равна c/n , то черенковское излучение вызывают только такие частицы, скорость которых $v > c/n$ (например, в воде это частицы, движущиеся со скоростью выше 226 000 км/с). Вследствие этого эффект Черенкова применим для регистрации частиц высокой энергии (например, в воде могут быть зарегистрированы электроны и протоны с энергией выше 0,26 и 500 МэВ соответственно).

Вызываемое частицей черенковское излучение продолжается очень короткое время, $10^{-9} - 10^{-10}$ с, и имеет чрезвычайно малую интенсивность. Однако с использованием фотоэлектронного умножителя его можно применять для счета частиц (возникающие импульсы тока регистрируются с помощью осциллографа или счетчика). Часто вместо жидкости в черенковских счетчиках используют прозрачную пластмассу (рис. 29).

Разрешающее время черенковского счетчика очень мало. Другое большое преимущество его заключается в том, что при соответствующем выборе конструкции

¹ Согласно теории относительности и в соответствии с результатами экспериментов никакое тело не может двигаться со скоростью, большей скорости распространения света в вакууме. Тем не менее в обычном веществе с показателем преломления n скорость распространения света меньше и составляет c/n , то есть в таком веществе скорость движения тел может быть выше скорости распространения света.

² По своей природе черенковское излучение существенно отличается от сцинтилляций.

счетчика можно определять как направление черенковского излучения, так и скорость или энергию частиц. Благодаря направленности излучения черенковскому счетчику в меньшей степени, чем другим счетчикам, свойственны помехи. Черенковский счетчик необходим в современной экспериментальной технике для исследования частиц высокой энергии (так, антипротон был открыт с помощью черенковских счетчиков).

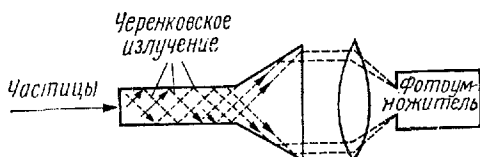


Рис. 29. Черенковский счетчик.

Магнитный спектрометр. Это прибор, служащий для определения импульса mv электрически заряженных частиц. Если частицы движутся в однородном магнитном поле перпендикулярно его силовым линиям, то их траектория представляет собой окружность, радиус которой пропорционален их импульсу. Если пучок, состоящий из частиц с различными импульсами (либо они

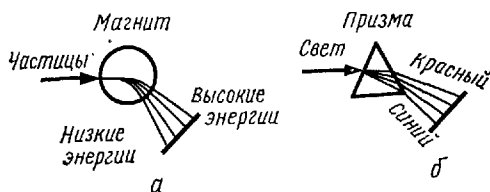


Рис. 30. Принцип устройства магнитного (а) и оптического (б) спектрометров.

имеют одинаковую массу и движутся с различными скоростями, либо это частицы различной массы, обладающие определенной скоростью), пересекает магнитные силовые линии, то его первоначальное направление изменяется подобно тому, как преломляется свет, проходящий через призму (рис. 30). Поставив на пути разложенного таким образом пучка частиц фотографическую пластинку или прозондировав его в поперечном сечении с помощью соответствующих электрических

датчиков, можно установить направления отклонения частиц и таким путем определить их скорость или энергию в первоначальном пучке. Особенно широко подобный метод применяется для определения энергии β -излучения радиоактивных веществ (исследование «спектра» β -излучения с помощью β -спектрометра).

6. Ускорители

Важнейшим средством исследования атомного ядра и элементарных частиц являются быстрые частицы. В природе ограниченное количество таких частиц дают только радиоактивные вещества. Эти частицы могут вызывать превращения атомных ядер. Однако энергия естественного α -излучения не превышает 10,5 МэВ, а его интенсивность относительно мала. Поэтому число ядерных превращений, вызываемых этим излучением, ограничено¹. Начиная с 30-х годов для получения высокоинтенсивных потоков электрически заряженных частиц высокой энергии стали разрабатывать *ускорители частиц*. В ускорителе частицы попадают в ускоряющее электрическое поле; их энергия возрастает, то есть энергия и материя поля частично превращаются в кинетическую энергию и материю частиц. С увеличением скорости возрастает также масса частицы, однако это приращение массы заметно только в случае очень высоких энергий (много МэВ).

Генератор Ван-де-Граафа (1931). Электродами генератора (рис. 31) являются большие полые металлические шары 1, укрепленные на изолирующих колоннах. Питание электродов осуществляется с помощью непрерывно движущихся внутри двух цилиндров лент 2, изготовленных из изолирующего материала. Одна лента переносит наверх положительные, а другая — отрицательные электрические заряды, поступающие на ленты, например, от трансформатора с выпрямителем через расположенные внизу металлические щетки 3. Вверху эти заряды через щетки 4 переходят на наружные поверхности шаров, разность потенциалов между которыми постепенно нарастает до высоких значений. Если

¹ В космическом излучении (разд. IV, 7) существуют частицы чрезвычайно высокой энергии, но в очень малом количестве.

между шарами поместить эвакуированную трубку, где, например, в результате соударений с электронами, испущенными накаливаемой металлической нитью, образуются ионы, то последние ускоряются до высокой энергии. В таком устройстве относительно просто создать поток частиц высокой интенсивности (порядка мА, то есть 10^{15} — 10^{16} частиц/с). Вследствие недостаточной изоляции максимальная разность потенциалов, достигаемая на генераторе Ван-де-Граафа, не превышает 10 МВ.

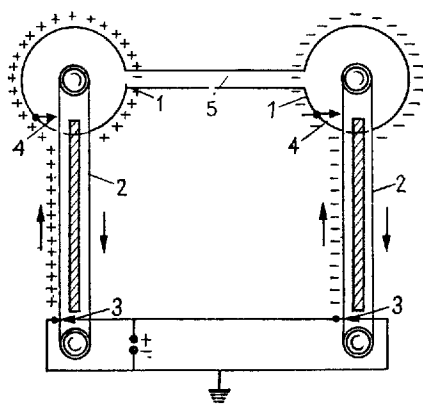


Рис. 31. Схема генератора Ван-де-Граафа.

Циклотрон. Ускорения частиц до высокой энергии можно добиться, если многократно подавать в пучок дозированные порции энергии, то есть каждая частица должна много раз проходить одно и то же электрическое поле, получая от него энергию.

В циклотроне разность потенциалов создается между двумя изолированными половинами большой металлической коробки (рис. 32). Эти две части ускорителя, имеющие форму буквы D (дуанты), находятся в эвакуированной камере, к ним подключен трансформатор, от которого они попеременно заряжаются до высокого напряжения (порядка 50 000 В). Ионы (или электроны), испускаемые ионным источником I , расположенным в центре устройства, ускоряются в зазоре между дуантами и поступают внутрь коробки, где электрическое поле на них не действует. Над и под дуантами

находятся полюса сильного магнита, создаваемое ими магнитное поле заставляет ионы двигаться в дуантах по круговой траектории. Вся установка рассчитана так, что в тот момент, когда ионы снова попадают в зазор, разность потенциалов здесь (противоположного знака) опять достигает максимума. При повторном прохождении через зазор частицы еще более ускоряются и дальше движутся в магнитном поле по траектории несколько большего радиуса. Так как с возрастанием скорости радиус траектории ионов увеличивается, то они попадают

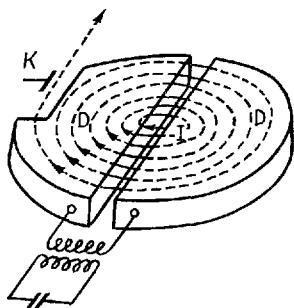


Рис. 32. Схема циклотрона.

в зазор через равные промежутки времени, поэтому в циклотроне для ступенчатого ускорения используется переменное напряжение постоянной частоты. В конце своего пути ускоренные ионы отклоняются с круговой траектории электрическим полем конденсатора и выпускаются из циклотрона через специальное окно.

Циклотрон наиболее удобен для получения протонов, дейтронов, α -частиц с энергией 10—20 МэВ. Число ускоренных частиц может достигать 10^{15} — 10^{16} в секунду, что соответствует силе тока порядка мА. Однако дальнейшему увеличению энергии частиц препятствует одно обстоятельство: в циклотроне частица, кроме энергии, воспринимает от электромагнитного поля заметное количество материи. В результате масса частицы возрастает, частота ее обращения в циклотроне изменяется и она перестает попадать в зазор между дуантами в нужные моменты времени. Для дальнейшего ускорения частиц необходимо, чтобы по мере нараста-

ния их энергии частота электрического напряжения уменьшалась. Путем такой частотной модуляции можно заметно увеличить энергию только группы ионов, которая была выпущена в ускоритель в заданный момент времени в течение нескольких микросекунд. Частотная модуляция следует, так сказать, за группой ионов при их прохождении через циклотрон. После того как эта группа покинет ускоритель, частота напряжения возвращается к первоначальному значению. В следующий период модуляции ускоряется новая группа частиц. То есть ускоритель с использованием частотной модуляции — *синхроциклотрон* — работает прерывисто (в импульсном режиме), однако импульсы следуют один за другим очень часто (около тысячи импульсов в секунду). В синхроциклотроне удастся ускорять дейтроны до энергии порядка 400 МэВ, а α -частицы — приблизительно до 850 МэВ.

Если, кроме частоты электрического поля, соответствующим образом изменять напряженность магнитного поля, можно и далее увеличивать энергию частиц. Для этой цели применяют кольцеобразные магниты, внутри которых движутся частицы (*синхротрон*).

Мощный протонный синхротрон, запущенный в 1963 г. в Брукхэйвене (США), ускоряет протоны до 33 ГэВ¹, в Советском Союзе с 1967 г. под Серпуховым действует протонный синхротрон на 76 ГэВ².

Бетатрон. Для ускорения электронов (генерация искусственного β -излучения) применяют бетатрон, который работает в основном по принципу трансформатора (рис. 33). В переменном магнитном поле, создаваемом переменным током, находится кольцеобразная труба больших размеров 1, в которой вращаются электроны, испущенные накаливаемой нитью 2 и ускоренные напряжением, приложенным к аноду 3. При каждом обороте электроны ускоряются электрическим полем, порожденным переменным магнитным полем, и постепенно дости-

¹ В настоящее время в Батавии (США) уже работает ускоритель протонов на энергию порядка 400 ГэВ. — *Прим. ред.*

² Эффективно используемая энергия ускоренных частиц возрастает во много раз в ускорителях с так называемыми встречными пучками, в которых заранее накопленные интенсивные пучки встречаются в специальной камере под углом, близким к 180°. — *Прим. ред.*

гают очень высокой энергии. Таким способом можно получить искусственное β -излучение с энергией порядка многих сотен МэВ. Подобную конструкцию имеет также

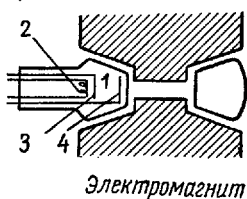


Рис. 33. Схема бетатрона.

электронный синхротрон. В нем электроны ускоряются до энергии порядка десятка ГэВ¹.

7. Элементарные частицы

В настоящее время открыто множество элементарных частиц. Большинство из них имеет массу, меньшую массы протона, однако есть и частицы с массой, превосходящей ее. Структура таких частиц пока еще почти неизвестна. В начале нашего столетия электроны и протоны, которые были открыты раньше других элементарных частиц, считались неделимыми составными элементами вещества. Со временем обнаружилось много более или менее похожих друг на друга частиц и выяснилось, что они способны к разного рода превращениям. Сейчас уже не подлежит сомнению, что частицы имеют ту или иную структуру, тем не менее исторически сложившееся название *элементарные частицы* продолжает существовать. Трудно сказать, есть ли какой-нибудь критерий «элементарности» данной частицы. Возможно, элементарные частицы представляют собой обычный вид материи, и только из-за недостаточности наших знаний мы называем их этим именем.

Однако элементарные частицы несомненно имеют такие общие свойства, которые качественно отличают их от сложных частиц или от макроскопических тел.

¹ Еще более высокие энергии электронов достигнуты в линейных ускорителях (до 20 ГэВ в Стенфорде, США), в которых уже не сказываются радиационные потери, связанные с движением электронов по кольцевой орбите. — *Прим. ред.*

Если представить себе разделение материи, начиная с макроскопических тел, на все меньшие части, то на границах перехода к коллоидной частице, молекуле, атому, атомному ядру наблюдаются качественные изменения. Но все же для описания состава и структуры тел на всех этих уровнях не требуется принципиальной ломки общепринятых понятий относительно простого и сложного, составной части и структурного целого. Хотя элементарные частицы и не являются крайним пределом расщепляемости или делимости материи, то есть фактически они не элементарны, но все же к этим частицам неприменимы понятия простого и сложного, составной части и целого в их традиционном смысле. Отсюда, а также из других фактов следует, что элементарные частицы образуют качественно отличную от составных частиц, но не обязательно единую категорию (см. разд. III, 10).

К общим свойствам элементарных частиц относится, например, их способность к превращениям при соударениях. Эти превращения не следует рассматривать как обычный распад, так как в данном случае преобразуются друг в друга качественно различные виды материи.

Элементарные частицы тесно связаны с физическими полями; возможно, что каждая элементарная частица является квантом определенного физического поля, подобно тому как фотон, также представляющий собой элементарную частицу, есть квант электромагнитного поля.

В большинстве своем элементарные частицы нестабильны, за короткое время (как правило, ничтожные доли секунды) они превращаются в другие частицы или в какое-нибудь физическое поле. Из элементарных частиц только одного вида, например из одних протонов, в земных условиях нельзя создать какое-либо стабильное вещество в макроскопических количествах. Химические элементы и, естественно, их атомы всегда содержат элементарные частицы многих видов.

Важными характеристиками элементарных частиц являются масса покоя, заряд, спин (собственный механический момент количества движения) и среднее время жизни.

Массу покоя обычно выражают или в единицах массы покоя электрона m_e , или в единицах энергии

(МэВ), основываясь на соотношении, связывающем массу и собственную энергию частицы $E = mc^2$; 1 а.е. (атомная единица) = 931,48 МэВ. Масса покоя электрона (0,0005486 а.е.) соответствует собственной энергии 0,511 МэВ. При движении частицы к массе покоя прибавляется масса, эквивалентная ее кинетической энергии.

Существуют элементарные частицы (например, фотон), которые могут двигаться только со скоростью света, в противном случае они превращаются в другие частицы. Масса покоя, то есть собственная энергия таких элементарных частиц, равна нулю.

Массы покоя всех известных в настоящее время частиц лежат в интервале от 0 до $2600 m_e$ (1330 МэВ)¹. Частицы с массой покоя $m \leq m_e$ называются *лептонами*, с массой $m_e < m < 1000 m_e$ — *мезонами*, а с массой $m > 1000 m_e$ — *барионами*. Последние делятся на две группы: *нуклоны* с массой покоя $m \approx 1836\text{—}1839 m_e$ и *гипероны*, масса которых превышает $2000 m_e$. Однако подобная классификация не имеет принципиального характера, так как в одну группу попадают частицы с совершенно различными свойствами.

Все известные элементарные частицы обладают целыми, положительным или отрицательным (± 1), электрическими зарядами либо нулевым зарядом².

Большинство элементарных частиц обладает спином, величина которого равна $1\hbar$, $1/2\hbar$ или 0.

Если спины элементарных частиц в пучке каким-нибудь образом упорядочены, то говорят о *поляризованных частицах*. (В поляризованном электронном пучке электронов все спины могут быть направлены либо параллельно, либо перпендикулярно оси пучка.)

Среднее время жизни элементарных частиц (время спонтанного полураспада) очень различно. Существуют стабильные частицы и частицы, время жизни которых порядка 10^{-10} с. Элементарные частицы со средним временем жизни $10^{-23}\text{—}10^{-22}$ с называются *резонансами* (резонансные состояния элементарных частиц образуют отдельный класс).

¹ В 1975 г. был открыт новый класс частиц с массами, превышающими 3000 МэВ. — *Прим. ред.*

² В последнее время высказано предположение о существовании частиц с дробным зарядом $1/3$ или $2/3$ (так называемых кварков), однако обнаружить такие частицы пока не удалось.

Важной особенностью элементарных частиц является их взаимодействие друг с другом. Об этом мы расскажем в следующем разделе.

Исследования превращений и взаимодействий элементарных частиц показали, что законы сохранения, действующие здесь, совершенно специфичны и не имеют ничего общего с законами макромира.

На основе квантовомеханических представлений Дирак пришел к выводу (1928) о существовании парной электрону частицы с похожими свойствами, обладающей зарядом, равным, но противоположным по знаку (положительным) заряду электрона. Этот положительный электрон, *антиэлектрон* (*позитрон*), был открыт в 1932 г. *Андерсоном*. Позже в полном согласии с общей теорией были обнаружены и другие античастицы. Масса, спин и некоторые свойства *частиц* и *античастиц* одинаковы. Электрический заряд, магнитный момент, иногда направление поляризации и т. д. равны по величине, но противоположны по знаку. Характерно, что любая частица, сталкиваясь со своей античастицей, превращается в материю иного вида (например, в фотон или мезон); и наоборот, из другого состояния вещества они возникают только в паре (процессы *аннигиляции* и *образования пар*).

Электрон (e^- , β^- -частица). Свойства электрона уже обсуждались в разд. I, 4. Это стабильная частица, масса покоя которой (0,511 МэВ) составляет $1/1836$ массы протона, его заряд равен 1, спин $1/2$, магнитный момент электрона равен $-1,0011$ магнетона Бора.

Позитрон (антиэлектрон, положительный электрон, e^+ или $\bar{e}^-$, β^+ -частица). Присутствие позитронов в космических лучах было открыто *Андерсоном* (1932). Блэккет и Оккналлин на основании анализа фотографий, полученных в камере Вильсона, доказали, что позитрон в паре с электроном может образоваться из кванта γ -излучения. В камере Вильсона, помещенной в магнитное поле, иногда под действием γ -излучения из одной точки выходят два одинаковых следа, изогнутых в противоположных направлениях, один из них вызван электроном, а другой — позитроном (рис. 34). Однако образование пар происходит только тогда, когда энергия γ -кванта по крайней мере превышает 1,02 МэВ. В си-

ловом поле атома γ -квант превращается в быстрый электрон и позитрон

$$\gamma \rightarrow e^- + e^+.$$

Массы покоя электрона и позитрона, как следует из соотношения $E = m_e c^2$, соответствуют энергии 0,51 МэВ. Поэтому, чтобы материя фотона¹ могла превратиться в материю пары электрон — позитрон, фотон должен обладать энергией, по меньшей мере равной $2 \cdot 0,51 = 1,02$ МэВ.



Рис. 34. Следы частиц электронно-позитронной пары, образовавшейся в камере Вильсона, помещенной в магнитное поле.

Образование пар из γ -излучения более низкой энергии невозможно. Если же энергия фотона выше 1,02 МэВ, то ее избыток и связанная с ним материя превращаются в кинетическую энергию и материю электрона и позитрона.

Хотя позитрон сам по себе является стабильной частицей, в земных условиях он существует очень короткое время (в воздухе около 10^{-7} с), так как при тормо-

¹ Отметим, что понятие «фотон» часто употребляется в более узком смысле как квант светового поля. Для электромагнитных полей высокой частоты в физике высоких энергий обычно используют термин « γ -квант». — *Прим. ред.*

жении в среде в результате его столкновения с одним из электронов возникают два γ -кванта:

$$e^- + e^+ \rightarrow 2\gamma.$$

Образование двух γ -квантов необходимо для выполнения закона сохранения импульса. Действительно, импульс двух медленных частиц ничтожно мал по сравнению с импульсом одного фотона, после превращения он должен остаться практически равным нулю, что невозможно при возникновении одного фотона. Суммарный же импульс двух одинаковых фотонов, разлетающихся в противоположных направлениях (то есть под углом 180° друг к другу), равен нулю¹. Эти два фотона можно обнаружить γ -счетчиками, установленными друг против друга. Описанный здесь процесс был назван *излучением с исчезновением пары* или *аннигиляцией* (то есть уничтожением). Последнее название в собственном смысле этого слова неверно, так как материя пары электрон — позитрон не уничтожается, а превращается в материю фотонов.

Во многих случаях аннигиляционное излучение возникает не сразу же после столкновения электрона и позитрона, а создается некоторое переходное образование — *позитроний*. Позитроний состоит из электрона и позитрона, вращающихся вокруг общего центра масс. Позитроний в известном смысле подобен атому водорода (например, может находиться в различных возбужденных состояниях), но продолжительность его жизни очень мала; превращение позитрония в γ -кванты осуществляется в зависимости от обстоятельств за $10^{-7} - 10^{-10}$ с.

Идеалистическая философия использовала открытие явления образования пар и аннигиляционного излучения как подтверждение тезиса о возможности уничтожения и возникновения материи. Это ошибочное суждение строилось на том, что фотон считали нематериальным квантом энергии; создавалось впечатление, что

¹ Однако если аннигиляция произойдет в непосредственной близости от тяжелого ядра, то может возникнуть один фотон. Импульс ядра настолько велик, что его сумма с импульсом отлетающего фотона будет равна нулю.

электрон-позитронная пара возникает из ничего и при аннигиляции превращается в ничто. Против этого свидетельствуют результаты разнообразных экспериментов, подтверждающие взгляд на фотон как материальную частицу, имеющую массу, импульс, энергию, проявляющую гравитационные и другие свойства, которые можно измерить. Исторически укоренившееся слово «аннигиляция» следует понимать образно, примерно так, как мы понимаем фразу «Дом был уничтожен в результате землетрясения».

Экспериментальное исследование поведения пары частица — античастица впервые стало возможным благодаря открытию позитрона. Результаты совпали с теоретическими предсказаниями.

Эффект образования пар существенно отражается на характере поглощения γ -излучения. С возрастанием частоты (энергии) поглощение γ -излучения сначала ослабевает; его проникающая способность возрастает, то есть излучение становится «более жестким». Однако после того, как энергия превысит пороговое значение, характерное для образования пар, этот требующий высоких энергий процесс начинает играть все большую роль. При частоте, соответствующей приблизительно энергии $h\nu = 3$ МэВ, проникающая способность достигает максимума и далее начинает падать¹. Если бы не было процесса образования пар, то защита от γ -излучения высокой энергии оказалась бы весьма сложной проблемой.

Протон (p или p^+). Масса протона составляет 1,007277 а.е.м. (938,25 МэВ), его заряд равен $+1$, а спин $1/2$. Поскольку масса протона равна 1836,1 электронной массы, то на основании уравнения (2.4) можно ожидать, что его магнитный момент равен $1/1836$ магнетона Бора (так называемый *ядерный магнетон*) или $\mu_p = \mu_0/1836$. Однако измерения показали, что магнитный момент протона равен 2,793 μ_p , то есть существенно

¹ Приведенное значение энергии квантов, соответствующее максимальной проникающей способности γ -излучения, относится к поглотителям, состоящим из элементов с большим атомным номером. Для элементов с малым атомным номером максимум проникающей способности лежит в области более высоких энергий, порядка 10 МэВ. — *Прим. перев.*

превышает теоретическое значение¹. Направление магнитного момента протона совпадает с направлением спина.

Причины аномалии магнитного момента до сих пор неизвестны; очевидно, они связаны с внутренним строением протона, изучение которого является задачей будущего². В свободном состоянии протон стабилен, но в атомном ядре может превращаться в нейтрон (см. ниже).

Антипротон (отрицательный протон, $\bar{p}$ или p^-). Масса и спин антипротона точно такие, как у протона, но его электрический заряд имеет противоположный знак. Противоположно также направление магнитного момента антипротона, его величина составляет $-2,793 \mu_N$. Античастицы протона были открыты в 1955 г. Сегре и его сотрудниками при бомбардировке медной мишени протонами с энергией 6,2 ГэВ. Энергия пары антипротон — протон меньше (а именно $2m_p c^2 = 1,87$ ГэВ). Однако для образования пары путем столкновения быстрого протона с неподвижным согласно реакции

$$p + p \rightarrow p + p + p + \bar{p}$$

необходима (для выполнения закона сохранения импульса) энергия 5,8 ГэВ (см. разд. III, 16). Аннигиляция антипротона и протона сопровождается образованием π - и K -мезонов, реже — γ -фотонов. Антипротон спонтанно не распадается, то есть сам по себе он является стабильной частицей. Но на Земле он может существовать только короткое время, так как вскоре после образования сталкивается с протоном и претерпевает аннигиляционное превращение.

Нейтрон (n). Масса нейтрона почти равна массе протона, она составляет $1,008665$ а.е.м. ($939,55$ МэВ $= 1838,6 m_e$); заряд равен нулю; спин $1/2$, магнитный

¹ Магнитные моменты протона и других атомных ядер могут быть экспериментально определены различными способами: по отклонению атомных пучков в неоднородном магнитном поле, по оптическим спектрам (в которых частоты спектральных линий несколько зависят от ядерного момента), методами ядерного магнитного резонанса, микроволновой спектроскопии и т. д.

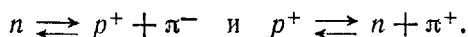
² Объяснить количественно такую величину магнитного момента протона (а также нейтрона) можно на основе кварковой модели структуры нуклона. — *Прим. ред.*

момент равен — 1,913 μ ; направление магнитного момента противоположно направлению спина. Наличие у нейтрона магнитного момента оказалось неожиданным, так как в целом нейтрон не имеет электрического заряда. Объяснение следует искать в том, что нейтрон только относительно элементарен: внутри него имеется отрицательно заряженное «ядро», окруженное оболочкой из положительных мезонов (см. разд. III, 18).

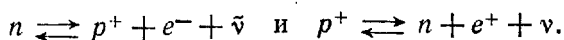
Поскольку нейтрон не обладает зарядом, он не ионизирует вещество, поэтому наблюдать его непосредственно нельзя. Нейтрон был открыт с помощью камеры Вильсона (Чадвик, 1932). При соударении нейтронов с легкими атомами газа (например, атомами гелия) ядра последних приобретают очень высокие скорости. Они сбрасывают электронные оболочки и как ионы движутся с большой скоростью вперед, ионизируя на своем пути воздух. Присутствие таких вторичных ионов можно обнаружить на фотографиях, сделанных с камеры Вильсона, в виде следов, не имеющих видимого источника. Путем исследования пробега отброшенных атомных ядер, но более точно — из энергетического баланса ядерных реакций (разд. III, 14), удастся вычислить атомную массу нейтрона.

Нейтроны вместе с протонами являются корпускулярными составными частями атомных ядер. Поэтому они называются нуклонами. Однако протон и нейтрон не независимы друг от друга.

С одной стороны, они с образованием π -мезонов превращаются друг в друга



Это превращение непрерывно происходит в атомных ядрах и является причиной сил, действующих между нуклонами (так называемых обменных сил, разд. III, 13). С другой стороны, согласно результатам исследования радиоактивности, нейтрон превращается в протон с испусканием электрона (β^- -распад ядра), одновременно возникает антинейтрино $\bar{\nu}$. Если же в ядре относительно много протонов, то один из них превращается в нейтрон (такие случаи встречаются только среди искусственно радиоактивных нуклидов):



Как показывает эксперимент, первый процесс может протекать и в противоположном направлении: при некоторых ядерных превращениях атомное ядро поглощает электрон электронной оболочки (так называемый *электронный захват*), в результате возникает атомное ядро с меньшим на единицу порядковым номером — показатель того, что протон превратился в нейтрон.

Таким образом, протон и нейтрон собственно не являются независимыми друг от друга элементарными частицами, а представляют собой два различных состояния частицы одного и того же вида — нуклона.

Излучаемые при радиоактивном распаде электроны и позитроны не находятся изначально в ядре (нейтрон нельзя рассматривать как «соединение» протона и электрона), они образуются в момент изменения состояния ядра и тотчас излучаются им; подобно тому как электронная оболочка не содержит фотонов: они возникают и излучаются одновременно с изменением квантового состояния атома. Взаимные превращения нейтронов и протонов можно представить следующим образом: разности энергии и массы между обоими состояниями нуклона освобождаются в виде электрона или позитрона, которые являются *квантами электронно-позитронного поля* (как фотон — квантом электромагнитного поля).

Проходя через вещество, нейтроны взаимодействуют с встречающимися на их пути атомными ядрами. Такие взаимодействия можно рассматривать как упругие и неупругие соударения.

При *упругом соударении* выполняются соответствующие законы механики, в первую очередь законы сохранения энергии и импульса. Если нейтрон сталкивается с атомным ядром, масса которого велика по сравнению с его собственной массой (например, с ядром свинца), то, отскакивая от ядра, нейтрон почти не теряет энергии. Сталкиваясь же с легким атомным ядром, нейтрон передает ему значительную часть своей энергии. Таким образом, если нейтронный пучок проходит через какое-либо вещество, то замедление нейтронов и соответственно их поглощение¹ зависит в первую очередь от атомной

¹ Торможение нейтронного пучка означает и его поглощение, так как замедленные нейтроны захватываются атомными ядрами с испусканием γ -излучения.

массы рассматриваемого вещества (и, конечно, от числа атомов в 1 см^3). Вещества с большой атомной массой вызывают относительно слабое, а вещества с малой атомной массой — значительное замедление¹ нейтронов. Нейтроны лучше всего задерживаются веществами, содержащими много водорода (парафин, вода и т. д.), поскольку нейтрон при одном столкновении с атомным ядром водорода (протоном) теряет в среднем половину своей энергии. При столкновении с атомным ядром большей массы энергия нейтрона в соответствии с законами упругого соударения уменьшается в среднем незначительно.

Таким путем быстрые нейтроны замедляются до скорости, соответствующей средней энергии теплового движения (при комнатной температуре — около $0,025 \text{ эВ}$)². Замедление нейтронов лучше происходит в среде, не содержащей водорода; здесь нейтрон в среднем после 140 соударений соединяется с одним из протонов с испусканием γ -излучения и образованием дейтрона ${}^1_1\text{H} + n \rightarrow {}^2_1\text{D} + \gamma$. Для замедления нейтронов лучше всего подходит дейтерий (например, в тяжелой воде). Несколько худшим замедлителем (вследствие большей атомной массы) является чистый углерод (графит). С этими атомными ядрами нейтроны не вступают в реакцию. Для устранения нейтронов пригодны водородсодержащие вещества, так как возникающее вместо нейтронов γ -излучение легко поглощается. Для поглощения медленных нейтронов обычно применяются кадмий и бор, которые в результате реакций ${}^{113}_{48}\text{Cd}(n, \gamma)$, ${}^{114}_{48}\text{Cd}$ и ${}^{10}_5\text{B}(n, \alpha){}^7_3\text{Li}$ соответственно очень эффективно захватывают нейтроны.

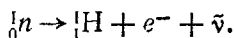
¹ В этом заключено важное в практическом отношении отличие нейтронов от γ -излучения, поглощение которого возрастает с атомной массой вещества. γ -Излучение поглощается в электронной оболочке, и тем сильнее, чем больше электронов находится в атоме, то есть чем выше порядковое число и вместе с ним атомная масса. Различие в поглощении можно использовать для разделения нейтронов и γ -излучения в пучке смешанного излучения: толстый слой свинца отфильтровывает γ -излучение, а слой парафина задерживает нейтроны.

² Нейтроны, замедленные до скорости теплового движения, так называемые тепловые нейтроны, при отсутствии атомов, с которыми они могут вступать во взаимодействие, ведут себя как нейтронный газ.

В случае упругих соударений нейтроны отражаются от поверхности кристалла. Отраженное нейтронное излучение, направление которого зависит от скорости нейтронов, образует максимумы и минимумы интенсивности — *интерференционную картину*. Это служит доказательством того, что нейтроны проявляют также и волновой характер.

Рано или поздно происходит *неупругое* соударение нейтрона с атомным ядром. Тогда нейтрон, соединяясь с ядром, образует атомное ядро нового изотопа, которое в момент возникновения находится в возбужденном состоянии, а после излучения γ -фотонов или других частиц переходит в более или менее стабильное состояние (см. разд. IV, 1). Вообще говоря, ядерные превращения (за исключением так называемого резонанса) осуществляются с тем большей вероятностью, чем меньше скорость нейтронов (медленные нейтроны находятся более продолжительное время вблизи атомного ядра, что увеличивает вероятность их захвата).

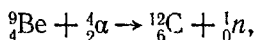
Нейтрон является не стабильной, а радиоактивной частицей. В результате γ -излучения и испускания анти-нейтрино он превращается в протон:



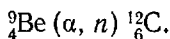
При этом выделяется энергия 0,789 МэВ и соответствующая масса. Период полураспада для такого радиоактивного превращения составляет 11,7 мин. Но его можно наблюдать только в отсутствие других атомов, так как при обычных условиях нейтроны захватываются какими-нибудь атомными ядрами за 10^{-6} — 10^{-3} с. Несомненно, в составе атомного ядра нейтрон ведет себя иначе. В стабильных атомных ядрах он также стабилен, в радиоактивных ядрах он распадается с другой скоростью, чем в свободном состоянии.

Нейтрон является очень важным инструментом исследования в современной ядерной физике и ядерной химии. Поскольку нейтроны не несут заряда, они не отталкиваются атомными ядрами, поэтому очень легко вступают в реакцию с ними и вызывают разнообразные ядерные превращения (разд. IV, 1). Для экспериментальных целей необходимы в относительно больших количествах нейтроны различных энергий.

Во многих искусственных радиоактивных процессах освобождаются нейтроны. Простейший *нейтронный источник* состоит из соли радия, смешанной с бериллием. Под действием α -частиц радия и радиоактивных продуктов его распада бериллий превращается в углерод с испусканием нейтронов



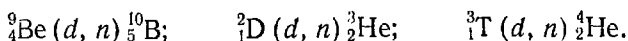
или



Такой препарат, помещенный в запаянную трубку, даст относительно много быстрых нейтронов (с кинетической энергией около 10 МэВ), которые легко проникают через стеклянную стенку. Одновременно испускаемое γ -излучение отделяют от нейтронного, используя различия в поглощении этих двух видов излучения.

Нейтроны можно также получить, воздействуя на атомные ядра бериллия γ -излучением, например, в результате реакции ${}^9_4\text{Be} (\gamma, n) {}^8_4\text{Be}$. Этот процесс, в известном смысле подобный фотодиссоциации, в частности, осуществляют с помощью γ -излучения препарата радия, при этом не смешивая его с порошком бериллия (γ -излучение проникает через стекло). Бериллий наиболее пригоден для получения нейтронов, так как нейтрон в его ядре связан слабее, чем в ядрах других элементов, следовательно, в этом случае его легче всего отделить. Энергия связи нейтрона, то есть работа, затрачиваемая на его освобождение, составляет для бериллия 1,6 МэВ, для дейтерия — 2,2 МэВ, а для элементов с большим весом — в среднем 5 МэВ. Нейтроны образуются также в процессе ${}^7_3\text{Li} (d, n) {}^8_4\text{Be}$.

Нейтроны высокой энергии (приблизительно 100 МэВ) можно получать в результате соударений очень быстрых (например, 200 МэВ) дейтронов с другими атомами:



Дейтроны высокой энергии (которые состоят из одного протона и одного нейтрона) расщепляются при пролете около других атомных ядер вследствие быстрого изменения силового поля; в результате нейтроны вылетают с высокой скоростью. Наиболее мощными источ-

никами нейтронов в настоящее время служат атомные реакторы (разд. IV, 6).

Обнаружение и регистрация нейтронов возможны благодаря электрически заряженным частицам, возникающим вследствие соударений нейтронов с атомными ядрами. Обычно для этой цели используются α -частицы, образующиеся в результате реакции $^{10}_5\text{B}(n, \alpha)^7_3\text{Li}$ или $^6_3\text{Li}(n, \alpha)^3_1\text{H}$. В первом случае для регистрации частиц применим обычный счетчик, если счетную трубку заполнить газом BF_3 , обогащенным изотопом ^{10}B . Вторую реакцию удастся осуществить в сцинтилляционном счетчике с LiI в качестве сцинтиллятора. При таких условиях каждому нейтрону, поглощенному в сцинтилляторе с испусканием α -частицы, отвечает одна вспышка света. Сцинтилляции считают с помощью соответствующей установки. Обнаруживать и измерять потоки нейтронов можно также по радиоактивности искусственных радиоактивных нуклидов (например, золота), возникающих в результате нейтронного захвата (см. разд. IV, 3).

По биологическому действию нейтроны сходны с рентгеновским и γ -излучениями. Все эти излучения повреждают живые ткани, так как под их воздействием создаются быстрые электрически заряженные частицы, которые вызывают ионизацию и химические изменения (образование перекисей, свободных радикалов и т. д.). С физической точки зрения названные два типа излучения существенно различаются. Когда нейтронное излучение в водородсодержащих тканях живого организма взаимодействует с протонами, последние приобретают значительную скорость. Вследствие относительно большой массы быстрые протоны обладают высокой удельной ионизирующей способностью, но малым пробегом, на котором они сильно ионизируют вещество. Возможно, что вблизи места возникновения они поражают живые клетки, но их действие довольно локализовано. При воздействии же рентгеновского или γ -излучений образуются быстрые электроны, пробег которых значительно больше, то есть на относительно большом пути они создают малую ионизацию. Их действие менее локализовано. Проведенные до сих пор эксперименты не показали сколько-нибудь существенного с биологической точки зрения различия между этими двумя видами излучения. Вред-

ное воздействие нейтронов существенно зависит от содержания водорода в веществе.

Согласно некоторым данным, нейтроны могут, соединяясь друг с другом, образовывать очень короткоживущие структуры — изотопы нейтронов. В некоторых экспериментах были замечены частицы, состоящие из двух нейтронов (бинейтрон 2_0n), однако они распадаются настолько быстро, что, вероятно, существуют не в связанном, а только в так называемом виртуальном состоянии¹. Данных, свидетельствующих о существовании *тринейтрона* (3_0n), нет, и по теоретическим соображениям его существование невозможно. Вопрос о тетранейтроне (4_0n) менее ясен; согласно современным представлениям, его существование не исключено, возможно, даже в связанном состоянии.

Антинейтрон ($\bar{n}$). Масса и спин антинейтрона точно такие, как у нейтрона, но его магнитный момент составляет $+1,913 \mu_n$ и по направлению совпадает с направлением спина. Хотя антинейтрон в целом электрически нейтрален, его положительно заряженное ядро окружено оболочкой из отрицательных мезонов. Антинейтрон был открыт в 1959 г. Пиччиони, Корком с сотрудниками, когда они исследовали продукты превращения бериллия под воздействием протонов с энергией 6,2 ГэВ. Сначала возникал антипротон, который затем в результате реакции обмена зарядами с протоном

$$p + \bar{p} \rightarrow n + \bar{n}$$

превращался в антинейтрон и нейтрон. Антинейтрон можно было отличить от других частиц по отклонению в магнитном поле. При столкновении антинейтрона с нейтроном обе частицы аннигилируют, превращаясь главным образом в мезоны, суммарная энергия которых

¹ Под виртуальным (*несвязанным*) состоянием в ядерной физике понимают такое состояние частиц типа атомных ядер, при котором они могут непосредственно распадаться на составляющие их нуклоны. В связанном состоянии ядро может распадаться только косвенно посредством β -распада, то есть путем превращений входящейся в нем элементарной частицы (например, нейтрона в протон). Косвенный распад происходит, вообще говоря, значительно медленнее, чем прямой, продолжительность последнего по порядку величины равна продолжительности ядерного столкновения (приблизительно 10^{-21} с).

2 ГэВ соответствует массе пары $n - \bar{n}$. В свободном состоянии антинейтрон также радиоактивен, он распадается на антипротон, позитрон и нейтрино:

$$\bar{n} \rightarrow \bar{p} + \bar{e} + \nu.$$

Нейтрино (ν) и антинейтрино ($\bar{\nu}$). Масса покоя¹ и магнитный момент нейтрино и антинейтрино равны нулю, а его спин составляет $1/2$. Эти частицы существуют только в состоянии движения со скоростью света. Обе частицы полностью поляризованы; спин нейтрино всегда направлен против движения, а спин антинейтрино — в направлении движения. Спонтанно они не распадаются.

Существование нейтрино было теоретически предсказано на основе исследования β -излучения (Паули, 1931). Спектр β -излучения радиоактивных веществ непрерывен, то есть β -электроны в определенных границах могут иметь всевозможные скорости (в противоположность α -частицам, энергия которых фиксирована). Казалось бы, тот факт, что превращения атомов материнского элемента, имеющих определенную энергию, в атомы дочернего элемента, также обладающие определенной энергией, сопровождается освобождением энергии, распределенной в широком спектре, противоречит закону сохранения энергии. Для устранения этого противоречия было выдвинуто следующее предположение: ядро в процессе превращения одновременно с электроном испускает и другую частицу, энергия которой от случая к случаю также изменяется, но так, что сумма энергий этой частицы и электрона всегда точно соответствует разности между энергиями ядер материнского и дочернего элементов. Поскольку эта частица не проявляет ионизирующего действия, она не может иметь электрического заряда. Исследования массовых соотношений показали, что ее масса покоя не превышает тысячной доли от массы электрона. Существование этой гипотетической частицы, названной *нейтрино*, подтверждалось также исследованиями отдачи атомных ядер при β -распаде; по результатам этих исследований на основе за-

¹ Экспериментальным путем доказано, что масса покоя нейтрино не превышает $1/2000$ электронной массы.

кона сохранения импульса были сделаны определенные заключения о свойствах нейтрино.

Однако непосредственно эту частицу впервые удалось обнаружить в 1955 г. (Рейнесс и Коуэн) по действию антинейтрино, возникающих в ядерном реакторе, на протоны $p + \bar{\nu} \rightarrow e^+ + n$. Вывод о поляризации нейтрино и антинейтрино (одновременно было выяснено различие между ними) был сделан в 1956—1957 гг. Ли и Янгом, а также Л. Д. Ландау.

Экспериментально установлено, что β -излучающие атомы наряду с электроном испускают антинейтрино, а β^+ -излучающие — вместе с позитроном испускают нейтрино:

$$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu} \quad \text{и} \quad p \rightarrow n + e^+ + \nu.$$

Кроме β -распада, нейтрино возникают также во многих других превращениях. Поскольку взаимодействие нейтрино с другими веществами пренебрежимо мало, их пробег огромен (для свинца он оценивается в 50 световых лет), то есть практически они не поглощаются веществом¹.

Существование антинейтрино указывает на то, что по своей природе нейтрино является совершенно другой частицей, чем обычный нейтральный фотон и π^0 -мезон, не имеющие античастиц (другими словами, их античастицы идентичны частицам, и они действительно нейтральны). Антинейтрино, напротив, отличается по своим физическим проявлениям от нейтрино: например, антинейтрино, возникшие в атомном реакторе в результате β -распада, превращают протоны в нейтроны с излучением позитронов ($p + \bar{\nu} \rightarrow n + e^+$), но не приводят к распаду нейтрона на протон и электрон, так как для этого требуется нейтрино ($n + \nu \rightarrow p + e^-$).

В более поздних исследованиях (Б. М. Понтекорво, 1962) было доказано существование четырех видов нейтрино. Упомянутые выше «хорошо известные» нейтрино и антинейтрино всегда возникают совместно с позитро-

¹ Подобное утверждение не вполне точно: именно процесс поглощения антинейтрино веществом (хотя он и идет с очень малым сечением) позволил обнаружить эти частицы в опыте Рейнесса и Коуэна. — *Прим. ред.*

ном и с электроном соответственно

$$n \rightarrow p^+ + e^- + \tilde{\nu},$$
$$\pi^- \rightarrow e^- + \tilde{\nu}$$

и

$$p^+ \rightarrow n + e^+ + \nu,$$
$$\pi^+ \rightarrow e^+ + \nu.$$

Однако нейтрино может появляться также вместе с мюоном, например

$$\Lambda^0 \rightarrow p^+ + \mu^- + \tilde{\nu}'$$

или

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu'.$$

Многочисленные опыты показывают, что эти «мюонные нейтрино» и названные выше «электронные нейтрино» не идентичны. Мюонные нейтрино также имеют античастицы.

Мезоны. Это частицы, у которых масса покоя больше, чем у электронов, но меньше, чем у протонов. Основываясь на теории ядерных сил, Юкава в 1935 г. предположил, что квантами поля сил, действующих между составными частями атомного ядра, являются частицы (названные мезонами), масса которых в 200—300 раз превышает массу электрона.

О существовании мезонов в космическом излучении (см. разд. IV, 7) стало известно в 1937 г. Начиная с 1947 г., когда для исследования воздействия на ядра атомов (например, углерода) α -частиц, ускоренных в циклотроне до энергии 380 МэВ, стали применять ядерные эмульсии, были обнаружены многие виды мезонов (μ -, π -, K -мезоны) с положительным, отрицательным или нулевым зарядом.

Масса μ -мезонов (мюонов μ^+ , μ^-) составляет около 207 электронных масс, их спин равен $1/2$; в среднем они распадаются за $2,2 \cdot 10^{-6}$ с по схемам:

$$\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu + \tilde{\nu} \quad \text{и} \quad \mu^- \rightarrow e^- + \nu + \tilde{\nu}.$$

Поскольку взаимодействие этих частиц (открытых в 1936 г.) с атомными ядрами очень слабое (они не идентичны мезонам Юкавы), их пробег относительно велик (в воздухе — много метров). «Жесткая» компонента космического излучения в нижних слоях атмосферы со-

стоит главным образом из μ -мезонов. μ -Мезоны возникают непосредственно из γ -квантов в процессе образования пар и в результате превращений π -мезонов. Положительный мюон является античастицей отрицательного мюона. По своим свойствам мюоны значительно отличаются от других мезонов (π - и K -мезонов). Спин мюона равен $1/2$, тогда как спин других мезонов равен нулю. По многим свойствам, исключая массу и нестабильность, мюоны подобны электронам, в некотором смысле их можно рассматривать как тяжелые электроны. Поскольку они слабо взаимодействуют с ядрами, их проникновение в атомные ядра аналогично проникновению электронов (они не изменяют никаких свойств атомного ядра, кроме распределения заряда и магнитного момента). Поэтому в последнее время принято относить мюоны не к мезонам, а к *лептонам* (вместе с электронами и нейтрино). Лептоны не ответственны за ядерные силы и возникают в процессах со слабым взаимодействием¹ (см. разд. III, 8). Роль мюонов в природе еще недостаточно ясна.

С участием μ -мезонов могут возникать также ионы молекул $(H-\mu-H)^+$, в которых мезон играет такую же роль, как связывающий электрон в обычном H_2^+ -ионе. Аналогичное образование возможно и с тяжелым водородом $(H-\mu-D)^+$. В этом ионе атомные ядра приблизительно в 200 раз ближе друг к другу, чем в ионе $(H-e-D)^+$. При этом чрезвычайно высока вероятность того, что эти ядра соединятся в ядро ${}^3\text{He}$ (${}^1\text{H} + \mu + {}^2\text{D} \rightarrow {}^3\text{He} + \mu$) и соответствующий процесс действительно происходит с заметной скоростью. Таким образом, μ -мезоны представляют собой катализаторы ядерного синтеза (разд. IV, 6), однако недостаточно эффективные для практического применения.

Как мы уже говорили, взаимодействие μ -мезонов с атомными ядрами очень слабое, и в этом их можно уподобить «тяжелым электронам», которые движутся вокруг атомного ядра по квантовым орбитам. Свойства возникших таким путем *мезоатомов* можно исследовать по рентгеновскому излучению, обусловленному измене-

¹ Исключение составляет электромагнитный процесс образования мюонных пар γ -квантами в сильном электромагнитном поле атомных ядер. — *Прим. ред.*

нием квантовых состояний мезона. Поскольку масса мезона составляет приблизительно 200 электронных масс, радиусы его боровских орбит приблизительно в 200 раз меньше радиусов соответствующих электронных орбит. Таким образом, мезон обращается вокруг атомного ядра на очень близком расстоянии, а его орбита и соответственно энергия в высшей степени зависят от электрических и магнитных свойств ядра. Следовательно, эти свойства можно изучать путем исследования излучения мезоатомов. Например, радиус наименьшей орбиты мезона в атоме свинца составляет приблизительно 10^{-12} см, то есть лишь немногим больше радиуса атомного ядра, и, по-видимому, мезон во время своего движения проникает в наружные области ядра. Благодаря этим исследованиям в последнее время удалось установить, что распределение заряда в ядре более плотное, чем предполагалось ранее.

π -Мезоны (пионы, π^- , π^+ , π^0). Масса π^+ - и π^- -частиц составляет 273 электронных массы (139,6 МэВ), а средняя продолжительность их жизни равна $2,60 \cdot 10^{-8}$ с, масса π^0 -частиц составляет 264 электронных массы (135,0 МэВ), продолжительность их жизни меньше $4 \cdot 10^{-16}$ с¹. Спин π -мезонов равен нулю.

π -Мезоны были открыты в 1947 г.² Эти частицы вступают в очень сильное взаимодействие с атомными ядрами (они идентичны мезонам Юкавы). Вследствие этого длина их пробега в веществе мала. Попадая на атомное ядро, π -мезон поглощается им, и ядро переходит в сильно возбужденное состояние. Возбужденное атомное ядро распадается на различные частицы, которые разлетаются по всем направлениям и оставляют в ядерной эмульсии след в виде звезды (см. рис. 26). Если же π -мезоны не сталкиваются с атомными ядрами, то они превращаются в μ -мезоны и нейтрино или в γ -фотоны:

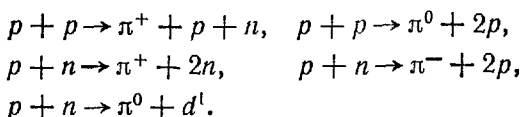
$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu; \quad \pi^- \rightarrow \mu^- + \bar{\nu} \quad \text{и} \quad \pi^0 \rightarrow 2\gamma.$$

(В редких случаях $\pi^0 \rightarrow e^+ + e^- + \gamma$.)

¹ По уточненным данным, это время составляет $0,8 \cdot 10^{-16}$ с. — *Прим. ред.*

² Это осуществили С. Ф. Пауэлл с сотрудниками, обнаружившие π -мезон в процессе его распада на μ -мезон и нейтрино методом ядерных эмульсий. — *Прим. ред.*

Так как π^+ -мезоны отталкиваются от атомных ядер, они могут проходить в веществе относительно большой путь (несколько метров). π -Мезоны возникают в результате соударений частиц высоких энергий с атомными ядрами, преимущественно в таких процессах:



Для исследования внутренней структуры нуклонов и мезонов важное значение имеют процессы образования пионов из нуклонов под действием γ -фотонов (вид фотоэлектрического эффекта), например



Эти процессы близки к резонансным, так как вызываются только фотонами определенных энергий (не меньших 230 МэВ).

K -мезоны (каоны K^+ , K^- , K_1^0 , K_2^0). Это элементарные частицы, масса которых составляет приблизительно 970 электронных масс, а спин равен нулю. Наблюдать возникновение и превращение этих частиц весьма трудно, поэтому их основные свойства удалось выяснить только в последнее время². Масса покоя K^+ - и K^- -мезонов равна $966 m_e$, средняя продолжительность жизни составляет $1,24 \cdot 10^{-8}$ с; они являются античастицами по отношению друг к другу. Нейтральные K -мезоны по отношению друг к другу также являются античастицами $K_1^0 = K^0$, $K_2^0 = \tilde{K}^0$; (или K_S^0 и K_L^0 соответственно. — *Ред.*) их массы равны ($974 m_e$), но средняя продолжительность жизни различна: для K_1^0 -мезона она составляет $0,89 \times 10^{-10}$ с, а для K_2^0 -мезона — $5,18 \cdot 10^{-8}$ с.

¹ Речь идет о низкоэнергетических процессах (сотни МэВ); при более высоких энергиях преобладающим является образование нескольких пионов. — *Прим. ред.*

² Впервые эти частицы были обнаружены (Рочестер, Батлер) в космическом излучении в 1947—1949 гг., и только к концу 50-х годов установили, что прежде предполагавшиеся различными τ -, θ - и V -мезоны принадлежат к группе K -мезонов.

По своим свойствам K -мезоны весьма «своеобразны» и во многих отношениях отличаются от ранее известных элементарных частиц. Это потребовало введения в теорию элементарных частиц дополнительных квантовых чисел (см. разд. III, 9). Нейтральные K -мезоны отличаются друг от друга по квантовым числам «странности» (для $K_1^0 S = +1$, для $K_2^0 S = -1$). Основываясь на законе сохранения странности, отсюда можно сделать вывод, что возникновение и превращение K_1^0 - и K_2^0 -мезонов происходит при существенно отличающихся друг от друга процессах. Характерное, в первое время вызывавшее много недоумений свойство K -мезонов состоит в том, что они принимают участие как в сильных так и в слабых взаимодействиях, но их поведение при этом различно. При сильном взаимодействии четность (см. разд. III, 8) и квантовое число странности не изменяются, однако при слабых взаимодействиях эти законы строго не выполняются. K -мезоны возникают всегда парами или вместе с гипероном, в частности, в результате взаимодействия π -мезонов с нуклонами

$$\begin{aligned}\pi^- + p^+ &\rightarrow \Lambda^0 + K^0, \\ \pi^- + p^- &\rightarrow \Sigma^- + K^-, \\ \pi^+ + p^+ &\rightarrow \Sigma^+ + K^+.\end{aligned}$$

В ускорителях они образуются, например, при взаимодействии пучка протонов с медью или танталом.

K -мезоны могут вступать в сильные взаимодействия с атомными ядрами или нуклонами, либо испытывать разного рода распады, в частности:

$$\begin{aligned}K^+ &\rightarrow \mu^+ + \nu, & K^- &\rightarrow e^- + \bar{\nu} + \pi^0, \\ K^+ &\rightarrow \pi^+ + \pi^0, & K_1^0 &\rightarrow \pi^+ + \pi^-, \\ K^+ &\rightarrow e^+ + \nu + \pi^0, & K_2^0 &\rightarrow e^+ + \pi^- + \nu, \\ K^- &\rightarrow \mu^- + \bar{\nu}, & K_2^0 &\rightarrow e^- + \pi^+ + \bar{\nu}, \\ K^- &\rightarrow \pi^- + \pi^0,\end{aligned}$$

В результате соударения с протонами они превращаются в другие элементарные частицы:

$$K^- + p^+ \rightarrow \begin{cases} \Sigma^+ + \pi^-, \\ K^0 + n, \\ \Lambda^0 + \pi^0, \\ \Sigma^0 + \pi^0, \\ \Sigma^- + \pi^+. \end{cases}$$

Закон сохранения, согласно которому разность чисел частиц и античастиц постоянна (разд. III, 8), не выполняется для K - и π -мезонов (в отличие от лептонов и барионов).

Гипероны [Λ^0 ; Σ^+ , Σ^- , Σ^0 ; Ξ^- , Ξ^0 , Ξ^-]. Это нестабильные элементарные частицы, у которых масса покоя больше, чем у протона, но меньше, чем у дейтрона; их средняя продолжительность жизни составляет $10^{-11} - 10^{-10}$ с. Спин этих частиц определить трудно, но, во всяком случае, он имеет полуцелое значение ($1/2$ или $3/2$). Гипероны возникают в космическом излучении, в ускорителях и т. д. при соударениях быстрых нуклонов с π - или K -мезонами, например

$$\begin{aligned} p^+ + \pi^- &\rightarrow \Lambda^0 + K^0, \\ p^+ + \pi^+ &\rightarrow \Sigma^+ + K^+, \\ p^+ + K^- &\rightarrow \Xi^0 + K^0. \end{aligned}$$

Если гипероны образуются парами или вместе с K -мезонами, то для них выполняется закон сохранения странности. Возможности их превращения весьма многообразны:

$$\begin{aligned} \Lambda^0 &\rightarrow p^+ + \pi^-, \\ \Sigma^+ &\rightarrow n + \pi^+, \\ \Xi^- &\rightarrow \Lambda^0 + \pi^-, \end{aligned}$$

Все гипероны имеют античастицы.

Гипероны, подобно K -мезонам, во многих отношениях являются частицами с «особыми» свойствами. Они возникают в реакциях совершенно другого типа, чем реакции их распада, а свойства гиперонов нельзя объяснить на основе теории элементарных частиц Дирака и Юкавы,

Λ^0 -гипероны, соединяясь с нуклонами, образуют атомные ядра, в которых нуклон замещен гипероном. Эти так называемые *гиперядра* (гиперфрагменты, например, ${}^3\text{H}$, ${}^5\text{He}$, ${}^9\text{Be}$) могут возникать при столкновениях элементарных частиц высокой энергии (нуклонов, мезонов и т. д.). Средняя продолжительность жизни гиперядра меньше 10^{-10} с: в результате распада гиперона они превращаются в обычные атомные ядра. Превращение может сопровождаться излучением мезона

$$\Lambda^0 \rightarrow \pi^- + p^+ \quad \text{или} \quad \Lambda^0 \rightarrow \pi^0 + n,$$

например,

$${}^5\text{He} \rightarrow {}^4\text{He} + {}^1\text{H} + \pi^-$$

(мезонный распад); нередко оно происходит и без мезонного распада, тогда гиперон, вступая во взаимодействие с нуклоном ядра, сам превращается в нуклон

$$\Lambda^0 + p^+ \rightarrow n + p^+.$$

Энергия связи гиперонов в гиперядрах составляет 0,2—0,6 МэВ; исследования этой энергии позволяют судить о силах, действующих между нуклонами и гиперонами.

Элементарные резонаисы (резонансы, резононы). Это частицы с очень коротким средним временем жизни (10^{-20} — 10^{-23} с) и с различными массами (130—2700 МэВ). Вследствие короткого времени жизни они распадаются еще до того, как успеют покинуть атом или атомное ядро, в котором возникли¹. С помощью современной экспериментальной техники траектории этих частиц обнаружить невозможно. Об их существовании свидетельствуют только косвенные данные.

Резонансы возникают при взаимодействии частиц с очень большой энергией. Их исследование стало возможным в результате развития физики частиц высоких энергий, главным образом после появления ускорителей на энергии порядка ГэВ и больших пузырьковых камер с жидким водородом. Эти частицы были открыты после экспериментов Ферми (1952) по измерению зависимости поперечного сечения рассеяния пионов высоких энергий

¹ Это утверждение не вполне точно: при высоких энергиях, когда сказывается релятивистское удлинение времени, резонансы могут испытывать взаимодействие в том же ядре до распада. — *Прим. ред.*

на протонах жидкого водорода (величина сечения σ по существу является характеристикой степени взаимодействия частиц, см. разд. IV, 2). Первый из нескольких максимумов на кривой зависимости $\sigma(E)$ наблюдается при 200 МэВ (рис. 35). Наличие максимумов свидетельствует о явлениях резонансного характера. Продукты распада, происходящего в результате столкновения пио-

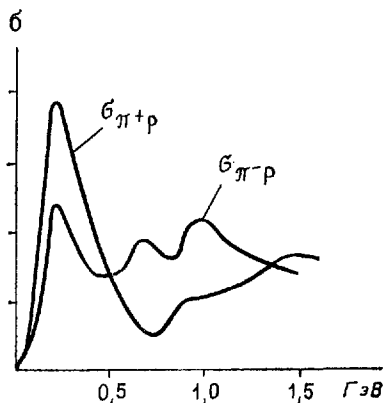
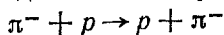
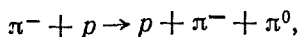


Рис. 35. Зависимость поперечного сечения рассеяния σ положительных и отрицательных пионов на протонах от энергии пионов. Максимумы соответствуют образованию резонансов.

нов с протонами, разлетаются в «аномальных» направлениях, то есть не в тех направлениях относительно точки рождения частиц, которые следовало бы ожидать на основании закона сохранения импульса, если считать эти частицы независимыми с момента их возникновения. Из характера рассеяния следует вывод: при столкновениях образуется некая независимая сложная частица, которая сразу после возникновения распадается. Следовательно, траектории продуктов распада определяются не динамикой столкновения, а процессом распада. Таким образом, наблюдаемые после рассеяния пион и протон не являются непосредственными продуктами реакции



или



а возникают после образования короткоживущего промежуточного комплекса-резонанса (формально его обозна-

чают как πp)¹, который распадается сразу после очень малого пробега

$$\begin{aligned}\pi^- + p &\rightarrow \pi p, \\ \pi p &\rightarrow p + \pi^-, \\ \pi p &\rightarrow p + \pi^- + \pi^0.\end{aligned}$$

Резонансы возникают не только при столкновениях протонов с пионами, но и других частиц с достаточно высокой энергией. Сейчас известно около 200 элементарных резонансов с различной массой, временем жизни 10^{-21} — 10^{-23} с и т. д. В последнее время резонансы часто обозначают буквами N , Δ , Λ , Σ , Ξ , Ω (индексы, стоящие у букв справа в скобках, указывают массу частицы, выраженную в МэВ); какой-либо общепринятой единой системы обозначений пока не существует.

Согласно эксперименту, для образования элементарного резонанса требуется, чтобы энергия сталкивающихся частиц была не выше какого-то заданного уровня и имела строго определенное значение. В этом отношении возникновение резонансов аналогично возбуждению атома, которое вследствие дискретности квантовых состояний также происходит только при определенных значениях энергии. Это подтверждает гипотезу, согласно которой резонансы, возможно, не являются особыми частицами, а представляют собой различные возбужденные состояния уже известных частиц (поэтому резонансы иногда называют *резонансными состояниями элементарных частиц*).

Несмотря на предпринимаемые усилия, создать более или менее удовлетворительную теорию резонансов пока не удалось. Исходя из подобия отдельных свойств, среди резонансов удалось выделить некоторые общие группы (октетов, декаплетов, мультиплетов), которые в системе резонансов играют такую же роль, как периоды и столбцы в системе химических элементов. Однако несовершенство теории не позволяет установить, какого рода резонансы возможны в природе.

Известные ныне элементарные частицы представлены в табл. 10. Она включает только стабильные при сильном взаимодействии частицы со временем жизни больше

¹ Подобные резонансы барионного типа теперь обозначают символами N или Δ с указанием спина в виде индексов, а массы — в скобках. — *Прим. ред.*

Таблица 10

Семейство	Название	(обозначение)	Среднее время жизни, с	Масса покоя		Спин	Заряд, Q	Баронный заряд, B	Лентонный заряд, L	Изотопический спин, I	Иррадиация в тоническом I ₂	Странность	Распад
				m _e	МэВ								
Ходовые частицы	Фотон	γ	∞	0*	0		0	0	0				
	Электрон, нейтрино	ν, ν_e	∞	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{2}$	0	0	+1				
	Мюон, нейтрино	μ	∞	$< 8 \cdot 10^{-4}$	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{2}$	0	0	+1				
	Электрон	e^-, e	∞	1	0,511	$\frac{1}{2}$	-1	0	+1				
	Позитрон	$e^+, \bar{e}$	∞	1	0,511	$\frac{1}{2}$	+1	0	-1				
	Очистка, мюон	μ^-	$2,2 \cdot 10^{-6}$	207	105,7	$\frac{1}{2}$	-1	0	+1				$e^- + \nu_e + \bar{\nu}_e$
	Полужит, мюон	μ^+	$2,2 \cdot 10^{-6}$	207	105,7	$\frac{1}{2}$	+1	0	-1				$e^+ + \bar{\nu}_e + \nu_e$
Лептонный													

Образов.	Изон	π^-	$2,6 \cdot 10^{-8}$	273	139,6	0	-1	0	1	-1	0	$\mu^- + \bar{\nu}_\mu$, $e^- + \bar{\nu}_e$
Положит.	Изон	π^+	$2,6 \cdot 10^{-8}$	273	139,6	0	+1	0	1	-1	0	$\mu^+ + \nu_\mu$, $e^+ + \nu_e$
Нейтр.	Изон	π^0	$0,8 \cdot 10^{-16}$	264	135,0	0	0	0	1	0	0	$\gamma + \gamma$, $\gamma + e^- + e^+$
Каоны	K^-	K^-	$1,2 \cdot 10^{-8}$	966	493,8	0	-1	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$\mu^- + \bar{\nu}_\mu$, $\mu^- + \bar{\nu}_\mu + \pi^0$, $e^- + \bar{\nu} + \pi^0$, $\pi^- + \pi^0$, $\pi^- + \pi^+ + \pi^-$
												$\mu^+ + \nu_\mu$, $\mu^+ + \nu_\mu + \pi^0$, $e^+ + \nu_e + \pi^0$, $\pi^+ + \pi^0$, $\pi^+ + \pi^- + \pi^+$
												$\pi^+ + \pi^-$, $\pi^0 + \pi^0$
												$\pi^+ + \pi^- + \pi^0$, $\pi^- + \mu^+ + \nu_\mu$, $\pi^- \rightarrow e^+ + \nu_e$

Семейство	Название	Обозначение	Среднее время жизни, с	Масса покоя		Спин	Число квантов, заряд, D	Вариантный заряд, B	Число лептонов, заряд, L	Изотопический спин, I	Проекция изотопического спина, I ₃	Число странности	Распад
				m ₀	M, B								
Барионы	Протон	p	∞	1836,1	938,3	$\frac{1}{2}$	+1	+1	0	$\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0	-
	Антипротон	$\bar{p}$	∞	1836,1	938,3	$\frac{1}{2}$	-1	-1	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	-
	Нейтрон	n	$1,01 \cdot 10^3$	1838,6	939,6	$\frac{1}{2}$	0	+1	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$p + e^- + \bar{\nu}_e$
	Антинейтрон	$\bar{n}$	$1,01 \cdot 10^3$	1838,6	939,6	$\frac{1}{2}$	0	-1	0	$\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0	$\bar{p} + e^+ + \nu_e$
	Дельта-минус	Δ^-	$2,6 \cdot 10^{-10}$	2183	1115	$\frac{1}{2}$	0	+1	0	0	0	-1	$p + \pi^-; n + \pi^0$

Сигма -- гиперон	Σ^-	$1,6 \cdot 10^{-10}$	2343	1198	$\frac{1}{2}$	-1	+1	0	1	-1	-1	$n + \pi^-$
	Σ^+	$0,8 \cdot 10^{-10}$	2328	1189	$\frac{1}{2}$	+1	+1	0	1	+1	-1	$n + \pi^+; p + \pi^0$
	Σ^0	10^{-14}	2333	1192	$\frac{1}{2}$	0	+1	0	1	0	-1	$\Lambda^0 + \gamma$
Кси -- гиперон	Ξ^-	$1,7 \cdot 10^{-10}$	2385	1321	$\frac{1}{2}$	-1	+1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	-2	$\Lambda^0 + \pi^-$
	Ξ^+	$0,3 \cdot 10^{-10}$	2589	1326	$\frac{1}{2}$	+1	+1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	+2	$\Lambda^0 + \pi^0$
	Ξ^0	$2 \cdot 10^{-10}$	2572	1314	$\frac{1}{2}$	0	+1	0			-2	$\Lambda^0 + \pi^0$
Омега -- гиперон	Ω^-	$0,7 \cdot 10^{-10}$	3278	1675	$\frac{3}{2}$	-1	+1	0	0	0	-3	$\Xi^- + \pi^0; \Lambda^0 + K^-$

10⁻¹⁶ с. Смысл величин B , I , I , S мы объясним позже (разд. III, 9).

Субэлементарные частицы. Большое число (около двухсот) элементарных частиц и «правильность» (симметрия) их свойств заставляют предполагать, что каждая элементарная частица, возможно, построена из нескольких общих субэлементарных частиц подобно тому, как ядра около 100 химических элементов составлены из двух стабильных частиц. На основании экспериментальных данных и теоретических построений Гелл-Манн (1964) предположил, что «горячие» частицы (адроны, разд. III, 10) состоят из трех субэлементарных частиц, названных им кварками². Все известные свойства адронов можно описать, предполагая, что существуют кварки со следующими характеристиками³:

Название	Обозначение	Электрический заряд	Спин	Барионный заряд	Гиперзаряд	Странность
p -кварк	q_1	$+\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0
n -кварк	q_2	$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0
λ -кварк	q_3	$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$-\frac{2}{3}$	-1

Электрический заряд кварков и антикварков (в отличие от всех известных до сих пор частиц, имеющих заряд ± 1 или 0) является дробным. Масса покоя кварков больше массы покоя протона (по мнению некоторых ученых, превосходит ее примерно в десять раз). Однако, поскольку в результате сильного взаимодействия кварки объединяются в адроны с освобождением огромного количества энергии и, следовательно, с такой большой потерей массы, что масса элементарной частицы, возникающей из двух или нескольких кварков, меньше массы одного кварка (см. разд. III, 17), предполагается, что частицы имеют следующий состав: протон — $q_1 q_2 q_3$, пион — $q_2 \bar{q}_2$, Ω -гиперон — $q_3 q_3 q_3$.

Ссылка к табл. 10.

¹ По современным данным время жизни и масса Ξ^+ -гиперона не отличаются от таковых для Ξ^- -гиперона, и Ξ^+ следует считать античастицей Ξ^- . Значительно изменились также данные о временах жизни Ξ^0 - и Ω^- -гиперона. — *Прим. ред.*

² По немецки Quark-мелочь, пустяк.

³ Для описания недавно открытого нового класса адронов (ψ -частиц) потребовалось ввести предположение о существовании еще одного кварка. — *Прим. ред.*

Предпринимается немало попыток доказать существование кварков, но пока безуспешно. Причины этого могут быть различны: энергия существующих в настоящее время ускорителей недостаточно высока для расщепления элементарных частиц на кварки (кстати, этим оправдывается планирование исключительно дорогостоящего строительства еще более крупных ускорителей), кварки возникают чрезвычайно редко, законы их движения настолько отличаются от известных нам, что при настоящем уровне измерительной техники появление кварков невозможно обнаружить.

Тем не менее гипотеза кварков позволила не только объяснить уже известные экспериментальные факты, но и предсказать некоторые явления, впоследствии подтвержденные экспериментально. Это уже само по себе свидетельствует в пользу их существования¹. В настоящее время еще неизвестно, являются ли кварки действительно частицами, или их можно рассматривать только как некий математический аппарат, вспомогательное средство для теоретического описания элементарных частиц. Даже если кварки реальны, все равно остается вопрос, являются ли они независимыми частицами, или же это различные состояния других частиц (возможно, кварки не частицы, а лишь характеристики их). Определенно ответить на эти вопросы поможет только опыт.

8. Взаимодействия элементарных частиц

Современная наука считает, что общие свойства Вселенной определяются четырьмя фундаментальными типами взаимодействия (и соответствующими им силами): сильное, электромагнитное, слабое и гравитационное. Каждому типу взаимодействия соответствует свое физическое поле, посредством квантов которого и осуществляется взаимодействие. В физике элементарных частиц имеют значение только первые три типа взаимодействия,

¹ Сейчас в теории кварков создано такое же положение, как в XIX в. в атомной теории: тогда были высказаны многочисленные гипотезы, построенные на законе весовых отношений, объяснены основные черты атомной структуры химических соединений, однако законченную атомную теорию удалось создать только на рубеже столетий, когда стали возможны непосредственные наблюдения поведения атома.

роль гравитации ничтожно мала. С характером взаимодействий связаны особенности вызываемых ими превращений.

Типичным примером *сильного взаимодействия* может служить взаимное притяжение и отталкивание составных частей атомного ядра (протонов, нейтронов и пионов)¹. В процессах сильного взаимодействия способны принимать участие все известные частицы, за исключением электрона, фотона, мюона и нейтрино; их масса покоя не менее 137 МэВ. Силы, обусловленные сильным взаимодействием, при сравнимых условиях примерно в 100—1000 раз превышают электромагнитные, однако их действие распространяется на очень малое расстояние, примерно на 10^{-13} см. Квантами соответствующего поля являются пионы и, возможно, каоны. При определенных условиях сильное взаимодействие очень прочно связывает частицы, в результате образуются материальные системы с высокой энергией связи, например атомные ядра.

Электромагнитное взаимодействие, как мы уже говорили, примерно в 100—1000 раз слабее сильного взаимодействия, но значительно более дальнodelствующее². Взаимодействие такого типа свойственно электрически заряженным частицам. Носителем электромагнитного взаимодействия является не имеющий заряда фотон (квант) электромагнитного поля. В процессе электромагнитного взаимодействия электроны и атомные ядра соединяются в атомы, атомы в молекулы и т. д. В определенном смысле это взаимодействие является основным в химии и биологии.

Слабое взаимодействие возможно между различными частицами. Но проще всего его исследовать на лептонах, которые не принимают участия в сильном взаимодействии. При сравнимых условиях оно в 10^{14} раз слабее

¹ Строго говоря, пионы не могут считаться составными частями атомного ядра, поскольку они являются только посредниками (виртуальными квантами), дискретным образом переносящими взаимодействия между составными частями ядра. — *Прим. ред.*

² Электромагнитные силы уменьшаются пропорционально квадрату расстояния. Это не слишком резкое уменьшение, и выражение «протяженность действия» здесь, собственно, не правомочно. Сильное взаимодействие падает с расстоянием по экспоненциальному закону, то есть достаточно круто, и в этом случае понятие «протяженность действия» вполне уместно.

сильного. Считается, что слабое взаимодействие простирается на расстояние 10^{-22} см¹. Оно связано главным образом с распадом частиц (например, с β -распадом), то есть с происходящими в атомном ядре превращениями нейтрона в протон, электрон и антинейтрино. Согласно современному уровню наших знаний, слабое взаимодействие не приводит к связыванию частиц.

Гравитационное взаимодействие является слабейшим; при сравнимых условиях соответствующие ему силы в 10^{39} раз меньше сил сильного взаимодействия, но дальность их действия очень велика. Гравитационное взаимодействие вызывает только притяжение, оно доминирует в космических масштабах (включая небесные тела), в атомах им можно пренебречь.

Для всех четырех фундаментальных типов взаимодействия выполняются законы сохранения энергии, импульса, момента количества движения и электрического заряда, а также симметрии «частица — античастица» (см. разд. III, 19). Другие законы сохранения (например, барионного числа, гиперзаряда, изотопического спина, спина, четности) обязательно справедливы лишь для процессов сильного взаимодействия, но не всегда действительны для электромагнитных и слабых взаимодействий. Из этого следует, например, что при сильном взаимодействии не существует разницы между «правым» и «левым», но при многих процессах со слабым взаимодействием природа делает различие между «правым» и «левым».

В природе, как правило, проявляется не один, а одновременно несколько типов взаимодействия; свойства многих частиц определяются всеми четырьмя типами. Например, протон — частица с сильным взаимодействием, но вследствие наличия электрического заряда она принимает участие также в электромагнитном взаимодействии. Далее, так как протон может возникнуть вследствие β -распада нейтрона, то есть процесса слабого взаимодействия, он связан и со слабым взаимодействием. И наконец, протон участвует в гравитационном взаимодействии, так как тела, состоящие из протонов,

¹ С этим трудно согласиться: известны аргументы в пользу того, что даже на расстояниях $\sim 10^{-17}$ см слабые взаимодействия достигают той же величины, что и электромагнитные. — *Прим. ред.*

имеют вес. Такие частицы, как электрон, мюон и нейтрино, не принимают участия в сильном взаимодействии.

Следует отметить (раньше на это недостаточно обращали внимание), что фундаментальные взаимодействия, за исключением гравитации, проявляются не только как притяжение, но и как отталкивание; соответствующие силы не только связывают частицы друг с другом, но и могут удерживать их на некотором расстоянии друг от друга. Таким образом возникают сложные тела, составные части которых находятся друг от друга на относительно больших расстояниях (например, атомы в молекуле, нуклоны в атомном ядре). Точно так же отталкивание проявляется в упругом соударении и рассеянии частиц.

Фундаментальные взаимодействия приводят к уничтожению или созданию частиц. Например, при столкновении нейтрона и протона могут возникать два нейтрона и π^+ -мезон, при соударении достаточно высокой энергии возможно образование частиц, масса которых превышает массу соударяющихся частиц. С помощью процессов такого рода в ускорителях можно получать искусственные частицы, более тяжелые, чем протон или нейтрон.

От силы взаимодействия зависит время, в течение которого совершается превращение элементарных частиц. Ядерные реакции, связанные с сильными взаимодействиями (например, взаимодействие одного нуклона с другим, находящимся в непосредственной близости от него, или поглощение π -мезона протоном), разыгрываются в течение 10^{-24} — 10^{-23} с. Это приблизительно тот кратчайший интервал времени, в течение которого частица, ускоренная до высокой энергии, до скорости, близкой скорости света, проходит через элементарную частицу размером порядка 10^{-13} см. Изменения, обусловленные электромагнитными взаимодействиями, осуществляются в течение 10^{-19} — 10^{-21} с, тогда как превращения, вызываемые слабыми взаимодействиями (например, распад элементарных частиц¹), занимают в основном порядка 10^{-10} с. По времени различных превращений можно судить о силе связанных с ними взаимодействий.

¹ Исключение составляют π^0 -мезоны с продолжительностью жизни 10^{-16} с, а также Σ^0 -гипероны, время жизни которых $< 10^{-14}$ с: их распад обусловлен электромагнитными взаимодействиями.

Если распады с сильным и слабым взаимодействиями равновероятны, то доминирует быстрый распад с сильным взаимодействием. Однако, как показывает опыт, в ядре элементарные частицы обладают иными свойствами, чем вне его. Так, свободный нейтрон радиоактивен (период полураспада около 12 мин), но во многих атомных ядрах он стабилен. Тем не менее, если в ядре число нейтронов намного превышает число протонов, ядро оказывается нестабильным; период его β -распада очень сильно зависит от состава ядра.

Спонтанный (происходящий без соударений) распад элементарных частиц определяется не только взаимодействиями, но и другими факторами. В частности, необходимой (но не достаточной) предпосылкой для спонтанного распада является следующее: масса и одновременно энергия распадающейся частицы должны быть больше, чем у всех продуктов распада. Например, масса нейтрона, равная $1839 m_e$, больше суммы $(1836 + 1) m_e$ масс протона и электрона; здесь разность, равная двум электронным массам, обеспечивает возможность возникновения антинейтрино, требуемого для осуществления распада, оставшаяся же энергия переходит в кинетическую энергию продуктов распада. Однако вследствие различных ограничивающих закономерностей («квантовых запретов») распадается не каждая частица, обладающая достаточно высокой для этого энергией.

Элементарные частицы могут образоваться в результате взаимодействий всех трех типов. Частицы, принимающие участие в сильных взаимодействиях (мезоны, барионы), возникают главным образом в процессах, в которых проявляются сильные взаимодействия. Лептоны не способны участвовать в сильных взаимодействиях, они происходят из других элементарных частиц или возникают в виде пар (частица + античастица) из фотонов.

9. Свойства симметрии и законы сохранения для элементарных частиц

Как показал эксперимент, при превращениях элементарных частиц сумма определенных характеристик частиц остается постоянной во время процесса, то есть у взаимодействующих частиц она точно такая же, как и у частиц, возникших в результате превращения. Оказа-

лось, что, кроме известных классической физике, в микромире действуют и другие законы сохранения; иными словами, наряду с ранее известными элементарные частицы обладают и другими свойствами, сумма которых при превращениях также остается неизменной. К подобным свойствам относятся барионный заряд, изотопический спин и квантовое число странности. Некоторые законы сохранения строго выполняются для любого процесса, другие справедливы лишь в исключительных случаях.

Электрический заряд является очень важной характеристикой элементарных частиц. Электрический заряд элементарной частицы (если она таковой имеет) всегда равен заряду электрона или позитрона. Если абсолютную величину заряда принять за единицу, то заряд любой элементарной частицы будет равен 0 или ± 1 (а заряд составной частицы, например α -частицы, равен целому кратному этой единицы со знаком $+$ или $-$). Закон классической физики о сохранении электрического заряда действителен и в физике элементарных частиц, поэтому при взаимодействии частиц суммы их элементарных зарядов до и после соударения должны быть точно равны между собой. В изолированной материальной системе разность положительных (Q^+) и отрицательных (Q^-) зарядов, то есть величина $Q = Q^+ - Q^-$, постоянна. Этот закон сохранения в значительной степени ограничивает число возможных процессов. Например, по этой причине два электрона при соударении не могут превратиться в электрически нейтральные фотоны или нейтрино ($e^- + e^- \not\rightarrow 2\gamma$, в этом случае сумма зарядов до превращения равна -2 , а после превращения — нулю), хотя подобный процесс происходит при столкновении электрона и антиэлектрона ($e^- + e^+ \rightarrow 2\gamma$). По существу, стабильность электрона есть следствие из этого закона.

Барионный заряд. Опыт показывает, что существуют и другие законы, которые препятствуют протеканию определенных процессов даже тогда, когда все остальные предпосылки для их осуществления налицо. Так, тяжелые частицы (барионы) никогда не превращаются в легкие (лептоны); например, протон нельзя превратить в позитрон и фотон или путем столкновения с нейтроном — в позитрон и нейтрино, хотя это не противоречит законам сохранения энергии, импульса и электри-

ческого заряда. Следовательно, наряду с законом сохранения электрического заряда действует еще один закон сохранения, согласно которому алгебраическая сумма барионов не может изменяться. Этот так называемый *барионный заряд* (или барионное число) может быть положительным, отрицательным или равняться нулю. Закон сохранения барионного заряда выражает тот экспериментальный факт, что в изолированной материальной системе (а возможно, и во Вселенной) разность чисел барионов и антибарионов постоянна.

Численное значение барионного заряда (как и любой другой величины) зависит от выбора единицы. Согласно определению, барионный заряд любого бариона (независимо от других его свойств) равен $+1$, любого антибариона -1 , а всех других элементарных частиц — нулю. (Барионный заряд протона и нейтрона равен $+1$, антипротона и антинейтрона -1 , а электрона 0 .) Если в изолированной системе число барионов и антибарионов составляет соответственно B^+ и B^- , их разность $B = B^+ - B^-$ сохраняется постоянной.

Из закона сохранения барионного заряда следует, что из фотона или лептона барион возникает только вместе со своей античастицей и соответственно только с ней может превратиться в фотон или лептон (в этом случае разность чисел частиц и античастиц не изменяется). Поэтому никогда не может образоваться только один антипротон, он появляется вместе с протоном. Так, при соударении протонов антипротон возникает только вместе с еще одним протоном;

$$p + p \rightarrow p + p + p + \bar{p},$$

и это обстоятельство существенно повышает энергетический порог процесса образования антипротона.

Из закона сохранения барионного заряда следует, что среди продуктов спонтанного распада одного бариона всегда должен присутствовать один барион. Закон сохранения барионного заряда тесно связан со стабильностью атомного ядра: вследствие его существования протоны и нейтроны ядра, несмотря на сильное взаимодействие между ними, не превращаются в лептоны или фотоны.

Как показывает опыт, в изолированной материальной системе (а возможно, и вообще во Вселенной) разность

чисел лептонов и антилептонов также постоянна. Этот закон природы, подобно закону сохранения барионного заряда, можно сформулировать, введя понятие лептонного заряда (или лептонного числа): разность лептонных зарядов остается неизменной во всех процессах (*закон сохранения лептонного заряда*). Согласно определению, лептонный заряд электрона и нейтрино равен $+1$, позитрона и антинейтрино -1 , а фотона и π -мезона — нулю. Одно из следствий закона сохранения лептонного заряда состоит в том, что лептоны и антилептоны могут возникать или аннигилировать только попарно. Аналогия между барионным и лептонным зарядами, с одной стороны, и электрическим зарядом, с другой, заключается не только в том, что для тех и других строго выполняется закон сохранения, который ограничивает возможности превращений, но также и в том, что заряды частиц и античастиц противоположны по знаку и равны по величине. Однако барионный и лептонный заряды существенно отличаются от электрического заряда, так как последний обуславливает электромагнитное взаимодействие, а первые не связаны ни с какими силовыми действиями.

Фотоны и π^0 -мезоны не имеют античастиц; их электрический, барионный, лептонный заряды и магнитный момент равны 0, они «действительно нейтральные частицы» — нейтральнее, чем нейтрон, имеющий барионный заряд $(+1)$, магнитный момент и способный превращаться в частицы с электрическим зарядом. Поэтому π^0 -мезон может непосредственно превращаться в фотоны.

Изотопический спин (изоспин). Опыт также показывает, что у некоторых частиц с сильным взаимодействием идентичны и многие другие свойства (спин, четность, близки массы), но различны электрические заряды. Эти частицы объединены в группу, так называемый зарядовый (или изотопический) мультиплет (например, протон и нейтрон; π^+ , π^- и π^0 -мезоны; Σ^+ , Σ^- и Σ^0 -гипероны). Такая классификация обоснована тем, что члены одного зарядового мультиплета представляют по существу одну и ту же частицу в различных зарядовых состояниях. Кроме того, в атомных ядрах действующие между протоном и нейтроном ядерные силы обладают зарядовой симметрией, то есть независимы от заряда; это также свидетельствует о том, что протон и нейтрон представляют собой различные зарядовые состояния одной и

той же частицы — нуклона. (Обусловленные зарядом кулоновские силы не зависят от ядерных сил.) Поэтому сильное взаимодействие между двумя частицами не изменяется, когда заряд переходит от одной частицы к другой (так называемая *изотопическая инвариантность* сильного взаимодействия).

Чтобы выразить независимость сильного взаимодействия от заряда, было введено понятие *изотопического спина* (*изоспина*), численная величина которого показывает, сколько частиц в данном зарядовом мультиплете. Это название выбрано неудачно, так как здесь речь идет не о спине в обычном понимании этого термина, и оно относится не к изотопам, а к частицам равной массы (поэтому выражение *изобарический спин* было бы более уместным). Название «спин» было выбрано потому, что в квантовой механике для изотопического спина формально действительны те же правила, как и для спинового квантового числа.

Математически изотопический спин описывается вектором I , который определен в так называемом изотопическом, или зарядовом, пространстве (это исключительно математический инструмент, не имеющий никакого отношения к обычному пространству). Величина $2I + 1$ (где I — абсолютное значение вектора) показывает число членов зарядового мультиплета; проекция вектора на ось z I_z позволяет судить об электрическом заряде частицы. Например, изотопический спин нуклона $I = 1/2$, его мультиплет имеет два члена: протон и нейтрон; для протона $I = +1/2$, для нейтрона $I = -1/2$. Изотопический спин π -мезона $I = 1$, соответственно его зарядовый мультиплет состоит из трех членов (π^+ , π^- , π^0). В случае сильных взаимодействий при превращениях мультиплета общий изотопический спин остается неизменным (*закон сохранения изотопического спина*), но его z -компонента изменяется. При электромагнитных и слабых взаимодействиях (например, при β -распаде) закон сохранения изотопического спина выполняется не строго.

Изотопический спин проявляется только у частиц с сильным взаимодействием (в котором принимают участие π -мезоны), для лептонов и фотонов оно не имеет смысла. Изотопический спин используется как важный параметр при исследованиях взаимодействий между различными зарядовыми мультиплетами.

На основе I_z -компоненты изотопического спина и барионного заряда частицы с сильным взаимодействием можно вычислить ее электрический заряд Q (за единицу его принято абсолютное значение электронного заряда),

$$Q = \frac{1}{2} B + I_z.$$

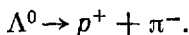
Так, барионный заряд протона $B = +1$, компонента изотопического спина $I_z = \frac{1}{2}$, а заряд $Q = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$. В случае античастиц знаки противоположны.

Гиперзаряд. Он определяется из электрического заряда Q и z -компоненты изотопического спина частицы с сильным взаимодействием

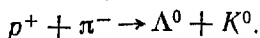
$$Y = 2(Q - I_z).$$

Гиперзаряд элементарной частицы принимает значения $-1, 0, +1$. В процессе сильных и электромагнитных взаимодействий Y остается неизменным (*принцип сохранения гиперзаряда*), а при слабых взаимодействиях может менять свое значение.

Странность¹. Как показывает опыт, существует группа элементарных частиц (K -мезоны и гипероны) «особого» вида, превращения которых нельзя объяснить посредством законов, действительных для других элементарных частиц. Эти «странные» частицы обладают рядом общих свойств: продолжительность их жизни очень мала; они возникают не поодиночке, а только парно; они распадаются в процессах со слабым взаимодействием, а возникают в процессе с сильным взаимодействием; их электрический заряд не соответствует соотношению $Q = \frac{1}{2}B + I_z$. Например, Λ^0 -гиперон распадается вследствие слабого взаимодействия в течение приблизительно 10^{-10} с по схеме



Такой процесс, однако, необратим: соударение протона и π -мезона приводит к образованию Λ^0 -гиперона только при достаточно высокой энергии, когда одновременно с гипероном может возникнуть K^0 -мезон:



¹ Английское «strangeness», немецкое «Seltsamkeit» (Besonderheit).

Это происходит при сильном взаимодействии приблизительно за 10^{-23} с.

Из эксперимента следует, что подобного рода частицы, кроме вышеназванных, имеют еще одно свойство, которое существенно влияет на их превращения. Это свойство называют *странностью*¹ S , ее величина определяется как квантовое число так, чтобы для электрического заряда элементарной частицы выполнялось следующее соотношение:

$$Q = \frac{1}{2} B + I_z + \frac{1}{2} S.$$

Для нуклонов и π -мезонов $S = 0$, но для K -мезонов и гиперонов $|S| > 0$ (см. табл. 10).

Установлено, что в процессах с сильным взаимодействием алгебраическая сумма странностей участвующих частиц остается постоянной (*закон сохранения странностей*), но в процессах со слабым взаимодействием она может изменяться. Поэтому в приведенном выше примере при столкновении протона с π -мезоном не может образоваться только Λ^0 -гиперон (в противном случае странность вместо 0 станет -1).

Зарядовая симметрия. Это свойство элементарных частиц и других материальных систем состоит в следующем: если знак заряда какой-нибудь частицы изменить на противоположный (зеркальное отображение заряда) или частицу поменять на соответствующую ей античастицу, то физические закономерности материальной системы не изменятся; это так называемая *C-симметрия*², зарядовая симметрия, или симметрия мира — антимира. Такая симметрия следует, например, из точного равенства масс дейтрона и антидейтрона, синтезированных на самых больших ускорителях, то есть из равенства дефектов масс, возникающих при образовании антидейтрона из антипротона и антинейтрона и дейтрона из протона и нейтрона. Таким образом, равенство энергий, освобождающихся при взаимодействии частиц, полученных зеркальным отображением, свидетельствует о равенстве

¹ Обозначение « S » для странности не имеет отношения ни к символу состояния с побочным квантовым числом $l = 0$, ни к спин-овому квантовому числу.

² Знак C происходит от английского слова charge (заряд).

сил, действующих между нуклонами и антинуклонами. Подтверждением этого является также величина массы антигелия, полученного на Серпуховском ускорителе.

Зеркальное отображение заряда означает изменение знака не только электрического, но и любого другого заряда. Например, барионный заряд нейтрона $+1$, антинейтрона -1 . В соответствии с законом сохранения барионного заряда при аннигиляции нейтрона и антинейтрона возникают мезоны с нулевым барионным зарядом $+1 + (-1) = 0$.

Согласно вышеизложенному, C -симметрия не означает, что при зеркальном отображении заряда материальная система не изменяется. Неизменными остаются только силы взаимодействия. C -симметрия распространяется лишь на процессы сильного взаимодействия. При слабом взаимодействии уже наблюдается различие между полученными зеркальным отображением объектами (частицей и античастицей).

Временная (T -) симметрия¹. Она означает *обратимость* элементарных процессов микромира во времени. Процессы с участием элементарных частиц могут проходить и в обратном направлении: в результате взаимодействия продуктов реакции возникают те же частицы, из которых они когда-то образовались. Другими словами, процессы, происходящие при взаимодействии элементарных частиц, можно обратить, если изменить на обратное течение времени (обращение времени называют *T -преобразованием*²). Если при изменении временного направления пространственные координаты и заряд остаются неизменными, мы говорим о слабом отображении времени (*T -отображении*). Симметрия T -отображения в одинаковой мере действительна для процессов сильного, слабого и электромагнитного взаимодействий (утверждение обратного пока еще остается бездоказательным).

¹ Знак T происходит от английского слова time (время).

² Если бы превращения элементарных частиц можно было снять на киноплёнку, то при прокручивании ее в обратном направлении мы получили бы тоже реальный, существующий на самом деле процесс. Если мы поступим аналогичным образом с фильмом, рассказывающем о макротелах, то получим совершенно ирреальную картину (например, при обратном просмотре плёнки, на которой снято, как разбился стакан или столкнулись два автомобиля, не получится картины, соответствующей реальному явлению).

Сильное временное отображение означает обращение направления временных процессов вместе с заменой на противоположный знака заряда (*ТС-отображение*). Симметрия *ТС-отображения* имеет место только для сильных и электромагнитных взаимодействий, а в процессах слабого взаимодействия она нарушается.

Четность. Одно из главных свойств нашего материального мира — симметрия реального объекта относительно зеркального отображения. Каждый физический объект остается неизменным, если поменять местами «правое» и «левое» и все вращения (вместе с осями и выделенными направлениями) заменить на противоположные. До 1957 г. предполагалось, что каждая материальная система может существовать в двух зеркально симметричных друг относительно друга формах, свойства которых абсолютно тождественны, то есть материальные системы *инвариантны относительно зеркального отражения*.

До 1932 г. считалось, что в микромире наблюдается асимметрия относительно электрического заряда, так как положительный заряд принадлежит протону, а отрицательный — электрону, частице почти в две тысячи раз меньшей массы. Однако в результате открытия позитрона (а позже и остальных античастиц) стало очевидным наличие у каждой элементарной заряженной частицы парной частицы с зарядом противоположного знака, то есть античастицы. (Дирак предсказал это уже в 1928 г.)

Проблема зеркальной симметрии может быть исследована (в очень упрощенном виде) методами квантовой механики, в настоящее время наиболее достоверно описывающей закономерности форм движения в атомной физике. Как мы уже знаем, в квантовой механике состояние частицы или системы частиц (атомов и т. д.) описывается волновой функцией $\psi(x, y, z)$ ¹. Функция ψ^2 дает статистическую вероятность координаты частицы, характеризует ее энергию и т. д. Если любую координату частицы заменить на координату, равную ей по величине, но противоположную по знаку (так называемое *слабое отображение координат, инверсия, Р-пре-*

¹ Если система состоит из множества частиц, волновая функция содержит координаты каждой частицы.

образование)¹, то функция ψ^2 остается неизменной: $\psi^2(x, y, z) = \psi^2(-x, -y, -z)$. Инверсия соответствует отображению перпендикулярной зеркалу T оси Y правосторонней прямоугольной системы координат, после чего последняя становится левосторонней² (рис. 36). Таким образом, при описании явлений инверсия равнозначна переходу от правосторонней к левосторонней системе координат. А поскольку пространство гомогенно и изотропно (то есть его свойства одинаковы в любой точке и в любом направлении³), то явления природы и

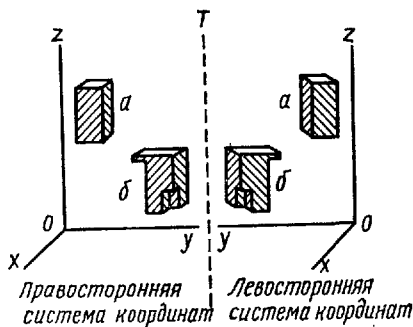


Рис. 36. Операция инверсии: четность $+1$ (а), четность -1 (б).

описывающие их законы не зависят от того, в какой системе координат, право- или левосторонней, они описываются (*P-симметрия*⁴). Этот факт выражается неизменностью при инверсии функции ψ^2 . В атомной физике это свойство носит название *четности*. Функция ψ^2 может быть неизменной в двух случаях: 1. $\psi(x, y, z) =$

¹ Слабое отображение координат не изменяет времени и знака заряда. При сильном отображении (*PC*-преобразовании) время остается неизменным, а вместе с преобразованием координат изменяются на противоположные и знаки зарядов.

² В правосторонней прямоугольной системе координат оси x , y и z следуют друг за другом в направлении, противоположном вращению часовой стрелки, в левосторонней системе — по направлению вращения. В остальном эти системы координат полностью тождественны.

³ Это справедливо только вдали от больших масс, создающих сильное гравитационное поле, и в отсутствие других сильных физических полей. Последние, согласно теории относительности, изменяют свойства пространства.

⁴ Знак P указывает на сохранение четности (паритета).

$= \psi(-x, -y, -z)$; 2. $\psi(x, y, z) = -\psi(-x, -y, -z)$, так как $\psi^2 = (-\psi)^2$. Согласно квантовой механике, оба они отражают реальную действительность. Для некоторых частиц (например, протона и нейтрона) справедливо соотношение 1, их четность $P = +1$ («четные» системы). Для других же справедливо равенство 2. Их четность $P = -1$ («нечетные» системы). Определенная таким образом четность становится параметром типа квантового числа.

Четность системы, состоящей из нескольких частиц, равна произведению четностей отдельных частиц.

Наличие двух видов четности можно наглядно проиллюстрировать следующим образом: существуют геометрические тела, отражение которых в зеркале полностью тождественно с оригиналом (см. рис. 36, а) и совпадает с ним при совмещении (*положительная четность*). В противоположность им тела, не имеющие оси симметрии, параллельной оси OZ (см. рис. 36, б), невозможно совместить с их зеркальным отражением, хотя форма тела и его отражения одинакова (*отрицательная четность*). Таковы, например, правая и левая рука и т. д. В последнем случае мы получаем форму, абсолютно тождественную с формой оригинала при повторном отражении. Таким образом на рис. 36, а показана система с четностью $+1$, на рис. 36, б — система с четностью -1 .

На основе изучения реакций атомных ядер, атомов и взаимодействия элементарных частиц с электромагнитным полем установлено, что при сильных взаимодействиях в изолированной системе суммарная четность остается неизменной (*принцип сохранения четности*). Этот принцип очень важен при исследовании превращений атомных ядер и элементарных частиц (например, исключив возможность изменения четности, легче интерпретировать экспериментальные результаты). Можно показать, что принцип сохранения четности свидетельствует о равнозначности с точки зрения описания явлений природы правых и левых систем координат, то есть о зеркальной симметрии природы (*P-симметрии*). Как видно из рис. 36, после двукратного отображения мы и в случае б получим тело первоначальной формы (как в случае а).

Изменение четности означало бы следующее: при зеркальном отображении вместо тела типа а на рис. 36

возникло бы тело типа б, зеркальное отображение дает тело, не тождественное первоначальному. Значит, природа не была бы зеркально симметричной и все явления зависели бы от того, в какой системе координат, право- или левосторонней, мы их описываем (это возможно только в том случае, если пространство не гомогенно и не изотропно).

Прежде предполагалось, что принцип сохранения четности (*P*-симметрия) — общий закон природы. Однако в 50-х годах стали известны процессы, которые не согласуются с этим принципом. Одним из них является распад K^+ -мезона $K^+ \rightarrow \pi^+ + \pi^+ + \pi^-$ или $K^+ \rightarrow \pi^+ + \pi^0$. Так как четность пионов -1 , четность системы в первом уравнении -1 , а во втором $+1$. Далее можно доказать, что существует только один K^+ -мезон, а его четность неопределенна: либо $+1$, либо -1 . Таким образом, принцип сохранения четности недействителен для распада K^+ -мезона. В результате интенсивного изучения этого вопроса Ли и Янг (1956) пришли к следующему выводу: *принцип сохранения четности выполняется только при сильных взаимодействиях* (таких, как взаимодействие составных элементов атомных ядер), а также при электрических и магнитных взаимодействиях, но *недействителен для слабых взаимодействий* (например, при распаде мезонов или β -распаде радиоактивных ядер).

Ограниченность действия принципа сохранения четности экспериментально впервые установила Ву (1957) в опытах с β -распадом радиоактивного ^{60}Co , полученного искусственным путем. При сохранении четности интенсивность β -излучения в этом процессе должна иметь симметричное распределение по отношению к спине ядра. Опыт, который проводился при абсолютной температуре $0,06\text{ K}$ с использованием сильных магнитных полей (для ориентирования всех ядерных спинов в одном направлении), показал отсутствие симметрии в распределении интенсивности β -излучения: в направлении ориентации ядерных спинов вылетало значительно меньше электронов, чем в противоположном. Выяснилось также, что β -излучение атомных ядер с параллельными спинами имело поляризацию и большинство спинов вылетающих электронов было ориентировано в направлении ядерных спинов. Таким образом, *изменение четности при β -распаде* установлено эксперимен-

тельно. Симметрия в указанных процессах отсутствует и, по-видимому, атомы обладают здесь каким-то свойством, вследствие которого одно направление (например, левостороннее вращение) отличается от противоположного.

Изменение четности при слабых взаимодействиях как будто свидетельствует об отсутствии в природе симметрии относительно зеркального отображения, о негомогенности и неизотропности пространства, о неинвариантности законов природы относительно право- и левосторонней систем координат. Однако это противоречит той трактовке пространства, которая подтверждается всеми другими экспериментами. При дальнейшем развитии теории сначала Ландау, а затем Ли и Янг предложили считать законы природы инвариантными не относительно простой инверсии (то есть замены правого на левое), а относительно преобразования, при котором вместе с изменением знака координат все находящиеся в системе частицы заменяются античастицами (*комбинированная инверсия, комбинированная четность, CP-симметрия, сильное зеркальное отображение пространства*). Согласно этому правилу, атом останется неизменным только в том случае, если при смене всех направлений на противоположные одновременно заменить протоны, нейтроны и электроны антипротонами, антинейтронами и антиэлектронами. Таким образом, асимметрия, вызывающая несохранение четности, оказывается не свойством пространства, а свойством частиц. С позиции новой теории, процессы сильного взаимодействия (и очень быстрые процессы) с достаточной степенью точности инвариантны и относительно простой инверсии, а процессы слабого взаимодействия (относительно медленные процессы) — только относительно комбинированной инверсии. По отношению к простой инверсии принцип сохранения четности на них не распространяется.

Выводы. Как было показано в этой главе, *P*- и *C*-симметрии по отдельности действительны только для сильного взаимодействия. Для процессов же слабого взаимодействия разница между предметом и его зеркальным отражением, то есть между частицей и античастицей, существенна. В этих процессах четность может изменять знак на противоположный. В процессах слабого взаимо-

действия действительна только комбинированная *СР*-симметрия. Как предполагается в настоящее время, *СР*-симметрия одинаково действительна для сильных, слабых и электромагнитных взаимодействий, то есть является общим законом природы.

Слабое отражение времени, или изменение направления течения времени на противоположное, не изменяет законов поведения частиц (*Т*-симметрия). В микромире имеет место также и *СРТ*-симметрия (*сильное полное зеркальное отражение пространства*): все законы микромира остаются неизменными, если вместе с изменением пространственных координат и знака заряда изменить на противоположное и направление временной оси (противоречащие этому наблюдения пока недостоверны). *Сильное отображение времени*, то есть обращение знака заряда и времени при сохранении пространственных координат, не изменяет процессов сильного и электромагнитного взаимодействий (*СТ*-симметрия). Слабое взаимодействие этим видом симметрии не обладает. Ограничена применимость и *РТ*-симметрии — обращения временной и пространственной координат (*слабое полное отображение*).

Таким образом, круг законов сохранения для частиц значительно расширяется: кроме закона сохранения материи, существуют законы сохранения энергии, импульса, электрического и барионного зарядов, а также инвариантность относительно комбинированной инверсии. Закон сохранения изотопического спина необязателен для электромагнитных взаимодействий. Иногда нарушается закон сохранения четности, и не всегда система обладает зарядовой симметрией (например, при слабых взаимодействиях).

Согласно эксперименту, чем сильнее взаимодействие, доминирующее в данном процессе, тем больше законов сохранения действительно для него. Возможно, поэтому некоторые частицы, стабильные относительно сильного взаимодействия, распадаются при слабом взаимодействии.

Не каждая частица может принимать участие во всех видах взаимодействий. Например, фотон способен только к электромагнитному взаимодействию, а нейтринно — только к слабому; электрон и мюон участвуют в электромагнитном и слабом взаимодействиях. По-

сколько некоторые законы сохранения действительны для всех процессов без исключения, по-видимому, определенные свойства частиц не изменяются даже при самых глубоких превращениях. Это наиболее важное доказательство *единства материального мира*. При различных преобразованиях могут возникать формации с самыми неожиданными свойствами. Такие формации представляют собой особые виды материи. В большинстве своем законы движения различных видов материи качественно отличаются друг от друга. Но существуют также законы, общие для всех видов материи.

10. Систематизация элементарных частиц; проблема антивещества

Известные в настоящее время элементарные частицы с точки зрения их свойств можно разделить на отдельные группы (см. табл. 10).

Группы элементарных частиц. 1. Следует отличать элементарные частицы с дробным ($1/2$, $3/2$...) спином от частиц с целым или нулевым спином. Все частицы с дробным спином, *фермионы*, подчиняются принципу Паули: в изолированной материальной системе две такие частицы не могут находиться в одинаковом квантовом состоянии. Распределение фермионов по энергиям описывается статистикой Ферми—Дирака. Фермионы делятся на лептоны и барионы, к которым относятся стабильные частицы, составляющие атом (электроны, протоны и нейтроны), а также нейтрино, мюоны и гипероны. Разность числа фермионов и антифермионов остается постоянной при любых превращениях элементарных частиц (*закон сохранения фермионного числа, или ферми-заряда*).

Для *бозонов*, частиц с целым и нулевым спином, принцип Паули недействителен. В изолированной системе в одном квантовом состоянии может существовать неограниченное количество таких частиц. Распределение бозонов по энергиям подчиняется статистике Бозе—Эйнштейна.

2. Электрический заряд элементарных частиц составляет $+1$, -1 или 0 .

3. К стабильным элементарным частицам относятся протон, антипротон, электрон, позитрон, фотон и, как

предполагается, нейтрино. Остальные частицы нестабильны, и при отсутствии столкновений за время 10^{-23} с — 12 мин они спонтанно распадаются на более легкие частицы.

4. Барионный заряд равен $+1$ или -1 . К барионам относятся нуклоны (протоны, нейтроны) и гипероны. Масса любого бариона больше, чем масса частицы, не имеющей барионного заряда¹.

5. Частицы с массой, меньшей массы барионов, можно разделить на три группы: фотоны, лептоны (легкие фермионы) — нейтрино, электроны и мюоны, то есть частицы, не принимающие участия в сильных взаимодействиях и ядерных силах, — и бозоны (π - и K -мезоны), играющие определяющую роль в ядерных взаимодействиях.

6. Фотон и нейтрино могут двигаться только со скоростью света. Встретив на пути препятствие, которое способно помешать движению с такой скоростью, они (так как их масса покоя равна нулю) превращаются в другой вид материи.

7. Каждой частице, за исключением фотона и π^0 -мезона, соответствует античастица. Масса покоя и спин античастиц такие же, как и у соответствующих им частиц, но электрический заряд, барионный заряд и странность имеют противоположный знак. При столкновении частицы с соответствующей ей античастицей всегда образуются фотоны или мезоны, то есть происходит аннигиляция: $e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma$; при столкновении же друг с другом двух частиц или античастиц фотоны и мезоны не образуются ($e^- + e^- \not\rightarrow 2\gamma$). Частицы одного вида при столкновениях друг с другом ведут себя точно так же, как соответствующие им античастицы, разница между ними проявляется только при встрече частиц двух различных видов.

8. В зависимости от активности в ядерных процессах частицы делятся на *холодные* и *горячие*².

Холодные частицы возникают уже под воздействием сравнительно малой энергии (эВ — несколько МэВ).

¹ Это правило нарушается для открытых в 1975 г. ψ -частиц с нулевым барионным зарядом. — *Прим. ред.*

² Подобного рода терминология весьма условна и не получила распространения в современной литературе. — *Прим. ред.*

С другими частицами они вступают только в электромагнитные и слабые взаимодействия, в сильных взаимодействиях не участвуют. К холодным частицам относятся фотоны (спин равен 1), нейтроны, электроны и мюоны (спин равен $1/2$). Холодные частицы со спином $1/2$ называются *лептонами*. К этой группе принадлежат все частицы с массой покоя, меньшей 130 МэВ. Электроны и мюоны имеют отрицательный или положительный заряд и, если исключить различие в массе, похожи по своим свойствам. Остальные лептоны электрическим зарядом не обладают. Все лептоны, за исключением мюона, стабильны. Стабильность электронов (электрон — это наименьшая по массе частица, обладающая электрическим зарядом) обеспечивает закон сохранения электрического заряда, благодаря стабильности нейтрино двух видов выполняется закон сохранения лептонного числа.

Горячие частицы (адроны) — это частицы, способные к сильным взаимодействиям. Для их возбуждения необходима высокая энергия (порядка МэВ — ГэВ). При столкновениях друг с другом вследствие сильного взаимодействия горячие частицы претерпевают очень быстрые изменения. К адронам относятся составные части атомного ядра, барионы и мезоны. Все адроны, за исключением протона, нестабильны. Среднее время их жизни очень различно. Около 70% адронов (в настоящее время их известно более 200) имеют среднюю продолжительность жизни 10^{-22} — 10^{-23} с (*резонансы*).

Частицы со средним временем жизни 10^{-10} с с момента своего рождения до распада проходят путь длиной около 3 см, оставляя в камере Вильсона, пузырьковой камере или на фотоэмульсии хорошо видимый след. Поэтому место рождения, распада и траекторию этих частиц можно установить путем непосредственного наблюдения. Траектория частицы со средним временем жизни 10^{-15} с в фотоэмульсии не превышает 10^{-5} см, поэтому она с трудом измерима. Частицы с еще меньшим временем жизни можно обнаружить только косвенно (например, по резонансному увеличению сечения рассеяния пионов на атомных ядрах). Частицы со средним временем жизни 10^{-20} с распадаются уже в пределах атома, в котором они возникли, а со средним временем жизни 10^{-23} с в пределах ядра.

Общая теория адронов пока не создана, хотя на их исследование затрачены немалые усилия. Будем надеяться, что изучение адронов приведет к более глубокому познанию свойств материи и характера действующих между частицами сил. Некоторые закономерности свойств адронов уже установлены. В частности, известны адроны с почти одинаковой массой, но разными зарядами (мультиплеты). Согласно Гелл-Маниу, частицы с одинаковыми спином и странностью, но различными изотопическим спином и гиперзарядом можно объединить в «супермультиплеты». На основе этого была предсказана и открыта частица Ω -гиперон. Экспериментальные и теоретические исследования адронов относятся к числу основных проблем современной ядерной физики.

В настоящее время известно, какую роль играют в природе протоны, нейтроны, электроны, пионы, фотоны и нейтрино. Роль остальных элементарных частиц в построении материального мира пока недостаточно ясна.

Элементарные частицы как качественно новый уровень делимости материи. Элементарные частицы на самом деле не элементарны, то есть не «неделимы», как думали раньше, а обладают внутренней структурой, могут распадаться и превращаться одна в другую. Об их строении пока мало известно, тем не менее на основе некоторых фактов можно утверждать, что элементарные частицы представляют собой некий новый вид материи, качественно отличный от более сложных частиц. Различие между ними так велико, что к элементарным частицам неприменимы категории простого и сложного, составной части и структурного целого, то есть понятие внутренней структуры, к которому мы привыкли при рассмотрении атомных ядер, атомов, молекул и макроскопических тел.

Такие понятия, как простое и сложное, составная часть и структурное целое, вообще говоря, весьма относительны. Например, атомное ядро сложно и обладает структурой по отношению к нуклонам, которые являются более простыми составными частями этого ядра. Но по сравнению с атомом, состоящим из ядра и электронов, ядро выглядит относительно простым. В свою очередь атом по отношению к молекулам является простой частицей и т. д. В структурной иерархии материальных

систем атомное ядро, атом, молекула, кристалл и т. д. образуют каждый свой один-единственный *структурный уровень*, так что составляющие его тела относительно просты по сравнению с телами следующего уровня и являются его составными частями. С другой стороны, они *относительно сложны* по сравнению с телами, лежащими в структурной иерархии на более низком уровне и являющимися в свою очередь их составными частями.

Все тела, начиная с атомных ядер до материальных тел самого большого размера, обладают следующим общим свойством: в каждом из них можно выделить относительно простые и в *структурной иерархии* лежащие непосредственно под ними структурные элементы, которые почти в неизменном виде или изменяясь лишь незначительно в определенной статистической системе образуют данное тело. Точно так же и каждое тело можно разделить непосредственно на составные части, из которых оно возникло. Соединение и разделение (буквально «раздробление») — по сути своей равнозначные процессы. Например, молекула данного химического вещества может быть образована из некоторого числа определенных атомов и разложена только точно на такие же атомы. Само собой разумеется, что сложное целое обладает большей массой, чем масса каждой из составляющих его частей по отдельности, хотя вследствие дефекта масс (см. разд. III, 14) масса сложного тела меньше, чем сумма масс этих частей.

Для элементарных частиц это положение не действительно. Продукты распада элементарной частицы не более просты, чем распадавшаяся (точнее, «преобразовавшаяся») частица. Они также являются элементарными частицами. Следовательно, согласно нашим современным представлениям, продукты распада в этом случае находятся на том же уровне структурной иерархии, что и породившая их частица. Например, из γ -кванта при определенных условиях возникает пара электрон — позитрон, из нейтрона — протон, электрон и нейтрино. По γ -квант или нейтрон не более сложны и не более просты, чем пара электрон — позитрон или протон и электрон. Кроме того, γ -квант, протон и электрон можно получить и в других реакциях. Следовательно, один и тот же объект может быть построен из разных составных

частей и может распадаться на различные элементы. Почти каждая элементарная частица может быть «составной частью» любой другой элементарной частицы.

С другой стороны, структурное целое не обязательно больше, чем каждая из составляющих его частей в отдельности. Его масса может быть и намного меньше. Например, в некоторых случаях из нуклона и антинуклона образуется мезон, масса которого значительно меньше массы нуклона. Это обусловлено тем, что высвобождающаяся при возникновении элементарной частицы энергия E уносит такую массу ($m = E/c^2$), что продукт реакции уже не похож на первоначальную частицу. Понятия «простого» и «сложного», «составной части» и «структурного целого» в мире элементарных частиц имеют совершенно иное содержание, чем в атомной физике и макрофизике.

Строение элементарных частиц нельзя описать, пользуясь привычными понятиями: их невозможно представить в виде изолированных, отделенных друг от друга сферических объектов, статистически распределенных в системе. Здесь необходимы совершенно новые понятия, учитывающие отсутствие в структуре элементарных частиц тех составных частей, из которых они образовались. При распаде эти составные части рождаются из продуктов распада только в момент превращения. В новых понятиях должна учитываться и возможность различных способов возникновения элементарных частиц из определенного круга составных элементов, и возможность различных путей распада на разные составные части, то есть неоднозначность процессов образования и распада. Однако пока остается лишь ожидать выработки новых понятий, которые правильно отражали бы объективную реальность.

Специфичность элементарных частиц проявляется и в энергетических взаимодействиях. Энергия материальных тел от макроскопических объектов до атомных ядер складывается из двух частей: собственной энергии mc^2 (см. разд. I, 3), соответствующей массе тела m , и суммы энергий связи составных элементов (см. разд. III, 14 и VI, 9). Хотя эти два вида энергии и неотделимы друг от друга, но в корне различны по своей природе.

На различных уровнях структурной иерархии энергия связи весьма различна. В молекуле энергия связи

атомов по порядку величины составляет несколько эВ (такую энергию необходимо затратить для разрушения химической связи), энергия связи электронов в атоме — несколько тысяч эВ, энергия связи нуклонов в атомном ядре достигает порядка нескольких МэВ. В отличие от этого собственная энергия массы величиной 1 а. е. составляет 931 МэВ. Следовательно, в атомном ядре и более крупных материальных телах сумма энергий связи не достигает и 1% собственной энергии, то есть общая энергия определяется в основном собственной энергией.

Так как энергия связи на каждом уровне в структурной иерархии, начиная с атома и выше, на порядок величины меньше нижележащего уровня, то, затрачивая некоторое количество энергии (немного превышающее энергию связи данного уровня) на разложение тела, мы приходим к однозначной составной структуре. Например, с помощью энергии в несколько эВ мы можем разложить молекулу только на атомы, но в самих атомах при этом не происходит заметных изменений. Поэтому для энергий такой величины атомное ядро относительно просто и неизменно, молекулы расщепляются на атомы только единственным путем и только единственным образом образуются из этих атомов. Под воздействием энергии в несколько МэВ ядра расщепляются на нуклоны, но нуклоны при этом изменяются незначительно.

Итак, собственная энергия объектов, от макроскопических тел до атомных ядер, *намного превышает энергию связи составных частей*, и энергия связи элементов структур каждого уровня такова, что с помощью несколько большей энергии возможно осуществить вполне однозначное деление структуры на составные части.

Однако с элементарными частицами дело обстоит совершенно иначе. Собственная энергия электрона равна примерно 0,5 МэВ; тем не менее, хотя электрон, несомненно, также имеет внутреннюю структуру (наши знания о ней пока недостоверны), его нельзя разложить на составные элементы, даже затрачивая энергию в сотни МэВ. Подобное положение распространяется и на другие элементарные частицы: по современным представлениям, *их энергия не раскладывается на собственную энергию и энергию связей частиц в свободном состоянии*. Поэтому элементарная частица не содержит частиц, из которых она возникла в более или менее неизменной

форме. Последние в процессе образования претерпевают настолько коренные превращения, что становятся неузнаваемыми. Согласно современной теории, структура элементарных частиц описывается посредством непрерывно возникающих и снова распадающихся «*виртуальных*» *частичек* (например, мезон строится из виртуального пуклона и антипуклона, которые в процессе аннигиляции непрерывно исчезают, а затем образуются снова). По существу формальное привлечение виртуальных частиц означает, что внутреннюю структуру элементарных частиц невозможно описать через другие частицы в обычном смысле этого слова (то есть на «языке» частиц), для этого требуются совершенно новые понятия.

Итак, элементарные частицы на самом деле не элементарны, они имеют структуру и могут превращаться в другие частицы. Элементарные частицы образуют особый вид материи, который качественно отличается от более сложных объектов. Эти частицы представляются нам относительно элементарными, поскольку на современном уровне наших знаний мы не в состоянии установить частицы, из которых их можно было бы построить. К тому же составные элементы модифицируются настолько, что характер единого целого у элементарных частиц выражен намного сильнее, чем у тел более сложной структуры. Однако категория элементарной частицы, вероятно, не является исключительной.

Проблема антивещества. Вследствие аннигиляции частица и античастица не могут длительное время существовать независимо друг от друга. Поэтому как Земля, так и вся наша Галактика состоят из частиц, а античастицы возникают в небольших количествах лишь при переходных процессах (например, под влиянием космического излучения).

Античастицы также могут образовывать атомы: ядро антиатома имеет отрицательный заряд (оно состоит из антипротонов и антинейтронов), а его электронную оболочку образуют позитроны. На самых мощных ускорителях уже удалось получить антидейтерий ($\bar{D}$) и антигелий (${}^3\bar{He}$)¹, при этом установлено, что антиатомы имеют такие же свойства, как и соответствующие им атомы. Не исключено, что где-то во Вселенной суще-

¹ Антиядра 3He были впервые получены в Серпухове. — *Прим. ред.*

ствуют галактики, состоящие из антиатомов («антимиры»). Нашим современным знаниям о галактиках мы обязаны электромагнитному излучению. Однако с его помощью установить существование антимира невозможно, так как квант электромагнитного поля, фотон, одинаков для частицы и античастицы, то есть изменение состояния электронов вызывает такое же испускание фотонов, как и изменение состояния позитронов. Следовательно, электромагнитные спектры соответствующих друг другу атомов и антиатомов тождественны.

Вместе с тем существование нейтрино открывает принципиальную возможность обнаружения далеких антимиров. С одной стороны, Солнце и другие звезды излучают нейтрино в значительных количествах и вследствие колоссальной проникающей способности этих частиц нейтринные потоки доходят до нас даже от далеких галактик. С другой стороны, процессы, протекающие с излучением нейтрино в нашем мире, отличаются от процессов, проходящих с излучением антинейтрино в антимире (и наоборот), поскольку нейтрино и антинейтрино — разные частицы. Таким образом, с помощью *нейтринной спектроскопии* (когда этот метод будет достаточно разработан) мы сможем установить, какими же частицами (атомами или антиатомами) вызвано излучение, приходящее к нам из данной галактики.

11. Состав и механические свойства атомных ядер

Согласно современной теории, атомные ядра состоят из протонов и нейтронов (Д. Д. Иваненко, Гейзенберг, 1932 г.). Число протонов Z равно *порядковому номеру* элемента, сумма Z и числа нейтронов N есть *массовое число* (число нуклонов) $A = Z + N$. Массовое число совпадает с округленным до целого числа значением атомной массы отдельного изотопа. Поскольку протон и нейтрон представляют собой различные состояния одной и той же частицы, нуклона (разд. III, 9), возможно, что в атомном ядре индивидуальные протоны и нейтроны не существуют длительное время, а электрический заряд Z распределяется в результате обмена между A нуклонами.

Атомная масса изотопа не точно равна сумме масс свободных нуклонов и электронов, так как масса ча-

стично теряется вместе с энергией, освобождающейся при возникновении атомного ядра.

Размеры атомных ядер с достаточной степенью точности определяются в экспериментах по рассеянию нейтронов и быстрых электронов на ядрах. Если ядро в первом приближении считать шарообразным, то, согласно экспериментальным данным, его радиус $R = r_0 A^{1/3}$, где $r_0 = (1,2—1,5) \cdot 10^{-13}$ см. Объем ядра составляет $(7—10) \times 10^{-39}$ см³, а его плотность, равная $(1,2—2,4) \cdot 10^{14}$ г/см³ (то есть 120—240 млн. т/см³!), только в незначительной степени зависит от порядкового числа.

На основании обстоятельных исследований удалось установить, что ядра многих атомов (главным образом, редкоземельных и находящихся в конце периодической системы элементов) не шарообразны, а обладают несколько вытянутой или приплюснутой формой. Ядро не имеет резко выраженных границ, так как плотность вблизи границы ядра не обращается сразу в нуль, а падает асимптотически. Плотность электрического заряда ядра на его границе падает до нуля в пределах слоя шириной около 10^{-13} см (Хофштадтер, 1959).

Атомное ядро не равномерно заполнено материей нуклонов, по-видимому, они занимают только часть объема ядра. Это следует из того, что радиус тяжелых ядер составляет $(7—8) \cdot 10^{-13}$ см, то есть 7—8 ферми¹, а их удельный объем на нуклон равен $7 \cdot 10^{-39}$ см³. Радиус нуклона составляет около $(0,7—0,8) \cdot 10^{-13}$ см, а его объем около $(1,5—2) \cdot 10^{-39}$ см³. Безусловно эти цифры недостаточно точны, но тем не менее из них следует, что для движения нуклонов в ядре (о котором свидетельствуют многочисленные явления) имеется много места.

До сих пор строение атомного ядра (распределение нуклонов) детально не изучено. По-видимому, его можно исследовать с помощью электронного микроскопа, учитывая при этом волновой характер электронов. Однако для этого необходимы электроны такой высокой энергии, чтобы длина электронной волны была много меньше размеров нуклона. В настоящее время в нашем распоряжении имеются только электроны с длиной волны, по порядку величины равной размерам нуклонов.

¹ В ядерной физике в качестве единицы длины иногда используют 1 ферми = 10^{-13} см.

Ускорители будущего, вероятно, позволят получить электроны меньшей длины волны, пригодные для структурных исследований внутреннего строения атомного ядра и нуклона¹.

Площадь геометрического сечения атомного ядра πR^2 составляет примерно 10^{-24} см² (1 барн).

На основе многочисленных спектроскопических исследований и других экспериментов доказано, что нуклоны в ядре, с одной стороны, движутся по различным орбитам, а с другой — обладают собственным моментом количества движения, то есть спином. Таким образом, в динамическом отношении система нуклонов в известной степени подобна системе электронов в атоме. Механический момент количества движения ядра определяется *орбитальным моментом* и *спином*. Обычно общий механический момент ядра называют *ядерным спином* (включающим спиновый и орбитальный моменты нуклонов). Моменты количества движения в ядре подчиняются соотношению, подобному условиям квантования электронов в атомной оболочке.

Спин нуклонов равен $\pm 1/2$, спиновый момент составляет $\pm \sqrt{1/2(1/2 + 1)} h/2\pi = \sqrt{3}/2 \cdot h/2\pi$; это означает, что направление спинового момента совпадает с направлением орбитального момента или противоположно ему. Спин ядер с четным числом протонов и нейтронов равен нулю.

В сложных атомных ядрах механические моменты большинства нуклонов попарно компенсируют друг друга. Это следует из того, что механические моменты атомных ядер, как правило, меньше простой суммы моментов нуклонов. (Равенство означало бы, что моменты всех нуклонов параллельны друг другу.)

12. Магнитный и электрический моменты атомных ядер

Многие атомные ядра имеют магнитный момент. Впервые это доказал Штерн (1933) в опытах по откло-

¹ Это требование оказалось в значительной степени выполненным уже в 1970 г., когда в строй вступил линейный ускоритель электронов в Стенфорде (США) на энергию 21 ГэВ, в том же году на основе соответствующих опытов Р. Фейман (США) сформулировал гипотезу о точечных структурных элементах нуклона — паргонах. — *Прим. ред.*

нению быстрых протонов в неоднородном магнитном поле. Разработанные с тех пор методы позволяют определять магнитные моменты ядер по так называемой сверхтонкой структуре оптических атомных спектров, по чередованию интенсивностей линий в полосатых спектрах молекул, содержащих одинаковые ядра (например, N_2), с помощью ядерно-магнитной резонансной спектроскопии (разд. V, 7) и т. д.

Магнитный момент ядра обусловлен спинowymi моментами протона и нейтрона, а также орбитальным моментом движения протона внутри ядра. Магнитным моментом обладают все ядра, у которых результирующий механический момент отличен от нуля.

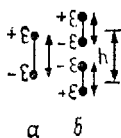


Рис. 37. Схемы диполя, а (дипольный момент el) и квадрупольного, б (квадрупольный момент $2lh/e$).

Согласно квантовой теории, механическому моменту количества движения $\hbar/2\pi$ в ядре соответствует ядерный магнетон. В действительности же наблюдается значительное отклонение от него, теоретически не объясненное до сих пор.

Опыт показывает, что атомные ядра не имеют электрического дипольного момента. Это служит доказательством того, что в ядре центр тяжести электрически заряженных протонов совпадает с центром тяжести нейтронов, то есть протоны и нейтроны распределены равномерно во всех частях ядра. Однако распределение заряда не у всех атомных ядер сферически симметрично; у многих ядер наблюдается концентрация зарядов вблизи полюсов, соответствующих оси спина, и на экваторе. Такие ядра обладают *электрическим квадрупольным моментом* (рис. 37). Его существование было доказано при исследованиях сверхтонкой структуры атомных или молекулярных спектров, в которых обнаружено, что энергия атомов или молекул в связанном состоянии зависит от ориентации ядра по отношению к другим частям атома или молекулы. Из наличия квадрупольного момента сле-

дует, что распределение заряда в ядре (а вместе с ним и само ядро) не имеет формы шара, а либо вытянуто вдоль оси спина подобно сигаре, либо сплюснуто, как эллипсоид вращения. Первое распределение соответствует положительному, а второе — отрицательному квадрупольным моментам.

Значения квадрупольных моментов различных ядер лежат в пределах от $+8 \cdot 10^{-24}$ до $-1,5 \cdot 10^{-24}$ единиц CGS. Квадрупольный момент, спин и магнитный момент атомов с четными порядковым номером и массовым числом равны нулю.

13. Ядерные силы

Нуклоны в атомных ядрах, несмотря на отталкивающие положительно заряженных протонов друг от друга, очень сильно связаны между собой. Об этом свидетельствует высокая стабильность ядер и тот факт, что для расщепления ядра требуется чрезвычайно большая энергия (много МэВ). Сила, связывающая нуклоны, не идентична силе всемирного тяготения; как показывают расчеты, если бы действовала только эта сила, ядро распалось бы вследствие отталкивания положительных зарядов. Внутри ядра господствуют другие силы, подчиняющиеся совершенно иным законам. Природа ядерных сил составляет одну из важнейших, но до сих пор не решенных проблем современной физики.

Характерная особенность *ядерных сил*, действующих между нуклонами, заключается в том, что они очень велики при ничтожно малых расстояниях между нуклонами, но резко падают с увеличением этого расстояния и исчезают при расстоянии порядка 10^{-13} см. Иными словами, ядерные силы имеют *очень малый радиус действия*. Практически они действуют только между соседними нуклонами; это следует из того, что объем ядра приблизительно равномерно возрастает с каждым новым нуклоном, а средняя энергия связи нуклона почти не зависит от числа нуклонов в ядре (см. разд. III, 14).

Сила притяжения между двумя протонами точно равна силе притяжения двух нейтронов или протона и нейтрона, находящихся на одинаковом расстоянии, то есть ядерные силы *не зависят от заряда* (они обладают «зарядовой симметрией»).

Электростатическое отталкивание между протонами ядра падает с расстоянием значительно медленнее (обратно пропорционально квадрату расстояния), чем ядерные силы, и вследствие этого снижается действие силы притяжения. Ядра, состоящие только из одних протонов (двух или нескольких), неизвестны. Это означает, что сила притяжения не может компенсировать отталкивание двух одинаково заряженных частиц. Следовательно, нейтрон в атомном ядре как бы играет роль связки, повышая силу притяжения без изменения силы отталкивания (скорее, благодаря этому сила отталкивания снижается, так как протоны несколько отдаляются друг от друга)¹.

У элементов, стоящих в начале периодической системы, порядковый номер составляет примерно половину массового числа, то есть для обеспечения стабильности ядра достаточно, чтобы число нейтронов примерно равнялось числу протонов. При таком соотношении с возрастанием порядкового номера сила отталкивания увеличивается быстрее, чем сила притяжения, так как каждый протон, поступающий в ядро, отталкивается *всеми* находящимися там протонами, а притягивается только *соседними*. Поэтому с увеличением порядкового номера для стабильности атомных ядер необходимо относительно большее число нейтронов: массовые числа тяжелых ядер превышают их порядковые номера более чем в два раза. К концу периодической системы атомные ядра вследствие электростатического отталкивания становятся настолько «рыхлыми», что теряют стабильность и переходят в стабильное состояние путем излучения различных частиц (а иногда и в результате деления). Пока неизвестно, почему атомные ядра большого порядкового номера нельзя сделать стабильными, повышая относительное число нейтронов в ядре.

Несмотря на очень быстрое возрастание ядерных сил с уменьшением расстояния, нуклоны в ядре не уплотнены до геометрически возможных пределов — ядро пропущаемо. Это служит доказательством того, что нуклоны в ядре не могут двигаться по произвольным орбитам, то

¹ Ядерные силы в атомном ядре примерно в 10 раз превышают электростатические силы и приблизительно в 10^{37} раз — гравитационные.

есть здесь также выполняется принцип Паули. В определенном квантовом состоянии в ядре может находиться только один нуклон, ядро построено из оболочек, подобных электронным оболочкам атома (см. разд. III, 17).

В выяснении природы ядерных сил важную роль играют эксперименты по рассеянию высокоэнергетических частиц (нейтронов, протонов, α -частиц, электронов и т. д.) на атомных ядрах, так как их рассеяние (то есть отклонение от первоначального направления) обусловлено в основном ядерными силами. Рис. 38 помогает

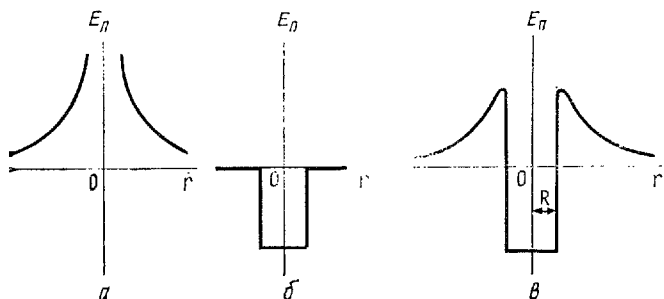


Рис. 38. Потенциальная энергия E_n взаимодействия атомного ядра с α -частицей в зависимости от расстояния r между центрами ядер.
а—кулоновские силы; *б*—ядерные силы; *в*—кулоновские и ядерные силы.

представить, какого рода информацию мы можем получить, наблюдая рассеяние α -частиц высоких энергий. Между положительным ядром и α -частицей возникают кулоновские силы отталкивания. Потенциальная энергия E_n системы ядро + α -частица гиперболически увеличивается при уменьшении расстояния между ними (рис. 38, *а*). Если в действие вступают ядерные силы, сблизившаяся с ядром α -частица без труда проникает внутрь него. Поскольку ядерные силы являются короткодействующими, потенциальная яма внутри ядра имеет глубокое дно и крутые стенки; с небольшой ошибкой ее можно рассматривать как прямоугольную (рис. 38, *б*). Согласно экспериментальным данным, изменение потенциальной энергии имеет вид кривой, изображенной на рис. 38, *в*: на относительно больших расстояниях приближающаяся к ядру α -частица испытывает действие кулоновских сил отталкивания, вследствие чего энергия

системы велика. Когда же в действие вступают ядерные силы, энергия резко уменьшается. Чтобы α -частица могла проникнуть в ядро, она должна преодолеть потенциальный барьер, для этого ей необходима большая энергия. Величину R здесь можно рассматривать как радиус атомного ядра.

Притяжение между нуклонами тем больше, чем меньше энергия ядра (то есть чем глубже потенциальная яма, соответствующая его состоянию), чем ядро стабильней и чем большая энергия требуется для удаления из него какого-нибудь отдельного элемента.

В современной теории ядерных сил принимается, что взаимное притяжение нуклонов обусловлено π -мезонами. π -Мезон испускается одним нуклоном и тотчас снова поглощается соседним¹

$$p^+ \rightleftharpoons n + \pi^+, \quad n \rightleftharpoons p^+ + \pi^-.$$

Обмен нейтральными π^0 -мезонами в равной степени вносит свой вклад в ядерные силы

$$p \rightleftharpoons \pi^0 + p, \quad n \rightleftharpoons \pi^0 + n.$$

Протоны связаны с нейтронами путем обмена электрически заряженными π -мезонами; протоны и нейтроны друг с другом — путем обмена нейтральными π^0 -мезонами.

Таким образом, ядерные силы принадлежат к так называемым *обменным* квантовомеханическим силам, которые могут действовать не только в ядре. Например силы такого же рода удерживают вместе два тожде-

¹ Согласно квантовой механике, каждое «дальнейдействие» осуществляется благодаря тому, что взаимодействующие друг с другом частицы с большой скоростью обмениваются третьей (относительно малой) частицей — квантом соответствующего физического поля. Например, электрический заряд притягивается или отталкивается от другого электрического заряда потому, что в электромагнитном поле фотоны непрерывно поглощаются и испускаются. Действие распространяется не «вдаль», а от точки к точке. Если системе сообщена соответствующая энергия, то фотон обнаруживается по испусканию света. Чем больше масса покоя взаимодействующих частиц, тем больше сила взаимодействия и тем на меньшее расстояние она распространяется. Малый радиус действия ядерных сил объясняется относительно большой массой мезонов. Однако, если масса покоя квантов поля равна нулю (как, например, у фотонов), то протяженность действия соответствующих сил (в данном случае — электромагнитных) бесконечна.

ственных атомных ядра в молекуле H_2 (обменными частицами в этом случае являются электроны), Благодаря обмену мезонами протоны в ядре беспрепятственно превращаются в нейтроны, а нейтроны в протоны. Время жизни непрерывно испускаемых и поглощаемых мезонов мало, поэтому их называют *виртуальными мезонами*. Виртуальный мезон поглощается соседним нуклоном на расстоянии примерно 10^{-13} см от центра материнского нуклона. Возможно, использование понятия виртуальных мезонов — это только удобный математический прием, который позволяет описать ядерные силы через мезонное поле. Однако при увеличении энергии нуклонов, например вследствие столкновения с другими частицами, они излучают вполне реальные мезоны, которые можно обнаружить с помощью соответствующей аппаратуры.

Непрерывные превращения нуклонов и присутствие в ядре π -мезонов приводят к образованию вокруг нуклонов «мезонного облака», в значительной степени изменяющего свойства нуклонов (так, это облако может быть причиной аномального магнитного момента нуклонов, разд. III, 12). Согласно квантовомеханическим расчетам, радиус мезонной оболочки нуклонов составляет около 10^{-13} см. π -Мезоны могут также покидать ядра, передаваемое ими взаимодействие в этом случае также относится к разряду сильных.

Хотя взаимное притяжение нуклонов, обусловленное ядерными силами, очень велико, они все-таки не сливаются вместе. Это следует из того факта, что объем ядра пропорционален массовому числу, то есть числу содержащихся в нем нуклонов, и больше, чем сумма объемов отдельных нуклонов. Если нуклоны слишком сближаются, между ними возникают специфические, быстро возрастающие с уменьшением расстояния силы отталкивания, еще более короткодействующие, чем силы притяжения. В среднем нуклоны в ядре располагаются на таком расстоянии друг от друга, чтобы равнодействующая сил отталкивания и притяжения была равна нулю. Это есть следствие некоторого общего закона: тело определенной структуры образуется из дискретных составных частей только в том случае, когда между ними действуют две противоположно направленные силы (более далекодействующее притяжение и менее далеко-

действующее отталкивание), которые уравниваются при определенном расстоянии друг от друга составных элементов. Такой закон справедлив для атомных ядер, атомов, молекул, кристаллов и т. д.

Силы между нуклонами зависят также от взаимной ориентации их спиновых и орбитальных моментов.

14. Энергия связи ядра

Зная величину ядерных сил, мы можем определить энергию, необходимую для разложения атомных ядер на нуклоны. Эту энергию, равную энергии, освобождающейся при возникновении атомного ядра из нуклонов, можно вычислить из массы ядер; последняя всегда меньше суммы масс свободных нуклонов, составляющих атомное ядро.

Когда ядро образуется из нуклонов, вместе с энергией в соответствии с формулой $E = c^2 \Delta m$ уменьшается масса. По разности Δm масс свободных нуклонов и атомного ядра (то есть из *дефекта масс*) рассчитывают энергию, которая освобождается при соединении нуклонов в ядро. Эта *энергия связи* представляет собой меру сил, связывающих атомное ядро. Если m_H — масса свободного нейтрального атома водорода, m_n — масса нейтрона, а M — масса полученного нейтрального атома¹, то энергия связи составляет

$$E_{\text{я}} = c^2 (Zm_H + Nm_n - M) = c^2 \Delta m.$$

Конечно, энергия связи возрастает с числом нуклонов, то есть с массовым числом. Поэтому в качестве характеристики связанности ядра удобнее использовать *среднюю (удельную) энергию связи на нуклон*

$$E_{\text{ср}} = \frac{E_{\text{я}}}{A}.$$

Так, из этого равенства видно, сколько энергии в среднем на нуклон должно быть приложено для расщепле-

¹ Чтобы производить расчеты с массами нейтральных атомов, наряду с массой атомных ядер следует учитывать также массу электронных оболочек. Но мы можем пользоваться непосредственно значениями атомной массы элемента, поскольку в ядерных реакциях масса электронных оболочек не изменяется.

ния ядра и сколько энергии на нуклон освободилось при его образовании.

Например, атомное ядро гелия состоит из двух протонов и двух нейтронов, атомная масса ${}^4\text{He}$ составляет 4,00386. При образовании атома гелия возникает дефект масс $\Delta m = 2 \cdot 1,00813 + 2 \cdot 1,00898 - 4,00386 = 0,03036$ единиц атомной массы, что соответствует энергии $E_n = 28,3 \text{ МэВ}$ ($6,5 \cdot 10^{11}$ кал). Это есть также энергия связи атомного ядра гелия (так сказать, его теплота образования). Энергия связи, отнесенная к нуклону, равна одной четвертой части указанной величины, то есть составляет 7,07 МэВ.

Рассчитано, что изменение массы на единицу атомной массы (на $1/12$ массы атома ${}^{12}\text{C}$, или на $1,67 \cdot 10^{-24}$ г) соответствует энергии связи 931 МэВ. Вообще говоря, дефект масс при образовании ядер не превышает 1% атомной массы.

Отнесенная к одному нуклону энергия связи атомов с меньшим массовым числом сравнительно невелика: для дейтерия 1,09, для трития — 2,77, для изотопа ${}^3\text{He}$ — 2,53 МэВ. В соответствии с большой стабильностью атомных ядер гелия энергия связи на нуклон изотопа ${}^4\text{He}$, составляющая 7,07 МэВ, значительно выше энергии связи соседних атомов (например, для изотопа ${}^6\text{Li}$ она равна 5,30 МэВ и для изотопа ${}^9\text{Be}$ — 6,42 МэВ)¹. При дальнейшем увеличении массового числа $E_{\text{ср}}$ сначала возрастает (рис. 39), достигая при массовых числах 50—70 около 8,7 МэВ, в некотором интервале остается постоянной, а далее уменьшается до значения 7,5 МэВ, соответствующего наиболее тяжелым атомным ядрам².

Как мы видим, максимум энергии связи на нуклон приходится на ядра со средними массовыми числами,

¹ Энергия связи является важным, но не единственным показателем стабильности атомных ядер — устойчивость ядер зависит также от других, пока еще малоизвестных факторов. Между прочим, это следует из того, что стабильный дейтерий имеет меньшую энергию связи, чем радиоактивный тритий, распадающийся с периодом полураспада 12,3 года.

² Для сравнения можно указать, что энергия связи в наружном слое электронной оболочки составляет по порядку величины 1—10 эВ, в самой внутренней (K-) оболочке элементов наиболее высоких порядковых номеров — около 0,1 МэВ.

это обстоятельство связано с тем, что в этих ядрах нуклоны наиболее плотно упакованы.

На основе капельной модели атомного ядра (см. разд. III, 17) можно понять, что малое число нуклонов нельзя расположить в плотной упаковке так, чтобы реализовалась энергетически наиболее выгодная шарообразная форма ядра.

Например, атомное ядро дейтерия, состоящее из одного протона и одного нейтрона, имеет удлинённую форму, а другие легкие атомные ядра скорее «угловатые»,

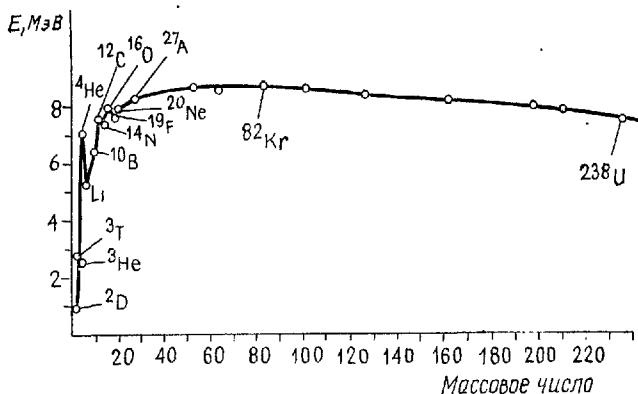


Рис. 39. Энергия связи атомных ядер на один нуклон.

чем шарообразные. Плотно упакованные в результате совместного действия сил притяжения и отталкивания 30—40 и большее число нуклонов уже образуют форму, близкую к шарообразной. Однако с увеличением порядкового номера взаимное отталкивание протонов становится все сильнее. В противоположность ядерным, кулоновские силы действуют не только между соседними нуклонами, вследствие чего ядро становится «рыхлым». Поэтому у ядер с большим порядковым номером энергия связи на один нуклон снижается.

Если бы атомные ядра образовались из свободных нуклонов, то высвободившаяся энергия соответствовала бы приблизительно 0,008 а. е. на один нуклон. Так как масса нуклона составляет около 1,008 а. е., то атомная масса изотопа близка к целому числу.

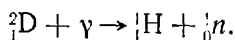
Из-за большой энергии связи для расщепления атомных ядер требуются весьма значительные энергетические затраты (порядка 10^{11} кал на единицу атомной массы). Теплота же реакций обычных химических процессов составляет по порядку величины 10^3 — 10^5 кал/моль; то есть она во много миллионов раз меньше энергии, необходимой для ядерных превращений. Этим обусловлена неизменяемость элементов в химических реакциях.

Кривая изменения средней энергии связи в зависимости от массового числа позволяет оценить энергию ядерных превращений. В начале периодической системы, где $E_{ср}$ в общем и целом возрастает с атомной массой, объединение меньших атомных ядер в большие (*ядерный синтез*) связано с выделением энергии, при этом связь между нуклонами становится прочнее (то есть их упаковка в ядре плотнее). Работа, совершенная в процессе синтеза ядерными силами, освобождается в виде энергии; последняя особенно велика при образовании атомных ядер ${}^4\text{He}$. Для ядер, расположенных по другую сторону от максимума кривой (рис. 39) и особенно относящихся к концу периодической системы, выделением энергии сопровождается расщепление ядер (вследствие уменьшения средней энергии связи на нуклон). Здесь упаковка нуклонов плотнее в меньших ядрах, чем в больших. Отсюда следует, что для получения так называемой атомной энергии (энергии связи атомного ядра) мы должны использовать либо *ядерный синтез элементов, находящихся в начале периодической системы*, либо *ядерное расщепление элементов, стоящих в конце ее*. Необходимо, однако, подчеркнуть, что энергетические соотношения говорят только о возможности выделения ядерной энергии, осуществление же (и соответственно скорость) этих процессов зависит в значительной мере от других факторов.

Средняя энергия связи не равна количеству энергии, освобождающейся при присоединении к ядру еще одного нуклона, и соответственно энергии, которую требуется подвести для того, чтобы один нуклон был удален из ядра. Например, средняя энергия связи ${}^9\text{Be}$ составляет 6,44 МэВ, хотя уже при энергии 1,6 МэВ может быть освобожден один нейтрон. То есть энергия

связи нейтрона в ядре ${}^6_4\text{Be}$ составляет только 1,6 МэВ.

Уравнение баланса энергии и массы применяется для точного определения неизвестной атомной массы. Точное значение атомной массы нейтрона можно вычислить путем исследования «фотодиссоциации» тяжелого водорода под действием γ -излучения:



В этом процессе энергия фотона $h\nu$ частично тратится на разделение дейтрона, а частично переходит в кинетическую энергию освободившихся протона и нейтрона. Кинетическую энергию протона можно определить путем измерения его пробега (например, в камере Вильсона). Из закона сохранения импульса следует, что кинетическая энергия нейтрона должна быть точно такой же, как и энергия протона, таким образом, эксперимент дает нам и эту величину. Поскольку массы H и D точно известны, мы можем вычислить атомную массу нейтрона. В частности, такой эксперимент проводился с γ -излучением ThC'' , энергия которого $h\nu = 2,62$ МэВ. Кинетическая энергия протона и нейтрона составляла здесь 0,388 МэВ, следовательно энергия расщепления дейтрона равнялась $2,620 - 0,388 = 2,232$ МэВ; соответственно атомная масса нейтрона $n = D - H + 2,232/931 = 2,01410 - 1,00783 + 0,00240 = 1,00867$ единицы атомной массы.

15. Ядерные спектры и энергетические уровни ядер

Рассмотренные выше энергетические соотношения относятся к основному состоянию атомных ядер. Однако при различных превращениях атомные ядра большей частью оказываются в возбужденном состоянии, и их свойства зависят от энергии возбуждения. Поэтому для точного исследования ядерных превращений необходимо располагать сведениями о возбужденных состояниях ядер. Эти сведения нужны также для разработки теории атомных ядер.

Исследование возбужденных состояний (то есть спектров электронных оболочек атомов¹) в свое время позволило глубоко понять их строение и определить различные квантовые состояния. Но электронные оболочки значительно легче поддаются теоретическому исследованию, чем атомное ядро, поскольку мы хорошо знаем характер сил, действующих между электронами и атомным ядром, хотя природа квантовых состояний нам недостаточно полно известна. Но еще меньше мы знаем о характере ядерных сил.

В атомном ядре силовые и энергетические соотношения во многом существенно отличаются от таковых в электронной оболочке. В последней электроны движутся в центральном электрическом поле, созданном атомным ядром (действие электронов друг на друга очень мало). Его воздействие тем больше, чем ближе к ядру находятся электроны. В ядре наблюдается иная картина: вследствие короткодействия ядерных сил на нуклоны в ядре практически действуют только их непосредственные соседи (если не считать электростатического отталкивания), поэтому величина ядерных сил внутри ядра приблизительно везде одинакова. Таким образом, внутри ядра на нуклоны действуют направленные во все стороны и равные по величине силы, результирующая которых в среднем равна нулю, то есть потенциальная энергия внутри ядра постоянна (рис. 40). Однако на нуклоны, находящиеся на границе ядра, действует очень большая сила притяжения, которая связывает ядро в единое целое, подобно тому как поверхностное натяжение удерживает каплю жидкости. На границе ядра потенциальная энергия круто возрастает и благодаря этому потенциальному барьеру атомное ядро удерживается в целом виде. Снаружи потенциального барьера действие ядерных сил исчезающе мало и обусловленная ими потенциальная энергия практически равна нулю. Так как при возникновении ядра из нуклонов освобождается энергия, то внутри ядра потенциал меньше нуля. Наглядно это можно представить как движение частиц ядра в «потенциальной яме», обусловленной специфическими свойствами поля ядерных сил.

¹ В последнее время ради простоты под словом «атом» понимают лишь электронную оболочку. В этом узком смысле атомная физика является наукой, изучающей электронные оболочки.

Ядро, возбужденное в результате поглощения нейтрона или другим способом, отдает избыток энергии обычно за очень короткое время (меньше 10^{-10} с) путем испускания различных частиц. Для изучения энергетических соотношений в ядрах особый интерес представляют исследования γ -спектров возбужденных ядер. Ядра излучают γ -кванты определенной частоты, то есть *γ -излучение имеет линейчатый спектр*. Это доказывает исключительно квантовый характер энергетических изменений, происходящих внутри атомного ядра.

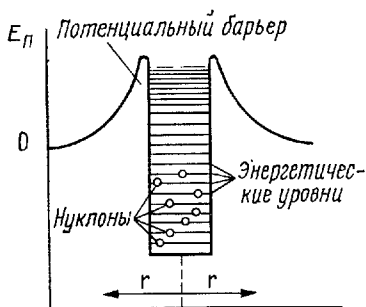


Рис. 40. Зависимость потенциальной энергии $E_{\text{п}}$ от расстояния до центра ядра.

Энергия излучаемых фотонов соответствует разности энергий двух возможных квантовых состояний¹.

Так как принцип Паули выполняется и для частиц атомного ядра, в каждом квантовом состоянии может находиться только один нуклон, то есть квантовое состояние, уже «занятое» одним нуклоном, «запрещено» для других.

Исследование спектров атомных ядер показывает, что энергия возбуждения не всегда сконцентрирована на одном нуклоне, а часто распределена среди многих

¹ В действительности энергии испускаемых γ -квантов не строго одинаковы, то есть спектральные линии имеют определенную «естественную ширину», зависящую от средней продолжительности жизни возбужденного состояния. Чем меньше продолжительность жизни, тем шире соответствующая линия. Таким образом, по естественной ширине спектральных линий можно судить о продолжительности жизни ядра в тех или иных возбужденных состояниях (см. разд. III, 16).

нуклонов или по всему ядру (в отличие от электронной оболочки, где вся энергия возбуждения чаще всего сконцентрирована на одном из электронов). В таких случаях следует говорить не об энергетических уровнях отдельного нуклона, а только об уровнях всего ядра. Своеобразие ядерного поля затрудняет изучение процессов, происходящих в атомном ядре.

Некоторые атомные ядра излучают энергию возбуждения только через относительно «продолжительное» время (больше 10^{-10} с), так что возбужденное ядро можно рассматривать как ядро несколько другого вида, чем исходное. Тогда мы говорим о ядерной изомерии (И. В. Курчатов, 1936). Изомерные ядра имеют одинаковые порядковые номера и массовые числа, но различную скорость радиоактивного распада (период полураспада); это, по-видимому, можно объяснить различием в расположении нуклонов в ядрах. Ядерными изомерами являются, например, UZ ($t_{1/2} = 6,7$ ч) и UX_2 ($t_{1/2} = 1,2$ мин) или три разновидности ^{124}Sb ($t_{1/2} = 7,6$ мин, 21 мин и 60,3 дня).

16. Эффект Мёссбауэра

Атомные ядра возбуждаются различными путями, в частности в результате поглощения γ -квантов. Вследствие короткой средней продолжительности жизни возбужденного состояния (малые доли секунды) возбужденное ядро очень скоро возвращается в основное состояние, излучая поглощенную энергию. Это явление напоминает оптическую флуоресценцию: при облучении атомов (или молекул) светом, энергия фотонов которого равна разности энергий основного и какого-либо иного состояния электронной оболочки, атом (или молекула) переходит в возбужденное состояние, а затем испускает поглощенную энергию.

Однако существует и значительное различие между явлениями флуоресценции атомного ядра и электронной оболочки. Представим, что мы хотим перевести какой-либо атом из основного состояния с энергией E в первое возбужденное состояние (лежащее ближе всего к основному) с энергией E^* . В качестве источника энергии, необходимой для такого возбуждения, можно использовать атомы того же вида, но находящиеся (вследствие какого-либо воздействия) в первом возбужден-

ном состоянии; при переходе в основное состояние они испускают фотоны с энергией $E^* - E = h\nu$. Под действием этих фотонов атомы основного состояния возбуждаются до той же энергии $E^* - E$, а затем в свою очередь излучают поглощенную энергию. Такое явление называется *резонансной флуоресценцией* (поглощение и последующее излучение имеют резонансный характер). Резонансная флуоресценция действительно возникает в оптической области спектра, ее можно наблюдать у вещества в любом агрегатном состоянии. Однако, как показывает опыт, в атомных ядрах, вообще говоря, не происходит резонансного возбуждения. γ -Квант, испущенный при переходе атомного ядра в основное состояние, не возбуждает противоположного процесса, не вызывает «резонанса» у другого атомного ядра того же вида и не поглощается им. Подобное различие в поведении атомных ядер и электронных оболочек объясняется большой разностью в их энергиях возбуждения. Важнейшие условия резонансного поглощения мы можем упрощенно охарактеризовать следующим образом.

В процессе излучения фотона должен выполняться не только закон сохранения энергии, но и закон сохранения импульса. Поэтому при переходе атома из возбужденного состояния в основное не просто испускается фотон со скоростью c , но испустивший его атом массы M испытывает отдачу, то есть приобретает скорость v , так что импульс атома $p_a = Mv$ равен импульсу p_ϕ фотона $p_a = p_\phi$, а энергия отдачи атома

$$E_{отд} = \frac{1}{2} Mv^2 = \frac{p_a^2}{2M} = \frac{p_\phi^2}{2M}.$$

Но поскольку энергия фотона (масса покоя его равна нулю) $E_\phi = p_\phi c$, то $E_{отд} = E_\phi^2 / 2Mc^2$. Таким образом, энергия отдачи тем выше, чем больше энергия фотона, то есть энергия резонансного возбуждения $E^* - E = E_{рез}$, и чем меньше масса атома.

Энергия фотона, покидающего атом, равна $E_\phi = E_{рез} - E_{отд}$.

Эффект отдачи сказывается не только на испускании фотона, но и на его поглощении. Поглощающий атом в соответствии с законом сохранения импульса также

испытывает отдачу, и на это затрачивается часть энергии фотона. На возбуждение используется только остаток энергии. Если поглощающий и испускающий атомы принадлежат к одному и тому же виду, то значения энергии отдачи, связанные с поглощением и испусканием, точно равны между собой. Тогда для возбуждения поглотителя остается только энергия $E_{\text{рез}} - 2E_{\text{отд}}$.

Из приведенных рассуждений вытекает весьма важное положение: закон сохранения импульса ограничивает круг процессов, возможных с точки зрения закона сохранения энергии.

Если учитывать энергию отдачи, то отсутствие резонансных изменений в атомных ядрах не покажется удивительным. Однако необходимо объяснить, почему в оптической области спектра резонансная флуоресценция все же наблюдается.

Возникновение оптической резонансной флуоресценции возможно прежде всего по двум причинам. Во-первых, в оптической области спектра вследствие относительно малой энергии фотонов потеря энергии, вызванная отдачей, для атомов средней величины очень мала — по порядку величины она составляет 10^{-9} — 10^{-8} эВ.

С другой стороны, следует учитывать, что энергия возбужденного состояния не является строго определенной, ее величина несколько колеблется от случая к случаю, то есть энергии фотонов, испущенных вследствие данного квантового перехода, слегка различаются между собой. Вследствие этого спектральные линии (независимо от несовершенства спектрографа) имеют естественную ширину. Если точно измерить зависимость интенсивности спектральной линии от частоты или энергии, то получим картину, изображенную на рис. 41. Величину Γ , определенную на половине высоты кривой, принимают в качестве меры естественной ширины спектральной линии. Она тем больше, чем меньше средняя продолжительность жизни τ возбужденного состояния. Согласно квантовой теории,

$$\Gamma = \frac{h}{2\pi\tau} = \frac{6,58 \cdot 10^{-16}}{\tau} \text{ эВ.}$$

Средняя продолжительность жизни возбужденных состояний для оптической области спектра больше 10^{-10} с, и соответственно ширина линии меньше 10^{-6} эВ.

Принимая это во внимание, можно убедиться, что в оптической области спектра снижение $E_{рез}$, обусловленное отдачей, настолько незначительно, что уменьшен-

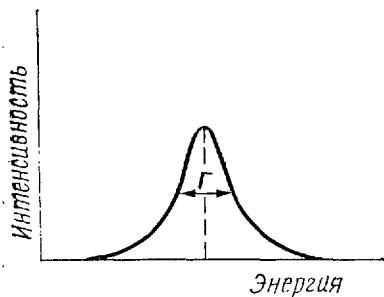


Рис. 41. Интенсивность спектральной линии как функция энергии фотонов.

Γ — естественная ширина спектральной линии.

ное значение остается (рис. 42) в пределах естественной ширины спектральной линии. Поэтому резонансное

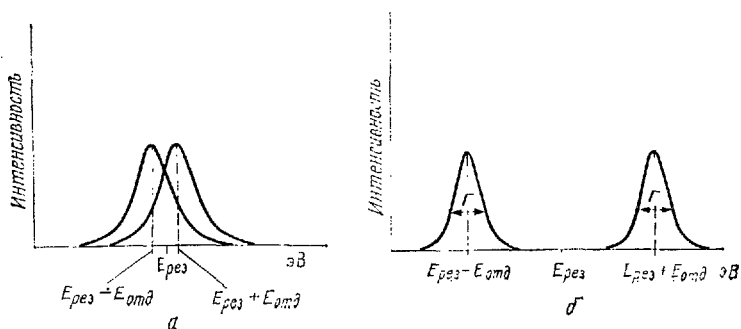


Рис. 42. Изменение энергии вследствие отдачи излучающего и поглощающего атомов [меньше ширины спектральной линии (а), больше ширины линии (б)]. Во втором случае резонансное поглощение невозможно.

поглощение и флуоресценция¹ в оптической области спектра возможны. Степень резонансного поглощения.

¹ Резонансному поглощению способствует также уширение спектральных линий за счет теплового движения излучающих и поглощающих атомов. Тепловое движение вызывает доплер-эффект, в результате которого энергия испущенных фотонов и соответственно энергия возбуждения зависят от скорости движения излучающих и поглощающих атомов относительно друг друга.

определяется отношением $E_{\text{рез}}/\Gamma$, которое для оптической области составляет 10^{-2} — 10^{-1} .

При возбуждении ядер γ -излучением наблюдаются другие условия. Большой энергии γ -квантов соответствует и сравнительно высокая энергия отдачи; для атомов средней массы она равна примерно 10^{-3} — 10^{-2} эВ, а ширина спектральных линий — всего 10^{-3} эВ, то есть потеря энергии вследствие отдачи существенно больше ширины линий (рис. 42, б). Поэтому в естественных условиях резонансное поглощение в газах и жидкостях не происходит. Его можно вызвать искусственно, если, например, двигать источник излучения и поглотитель навстречу друг другу с большой скоростью (много сотен м/с). Тогда обусловленное эффектом Доплера повышение энергии компенсирует потерю энергии вследствие отдачи. Однако такой способ не имеет сколько-нибудь заметного практического значения.

И все же резонансное поглощение γ -излучения можно наблюдать, если излучающие и поглощающие атомы входят в кристаллическую решетку твердого тела (Мёссбауэр, 1958). В этом случае отдача, вызванная излучением фотона, действует не раздельно на каждый атом, а благодаря силам, связывающим атомы в решетке, на весь кристалл, то есть принимает отдачу тела относительно большой массы. Поэтому потеря энергии вследствие отдачи (см. III, 12) ничтожно мала, и γ -квант может поглощаться атомным ядром (того же вида, что и излучившее его ядро). Это явление (получившее название *эффекта Мёссбауэра*) Мёссбауэр впервые наблюдал с ^{191}Ir и детально исследовал с γ -излучением ^{57}Fe . Энергия последнего составляет $1,4 \cdot 10^5$ эВ, ширина спектральной линии $4,6 \cdot 10^{-9}$ эВ, а отношение $E_{\text{отд}}/\Gamma$ $1,4 \cdot 10^{-6}$. Эффект Мёссбауэра наблюдается для элементов Sn, Zn, Ni, Kr, Ru, Ba, Au и т. д.; у элементов с малым порядковым номером вследствие большой энергии возбуждения их атомных ядер он выражен очень слабо.

Эффект Мёссбауэра имеет большое значение и в физике, и в химии, так как благодаря очень малой ширине линий ядерных γ -спектров можно обнаруживать и определять очень малые изменения энергетических уровней (или энергии γ -квантов) излучающих и поглощающих ядер. С помощью эффекта Мёссбауэра удалось, например, непосредственно доказать действие гравитации на

квант. Было установлено, что γ -кванты, излучаемые возбужденными ядрами ^{57}Fe , в меньшей степени поглощаются в ядрах ^{57}Fe , находящихся на высоте 21 м над излучателем, чем в ядрах, расположенных на одном уровне с ним. При движении квантов вверх их энергия снижается, так как они совершают работу по преодолению силы тяжести (в этом проявлялось «красное смещение»). О чувствительности метода можно судить хотя бы по тому, что относительное изменение энергии фотона на метр пути равно приблизительно 10^{-16} .

Все более возрастает роль эффекта Мёссбауэра в *исследованиях химической структуры вещества*. Поскольку атомное ядро не является точкой, а имеет конечный объем, его энергетические уровни зависят, хотя и в очень малой степени, от величины напряженности электрического поля, создаваемого электронной оболочкой в области ядра. В свою очередь, эта напряженность определяется структурой электронных оболочек, особенно S-оболочек. В возбужденном состоянии объем ядра обычно несколько больше, чем в основном; поэтому, если излучающие γ -кванты ядра, например ^{57}Fe , принадлежат к атомам, встроенным в кристаллическую решетку одного соединения, а поглощение ядра того же ^{57}Fe входит в решетку другого соединения, то поглощение будет очень слабым или совсем не происходит.

Различие в химическом окружении приводит к изменению энергии резонансного поглощения. Этот сдвиг называют *изомерным эффектом* (*изомерным или химическим сдвигом уровней ядра*).

Резонансное поглощение изменяется также вследствие взаимодействия квадрупольного момента ядра с электронной оболочкой.

Изомерный эффект и другие подобные явления относительно просто определять, приближая (или удаляя) с соответствующей скоростью поглотитель к излучающему кристаллу или наоборот (рис. 43). Если изменение энергии фотонов (вызванное эффектом Доплера) равно по абсолютной величине и обратно по знаку изомерному сдвигу, обусловленному различием в химическом строении, то может снова наступить резонансное поглощение. Изомерный эффект, вообще говоря, очень мал (для ^{57}Fe он составляет около 10^{-8} эВ), поэтому для возникновения резонансного поглощения достаточно скорость по-

рядка 1 мм/с. (Осуществить движение с такими малыми скоростями довольно трудно.) В мёссбауэровской спектроскопии изомерные сдвиги принято выражать в единицах скорости, то есть в мм/с.

С помощью мёссбауэровской спектрометрии можно изучать сдвиги резонансного поглощения, вызываемые различными факторами. Она позволяет также исследовать изменения структуры электронных оболочек, которые влияют на величину электромагнитного поля в области атомного ядра и соответственно на энергетические

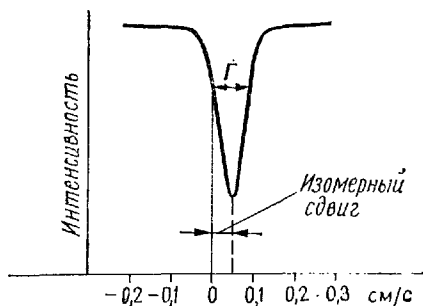


Рис. 43. Типичный мёссбауэровский спектр.

Изменение интенсивности γ -излучения, проходящего через поглотитель, в зависимости от скорости относительного движения излучающих и поглощающих атомов.

уровни последнего. Благодаря этому удастся выяснить структуру химической связи и строение кристаллов, а также изучить свойства твердых тел, недоступные другим методам. Эффект Мёссбауэра позволяет исследовать малые изменения вида химической связи; изменения электронной плотности центрального атома в комплексных соединениях, вызываемые окружающими его атомами; эффекты растворителя в твердых растворах; многие свойства сплавов, стекол, керамических веществ и катализаторов; структуру железосодержащих белков и т. д. Мёссбауэровская спектроскопия применяется в химическом анализе для обнаружения малых концентраций веществ.

17. Строение атомных ядер

Превращения, распад и синтез атомных ядер имеют не только теоретическое, но и важное практическое значение. По-видимому, быстро растущие потребности че-

ловечества в энергии в будущем будут в существенной степени удовлетворяться за счет ядерных реакций. Поэтому изучение структуры атомного ядра все более выступает на передний план физических исследований. Тем не менее до сих пор не удалось еще создать единой теории многообразных и находящихся в сложной зависимости между собой свойств атомных ядер.

В опытах по рассеянию нуклонов атомными ядрами и в явлениях, связанных с проникновением нуклонов, ядра ведут себя во многих отношениях подобно *каплям жидкости* (например, в ряде случаев нуклоны не удается возбудить раздельно, а ядро воспринимает энергию возбуждения в целом). Внутри ядра плотность примерно постоянна, на границе его действует большая сила, препятствующая выходу из него нуклонов. Здесь мы встречаемся с явлениями, напоминающими поверхностное натяжение в жидкостях. Энергию связи нуклонов в атомных ядрах можно сравнить с теплотой испарения жидкостей.

Капельная модель ядра подтверждается также делением ядер (см. разд. IV, 6). Наиболее тяжелые ядра (если они возбуждены вследствие поглощения нейтронов) могут делиться на две части, освобождая при этом большое количество энергии¹. Однако атомы делятся не на две равные части и не все расщепляются одинаковым образом. Среди продуктов деления ядер имеются атомы, массовые числа которых приблизительно равны половине массового числа исходного атома. С этой точки зрения атомное ядро ведет себя подобно капле жидкости, которая под внешним воздействием приходит в состояние деформационных колебаний и разваливается на две части². По-видимому, атомное ядро в результате возбуждения, вызванного нейтроном, удлиняется так, что в середине его образуется сужение («перетяжка»), которое затем разрывается, и ядро оказывается разделенным (см. рис. 46). Место образования и разрыва перетяжки, то есть размеры продуктов деления, опреде-

¹ Практически эффективными являются реакции деления тяжелых ядер начиная с тория, но нейтроны высокой энергии могут вызывать деление и более легких ядер (например, висмута, радия, эрбия, родия).

² Вследствие таких колебаний разрываются капли дождя, поэтому размеры этих капель ограничены.

ляются случайными причинами. Однако многие явления, в первую очередь связанные с периодичностью свойств ядер, капельная модель объяснить не в состоянии.

Экспериментальным путем доказано, что важные свойства атомных ядер (например, дефект масс, стабильность, распространенность в природе, энергия связи, число изотопов, электрический квадрупольный момент) периодически изменяются с увеличением числа протонов и соответственно нейтронов.

Как показывает опыт, особенно стабильны и имеют много изотопов элементы, у которых числа протонов или нейтронов равны 2, 8, 20, 50, 82, 126¹. Вероятно, эти так называемые *магические числа* соответствуют ядерным состояниям, в которых некоторые нуклонные «оболочки» оказываются завершенными (подобно тому, как на инертных газах, то есть на элементах с порядковыми номерами 2, 10, 18, 36, 54, 86, завершается построение каждой новой электронной оболочки; разд. II, 8). Ядра с числом протонов или нейтронов, равным одному из магических чисел, особенно стабильны и очень слабо захватывают нейтроны (они обладают малым эффективным сечением для этой реакции; см. разд. IV, 2). Средняя энергия связи на нуклон заметно возрастает, когда с увеличением массового числа количество протонов или нейтронов приближается к магическому числу. Однако ядра с числом нуклонов, стоящим непосредственно за магическим числом, особенно слабо связаны. Далее, по мере приближения к следующему магическому числу, связь снова усиливается.

Элемент с числом протонов в ядре, равным одному из магических чисел, имеет больше изотопов, чем соседние с ним элементы (например, ${}_{50}\text{Sn}$ имеет 17 изотопов, а ${}_{82}\text{Pb}$ — 10). Распространенность в природе элементов, в атомных ядрах которых число протонов или нейтронов равно магическому числу, относительно высока. Электрические квадрупольные моменты таких ядер очень малы (рис. 44), что указывает на близость их формы к сферически симметричной.

Двойная (отдельно для протонов и нейтронов) периодичность, характерная для атомных ядер, говорит

¹ Разумеется, что последнее число (126) относится только к нейтронам. — *Прим. перев.*

о том, что в ядрах нуклоны расположены по оболочкам, каждая из которых заполняется и завершается соответствующим числом нуклонов. Справедливость периодического закона и для ядер имеет важное значение, она указывает на его большую универсальность, чем первоначально предполагалось.

При количественной разработке *оболочечной модели* атомного ядра принимают, что для ядер справедливы

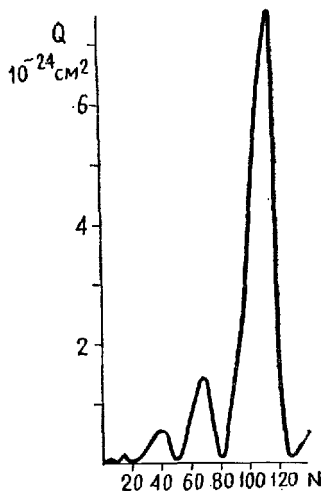


Рис. 44. Зависимость квадрупольного момента ядер от числа нейтронов.

с соответствующими видоизменениями принципы, установленные Бором, Паули и др. для электронных оболочек. Делались попытки на основе экспериментальных данных разработать *теорию периодической системы атомных ядер*. Согласно этой теории, каждый нуклон в атомном ядре движется в силовом поле, создаваемом другими нуклонами. Орбита, или состояние отдельных нуклонов, определяется четырьмя квантовыми числами по аналогии с квантовыми числами электронной оболочки (n, l, m, s ; значения побочного квантового числа l здесь также обозначаются буквами s, p, d, f, g, h). Протоны или нейтроны занимают отдельные энергетические уровни (квантовые состояния) независимо друг от

друга. Протонные и нейтронные уровни, соответствующие одинаковым квантовым числам, совпадают не полностью, так как электростатическое отталкивание протонов повышает протонные уровни.

Оболочечная модель удовлетворительно объясняет явления, связанные с периодичностью, однако в других отношениях она недостаточно точна. Как мы уже говорили, до сих пор не удалось создать теорию, однозначно объясняющую все известные свойства атомных ядер. Возможно, структура атомного ядра в основном и возбужденном состояниях существенно различна, так что основное состояние ближе к оболочечной модели, а сильно возбужденное состояние более отвечает капельной модели.

18. Строение нуклонов

Строение нуклонов (протона и нейтрона) можно изучать непосредственно, исследуя рассеяние очень быстрых электронов атомными ядрами водорода и дейтерия, поскольку первые являются протонами, а последние состоят только из одного протона и одного нейтрона. Чем больше энергия электрона, тем меньше длина электронной волны и тем более точное представление о строении нуклонов мы получаем в экспериментах по рассеянию. Главное назначение больших электронных ускорителей состоит именно в исследовании структуры нуклонов¹.

Как показали эксперименты по рассеянию быстрых электронов, нуклоны имеют сложную внутреннюю структуру. Основная часть массы нуклона (например, у нейтрона — 75%) содержится в «ядре» большой плотности и радиусом около 0,2 ферми ($2 \cdot 10^{-14}$ см) (Хофштадтер, 1961). Ядро окружают концентрические оболочки (мантии), образованные двумя быстрыми π -мезонами. Радиус внутренней, более плотной оболочки составляет около $8 \cdot 10^{-14}$ см, значительно менее плотной внешней оболочки — около $1,3 \cdot 10^{-13}$ см. Протон и нейтрон содержат положительный и отрицательный электрические заряды;

¹ С этим утверждением автора трудно согласиться: электроны очень высоких энергий, особенно встречные электронно-позитронные пучки, позволяют решать и ряд других важных задач физики высоких энергий. — *Прим. ред.*

в нейтроне они оба представлены в равных количествах, поэтому средний заряд нейтрона равен нулю, в протоне же имеется излишний положительный заряд. В современной физике принимается, что все три слоя протона имеют положительный заряд; около 10% его сосредоточено в ядре, 60% — во внутренней мезонной оболочке и 30% — во внешней оболочке; ядро и внешняя оболочка нейтрона также заряжены положительно, но их заряд в среднем скомпенсирован отрицательным зарядом внутренней мезонной оболочки⁴.

⁴ В настоящее время экспериментальные данные по рассеянию электронов на нуклонах делятся на две группы. Во-первых, это упоминаемые автором результаты по упругому рассеянию, которые принято выражать с помощью так называемых форм-факторов, дающих отношение сечений рассеяния под данным углом для изучаемого нуклона-мишени и точечной частицы (форм-фактор состоит из электрической и магнитной частей и является функцией передаваемого электрону импульса). Во-вторых, это более поздние данные о глубоко неупругом рассеянии (не только электронов, но также мюонов и нейтрино). Они свидетельствуют о том, что при больших потерях энергии очень быстрой падающей на нуклон частицы процесс идет так, будто носитель взаимодействия — виртуальный фотон — поглощается точечно-подобным структурным элементом нуклона (партоном или кварком). Последние опыты позволяют, в частности, определить сумму квадратов всех кварков нуклона, и она оказалась соответствующей предсказаниям теории. — *Прим. ред.*

Искусственные превращения атомных ядер (основы ядерной химии)

1. Основные типы ядерных реакций

Ядерными реакциями называют процессы, в ходе которых атомные ядра под воздействием электрически заряженных частиц (протонов, α -частиц и т. д.), нейтронов или γ -квантов превращаются в ядра другого порядкового номера и (или) массового числа. Ядерные реакции осуществляются путем «бомбардировки» ядер, подвергаемых превращениям, частицами, ускоренными до более или менее высокой энергии. В большинстве случаев продуктами таких реакций являются новые относительно тяжелые атомные ядра и легкие частицы, покидающие ядра с большой скоростью. Типы и продукты ядерных реакций весьма разнообразны; в настоящее время известно приблизительно десять тысяч ядерных реакций, приводящих к появлению более 1500 нуклидов, большинство из которых не встречается на Земле в измеримых количествах и может быть получено только искусственным путем.

Ядерные реакции протекают в результате соударений различных частиц с атомными ядрами, но не каждое соударение приводит к ядерному превращению. Соударение может оказаться упругим: частица, натолкнувшись на ядро, изменит направление своего движения или отскочит от него, но не вызовет изменения состава или энергии ядра (*упругое рассеяние*). Возможно и другое: частица, столкнувшись с ядром, повышает его энергию (возбуждает ядро), не изменяя его состава, а сама

с уменьшенной энергией продолжает движение (*неупругое рассеяние*).

Обстоятельные и разносторонние исследования ядерных реакций в лабораторных условиях стали возможны благодаря созданию ускорителей частиц и атомных реакторов (разд. IV, 6). Во Вселенной ядерные реакции протекают в огромных масштабах (разд. IV, 7), однако для экспериментального изучения доступны лишь реакции, вызываемые α -излучением естественных радиоактивных элементов и космическим излучением.

Для непосредственного наблюдения ядерных реакций используются экспериментальные методы, разработанные для обнаружения и счета заряженных частиц; они позволяют раздельно изучать элементарные процессы. Однако сейчас многие пучки готовят в таких количествах, что их удастся исследовать и химическими методами.

Чтобы вызвать ядерную реакцию, *пучок* частиц (например, протонов) направляют на *мишень*, содержащую атомы, подвергаемые превращению. Пучок положительно заряженных ионов приводит к ядерному превращению только тогда, когда энергия ионов превышает некоторое пороговое значение (многие МэВ); последнее тем выше, чем больше порядковый номер ядер мишени. Бомбардирующая частица проникает в ядро лишь после того, как она преодолевает кулоновское электростатическое отталкивание ядерного заряда, так называемый *кулоновский барьер*. Для нейтронов такой барьер не существует, они могут беспрепятственно проникать в ядра; поэтому бомбардировка нейтронами даже очень малой (тепловой) энергии, равной 0,01—1 эВ, приводит к ядерным превращениям.

Известные в настоящее время ядерные реакции в общем можно разделить на две основные группы в зависимости от энергии бомбардирующих частиц: относительно «малая» энергия (< 50 МэВ) и «большая» (> 50 МэВ). По механизму и продуктам превращений эти две группы существенно различны, хотя между ними и не существует четкой границы.

При *ядерных реакциях, вызываемых частицами малых энергий*, из атома мишени в результате соударения обычно вылетают с большой скоростью 1—2 элементарные частицы, а порядковый номер и (или) массовое

число продукта превращения изменяются на 1—2 единицы. Такое превращение проходит в две стадии: сначала атомное ядро поглощает бомбардирующую частицу, при этом как промежуточный продукт возникает так называемое *составное* (или *компаунд-*) ядро с высокой энергией возбуждения, которая распределяется по всему атомному ядру (см. разд. III, 15). Вследствие энергетического обмена отдельные нуклоны получают настолько много энергии, что вырываются и вылетают из ядра с большой скоростью. Случается, что ядро одновременно покидают два протона и два нейтрона, связанные в виде α -частицы¹. Промежуточное ядро в определенном отношении ведет себя подобно капле жидкости, отдельные молекулы которой в результате внутреннего энергетического обмена получают энергию, достаточную для испарения с ее поверхности.

Ядерные реакции, вызываемые частицами малой энергии, в свою очередь разделяются на группы в зависимости от природы бомбардирующих и освобождаемых частиц, поскольку характер процесса определяется частицами и только незначительно зависит от вида бомбардируемого атомного ядра. По виду бомбардирующих частиц ядерные реакции разделяются на следующие важнейшие группы:

1. Реакции, вызываемые протонами, при которых из промежуточного ядра освобождаются нейтроны, α -частицы или γ -кванты, или, сокращенно, (p, n) -, (p, α) - и (p, γ) -процессы (промежуточное ядро обычно не обозначают); реакцию (p, γ) называют *процессом протонного захвата*.

2. Процессы, вызываемые дейтронами: (d, p) , (d, n) , (d, α) .

3. Реакции, обусловленные бомбардировкой α -частицами: (α, p) -, (α, n) -реакции.

4. Процессы под действием нейтронов: (n, p) -, (n, α) -, (n, γ) -реакции (последнюю называют *процессом нейтронного захвата*).

¹ Существовало мнение, что в ядре находятся уже сформированные α -частицы как составные структурные элементы. Однако эта точка зрения не подтвердилась результатами более поздних исследований.

5. Фотоядерные реакции:

(γ, n) , (γ, p) , $(\gamma, 2n)$, (γ, pn) , $(\gamma, 2p)$, $(\gamma, \alpha n)$.

Наиболее важными из перечисленных являются реакции под действием нейтронов. Все элементы, за исключением ${}^4_2\text{He}$, взаимодействуют с нейтронами с образованием многих изотопов. Реакция (n, γ) (нейтронный захват) имеет особое значение, так как позволяет получать радиоактивные изотопы почти всех элементов. Для такого процесса наиболее эффективны медленные (тепловые) нейтроны (с энергией 0,01—1 эВ). Последние вызывают только (n, γ) -процессы¹, поскольку их энергия не приводит к такому возбуждению ядра, при котором сразу же освобождались бы заряженные частицы. Однако во многих случаях возникшее новое ядро оказывается нестабильным и вследствие энергетических колебаний внутри ядра рано или поздно испускает электрически заряженные частицы — происходит радиоактивный распад. Нейтроны с энергией в несколько МэВ вызывают также мгновенное испускание электрически заряженных частиц, то есть реакции (n, p) или (n, α) .

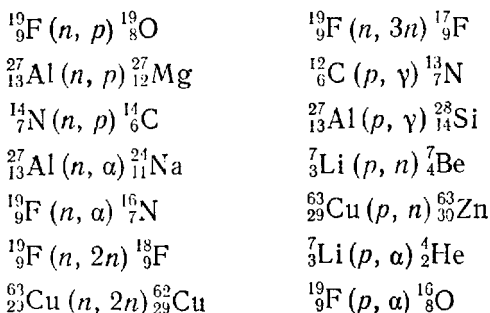
Некоторые изотопы элементов с очень высоким порядковым номером расщепляются под действием не только быстрых, но также и медленных нейтронов, причем этот процесс сопровождается одновременным освобождением нескольких быстрых нейтронов. Чаще всего ядро делится на две существенно различные части (асимметричное деление), но иногда массовые числа обеих частей оказываются приблизительно равными (симметричное деление).

Ядерные реакции, вызываемые частицами высокой энергии, по своему механизму существенно отличаются от реакций, происходящих под действием частиц малой энергии. Вследствие высокой скорости частицы затрачивают на столкновение с ядром, то есть на прохождение ядра, очень короткое время (для частицы с энергией 100 МэВ — около 10^{-22} с), по порядку величины равное времени между соударениями нуклонов внутри ядра. Нуклоны, встретившиеся первыми с бомбардирую-

¹ Это утверждение не совсем точно. С некоторыми ядрами (${}^6_3\text{Li}$, ${}^{10}_5\text{B}$) тепловые нейтроны вызывают реакцию (n, α) . — *Прим. перев.*

щей частицей, получают очень высокую энергию (до сотни МэВ) и вылетают из ядра столь быстро, что оно не успевает возбудиться. Одна бомбардирующая частица может выбить из ядра много нуклонов (так называемый *внутренний каскад*). Однако после того, как частица потеряет скорость, возможно соударение, при котором встретившийся ей нуклон приобретет относительно небольшую энергию и она распределится по всему ядру (подобно тому, как это происходит при соударениях с частицами малой энергии). Возбужденное таким путем ядро после испускания частиц относительно малой энергии (порядка МэВ), а иногда и излучения квантов переходит в основное состояние. Под действием частицы высокой энергии из исходного атомного ядра освобождается несколько высокоэнергетических и ряд относительно низкоэнергетических частиц, число и энергия последних зависят от конкретных условий соударений внутри ядра, так что при идентичных макроскопических условиях результаты отдельных ядерных превращений могут весьма отличаться друг от друга. Поэтому при подобных расщеплениях ядер возникает много частиц различной энергии, а также большое число (иногда 20—30) нуклидов. Во многих случаях из ядра с различными скоростями вылетают также мезоны, при этом в ядерной эмульсии возникают следы в виде так называемой *звезды*, имеющей много исходящих из одной точки лучей (см. рис. 26).

Приведем несколько примеров превращений, вызванных частицами высоких энергий:



Самые тяжелые атомные ядра при столкновении с нейтронами высоких энергий испытывают деление на две

в общем не равные части с испусканием нескольких нейтронов. Делятся и относительно легкие ядра (Br, Ag, Pb и т. д.), но эффективность реакции в этом случае значительно меньше.

Многозарядные ионы легких атомов (например, Be^{4+} , C^{6+} , O^{8+}), ускоренные до энергии выше 100 МэВ, также можно использовать для осуществления ядерных реакций, так как кинетическая энергия этих частиц достаточна для преодоления электростатического отталкивания ядра. При некоторых условиях такие ионы сливаются с атомным ядром и образовавшееся возбужденное промежуточное (составное) ядро переходит в стабильное состояние в результате испускания многих более легких частиц. Реакции, вызываемые многозарядными ионами, имеют большое значение для получения трансурановых элементов.

С использованием синхротрона в качестве мощного источника мезонов все большее значение приобретают ядерные реакции под действием π -мезонов. Быстрые π -мезоны вызывают в атомных ядрах довольно глубокие изменения, которые приводят к испусканию многих нуклонов («каскады», взрыв ядра).

Энергетический эффект ядерной реакции (*энергия реакции*) считается положительным, если энергия выделяется (*экзоэрговая реакция*), и отрицательным, если она поглощается (*эндоэрговая реакция*)¹. Выделение или поглощение энергии обусловлено характером превращений составных элементов ядра, вызванных этой реакцией. Закон сохранения энергии действителен и для ядерных реакций: суммарная энергия продуктов реакции равна сумме энергии реакции и энергии сталкивающихся частиц². Следовательно, эндоэрговая ядерная реакция возможна только в том случае, если энергия бомбардирующей частицы превышает пороговую энергию, затрачиваемую на покрытие излишка собственной энергии

¹ Терминология, связанная с энергетическим эффектом ядерных реакций, противоположна терминологии, принятой в химической термодинамике.

² Так как кинетическая энергия мишени исчезающе мала по сравнению с энергией бомбардирующей частицы, обычно бывает достаточно учесть только кинетическую энергию последней. В энергетическом балансе следует принимать во внимание и кинетическую и собственную энергии частиц.

продуктов реакции. Необходимо также принимать во внимание и закон сохранения импульса, согласно которому кинетическая энергия должна распределиться между продуктами реакции таким образом, чтобы скорость центра тяжести системы в течение всего процесса оставалась неизменной. Кинетическая энергия сталкивающихся частиц не может полностью идти на увеличение внутренней энергии мишени, так как продуктам реакции требуется столько кинетической энергии, чтобы движение центра тяжести оставалось неизменным. Следовательно, с учетом закона сохранения импульса для осуществления ядерной реакции нужны большие затраты энергии, чем можно было бы предположить исходя лишь из закона сохранения энергии.

2. Эффективное поперечное сечение

Важной характеристикой ядерной реакции является ее эффективность, то есть отношение числа частиц, принимающих участие в ядерном превращении, к общему числу бомбардирующих частиц. Очевидно, число превращений тем больше, чем выше интенсивность потока частиц и чем больше атомов содержится в мишени. Пусть мишень представляет собой очень тонкий слой идентичных атомов, в котором на 1 см^2 приходится n атомов, а через 1 см^2 поперечного сечения в 1 с проходит N частиц; тогда число частиц, вызывающих превращения в течение 1 с, составит $\sigma n N$. Фактор пропорциональности σ [ее размерность (см^2)] есть мера вероятности превращения при заданных условиях. Ее физический смысл можно пояснить следующим образом. Представим себе, что атомные ядра мишени имеют форму дисков площадью $\sigma \text{ см}^2$ каждый, тогда площадь, занимаемая всеми ядрами на 1 см^2 мишени, равна σn . Вероятность столкновения малой частицы с атомным ядром равна отношению площади, занимаемой дисками, к 1 см^2 . Отсюда следует, что величину σ можно рассматривать как геометрический поперечник атомного ядра, если бы ядра были твердыми шарами и каждое попадание частицы на одно из них приводило к ядерному превращению. Опыт показывает, что во многих случаях σ действительно имеет тот же порядок вели-

чины (10^{-24} см²), что и площадь сечения ядра, но может и отличаться от нее в ту или иную сторону.

Определенная таким образом величина σ есть *эффективная площадь поперечного сечения* (или просто *сечение*) ядерной реакции, за единицу ее принят 1 *барн* (10^{-24} см²).

Сечения большинства ядерных реакций лежат в пределах от 10^{-24} до 10^{-27} см², но встречаются реакции, для которых σ составляет 10^{-20} или 10^{-32} (эффективность протекания первых весьма велика, а последних — очень

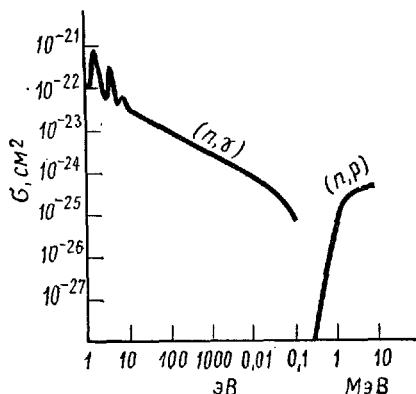


Рис. 45. Зависимость эффективного поперечного сечения для реакций (n, γ) и (n, p) от энергии нейтронов.

мала). Если сечение реакции меньше площади геометрического сечения ядра, то это значит, что ядерная реакция происходит не при всех геометрических соприкосновениях, но в некоторых случаях (вследствие сил, действующих за пределами ядра) превращение начинается еще до геометрического соприкосновения.

Эффективное сечение зависит от вида как бомбардирующих частиц, так и атомных ядер мишени. Если под действием данных частиц атомные ядра могут претерпевать различные превращения, то их сечения, вообще говоря, отличаются друг от друга. Реакции, вызываемые медленными нейтронами, имеют наибольшие поперечные сечения. Поперечные сечения некоторых ядерных реакций зависят от энергии бомбардирующих частиц. Эта зависимость (так называемая *функция возбуждения*

реакции¹⁾ может быть различной (рис. 45); например, соответствующая кривая часто имеет острые пики, говорящие о том, что частицы с определенными значениями энергии вызывают превращения с особенно высокой вероятностью. (Это явление названо *резонансом*.)

3. Искусственная радиоактивность, искусственные элементы

Значительную часть продуктов ядерных реакций представляют нестабильные, то есть рано или поздно распадающиеся, радиоактивные ядра. *Искусственной радиоактивности* (супруги Жолио-Кюри, 1934) в основном присущи те же закономерности, что и естественной (разд. III, 3). Однако есть и различия. Заслуживает упоминания, в частности, следующее: некоторые искусственно радиоактивные нуклиды испускают позитроны (β^+ -излучатели), среди же естественных радиоактивных элементов подобные нуклиды не встречаются.

У некоторых искусственно радиоактивных элементов возможен также электронный захват: если нестабильность ядра обусловлена относительным избытком протонов, в ряде случаев стабилизация осуществляется путем захвата ядром электрона из электронной *K*-оболочки своего атома (*K*-захват)²⁾. Такие процессы наблюдаются только у элементов с большим порядковым номером, в атомах которых *K*-электроны вследствие большого заряда ядра находятся очень близко к нему³⁾.

¹⁾ Строго говоря, функцией возбуждения реакции называют зависимость относительной доли частиц, вызывающих данное превращение (выхода реакции), от их кинетической энергии. Однако, зная функцию возбуждения, легко найти зависимость сечения реакции от энергии. — *Прим. перев.*

²⁾ Ядра, не устойчивые по отношению к *K*-захвату, могут захватывать электроны не только из *K*-оболочки, но также из *L*-, *M*-оболочек. Поэтому такой вид радиоактивных превращений в общем случае называют электронным или *E*-захватом. — *Прим. перев.*

³⁾ Электронный захват наблюдается также и среди некоторых нейтропдефицитных нуклидов с малым порядковым номером (например, у ${}^7_4\text{Be}$), это происходит в тех случаях, когда для них энергетически невозможен процесс β^+ -распада. Иногда встречаются нуклиды со средним порядковым номером, у которых *E*-захват и β^+ -распад являются конкурирующими между собой процессами. — *Прим. перев.*

Образовавшаяся в K -оболочке вакансия заполняется в результате перехода внешнего электрона, процесс сопровождается рентгеновским излучением, которое мы можем регистрировать¹.

Возникновение искусственно радиоактивных изотопов связано с тем, что атомное ядро стабильно только в определенном интервале отношений числа протонов к числу нейтронов (разд. III, 1). Ядра с большим порядковым номером, независимо от этого отношения, нестабильны. Если в результате ядерной реакции образуется ядро, в котором число нейтронов по отношению к порядковому номеру завышено, то один нейтрон превращается в протон с испусканием электрона и антинейтрино ($n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$), то есть атом в результате β -излучения превращается в нуклид с надлежащим составом ядра. Если, однако, слишком велико число протонов, то происходит процесс $p \rightarrow n + e^+ + \nu$, превращение сопровождается β^+ -излучением. Во многих случаях первое же следующее за ядерной реакцией превращение приводит к возникновению стабильного изотопа.

Сказанное выше соответствует общему правилу: *изотопы элемента с наибольшими массовыми числами являются β^- -излучателями, с наименьшими массовыми числами — β^+ -, а иногда α^{2+} -излучателями*. Так как после излучения электрона или α -частицы ядро чаще всего остается в возбужденном состоянии, радиоактивный распад, сопровождается также γ -излучением. γ -Квант уносит энергию и материю, освободившиеся вследствие перехода ядра в основное состояние.

Искусственно радиоактивные элементы могут возникать в каждой ядерной реакции, но наиболее продуктивными являются реакция (n, γ) и деление ядра. Три четверти из более чем 1500 известных в настоящее время изотопов радиоактивны. Получены радиоактивные изотопы всех без исключения элементов. Они характеризуются различными периодами полураспада и типами излучения. Некоторые изотопы в настоящее время приобрели большое практическое значение.

В результате ядерных реакций можно получать не только «новые», до сих пор не известные изотопы давно

¹ Такие радиоактивные элементы вводят в организм с терапевтической целью.

известных «естественных» элементов, но также изотопы элементов, не встречающихся на Земле в заметных количествах¹. Таким путем к концу 30-х годов были получены не известные до того времени элементы с порядковыми номерами 43, 61, 85 и 87, а также трансурановые элементы. Средняя продолжительность жизни изотопов всех этих элементов даже с наибольшими периодами полураспадов значительно короче, чем возраст Земли ($4-5 \cdot 10^9$ лет), так что если они когда-то и были на Земле, то давно уже распались.

Многочисленные изотопы «отсутствующих» и трансурановых элементов образуются в результате различных ядерных реакций. Приведем примеры некоторых из них (над стрелкой указана радиоактивность элемента):

Технеций:	${}_{42}^{98}\text{Mo} (d, n) {}_{43}^{99}\text{Tc} \xrightarrow{\beta^-}$
Прометий:	${}_{60}^{148}\text{Nd} (d, 2n) {}_{61}^{148}\text{Pm} \xrightarrow{\beta^-}$
Астат:	${}_{83}^{209}\text{Bi} (\alpha, 2n) {}_{85}^{211}\text{At} \xrightarrow{\alpha}$
Франций:	${}_{92}^{238}\text{U} (p; \epsilon p, 21n) {}_{87}^{212}\text{Fr} \xrightarrow{\alpha}$
Нептуний и плутоний:	${}_{92}^{238}\text{U} (n, \gamma) {}_{92}^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} {}_{93}^{239}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-} {}_{94}^{239}\text{Pu} \rightarrow$ ${}_{94}^{239}\text{Pu} (n, \gamma) {}_{94}^{240}\text{Pu} (n, \gamma) {}_{94}^{241}\text{Pu} (n, \gamma) {}_{94}^{242}\text{Pu},$
Америций:	${}_{94}^{242}\text{Pu} (n, \gamma) {}_{94}^{243}\text{Pu} \xrightarrow{\beta^-} {}_{95}^{243}\text{Am}$
Кюрий:	${}_{95}^{243}\text{Am} (n, \gamma) {}_{95}^{244}\text{Am} \xrightarrow{\beta^-} {}_{96}^{244}\text{Cm} \rightarrow$
Берклий:	${}_{96}^{241}\text{Cm} (\alpha, p) {}_{97}^{244}\text{Bk} \rightarrow$
Калифорний:	${}_{96}^{242}\text{Cm} (\alpha, 2n) {}_{98}^{244}\text{Cf} \xrightarrow{\alpha}$
Эйнштейний:	${}_{92}^{238}\text{U} ({}_{7}^{14}\text{N}, 6n) {}_{99}^{246}\text{Es} \rightarrow$
Фермий:	${}_{92}^{238}\text{U} ({}_{8}^{16}\text{O}, 4n) {}_{100}^{250}\text{Fm} \rightarrow$

¹ Понятия «естественный» и «новый» образно можно толковать так. Предположим, что в природе (во Вселенной) все возможные изотопы имелись в незапамятные времена. Однако некоторые из них, обладающие относительно короткой продолжительностью жизни, за период существования Земли уже распались. (С тех пор никаких новых элементов в значительных количествах не образовывалось.)

Менделевий:	${}_{99}^{253}\text{Es} (\alpha, n) {}_{101}^{256}\text{Md} \rightarrow$
Нобелий:	${}_{96}^{246}\text{Cm} ({}_{6}^{12}\text{C}, 4n) {}_{102}^{254}\text{No} \rightarrow$
Лауренсий:	${}_{98}^{249}\text{Cf} ({}_{5}^{11}\text{B}, 3n) {}_{103}^{257}\text{Lr} \rightarrow$
Курчатовий:	${}_{94}^{242}\text{Pu} ({}_{10}^{22}\text{Ne}, 4n) {}_{104}^{263}\text{Ku} \rightarrow$
Ганий: ¹	${}_{97}^{240}\text{Bk} ({}_{8}^{16}\text{O}, 4n) {}_{105}^{261}\text{Ha} \rightarrow$

Среди элементов, полученных искусственным путем, имеется изотоп ${}_{93}^{237}\text{Np}$ с периодом полураспада $2,2 \cdot 10^6$ лет. Хотя это время значительно меньше возраста Земли, ${}_{93}^{237}\text{Np}$ может считаться (в человеческих масштабах времени) неизменяемым. В результате его радиоактивного распада возникает ряд также радиоактивных элементов, которые образуют четвертое радиоактивное семейство, не встречающееся в природе в сколько-нибудь значительном количестве², — ряд нептуния (табл. 11). По своему виду ряд нептуния отличается от трех естественных радиоактивных рядов, так как он не содержит газообразного элемента (эманации), а его стабильным конечным продуктом является не изотоп свинца, а изотоп висмута.

Чем выше порядковый номер трансплутониевого элемента, тем труднее его получить, в настоящее время некоторые из таких элементов удастся получать только в очень малых количествах (буквально порядка нескольких десятков атомов). Тем не менее благодаря чрезвычайно высокой чувствительности аналитических методов мы можем изучать их свойства.

Получение трансурановых элементов — одна из тех задач, которые решаются с помощью ускорителей высоких энергий. Элементы, стоящие после плутония, в относительно больших количествах образуются при подземных ядерных взрывах, в центре которых нейтронное излучение очень велико.

¹ Первооткрыватели 105-го элемента советские ученые Г. Н. Флеров с сотрудниками назвали его нильсборием (в честь основателя квантовой физики Нильса Бора). — *Прим. ред.*

² Возможно, во время возникновения Земли нептуниевый ряд существовал, но с тех пор распался, так как периоды полураспада членов ряда с наибольшей продолжительностью жизни на много порядков меньше возраста Земли.

Таблица 11

Искусственно радиоактивный ряд нептуния

Изотоп	Излучение	Период полураспада	Энергия излучения, МэВ
$^{237}_{93}\text{Np}$ ↓	α	$2,2 \cdot 10^6$ лет	4,87
$^{233}_{91}\text{Pa}$ ↓	β	27,4 дня	0,53
$^{233}_{92}\text{U}$ ↓	α	$1,6 \cdot 10^5$ лет	4,82
$^{229}_{90}\text{Th}$ ↓	α	$7,3 \cdot 10^3$ лет	5,02
$^{225}_{88}\text{Ra}$ ↓	β	15 дней	0,2
$^{225}_{89}\text{Ac}$ ↓	α	10 дней	5,80
$^{221}_{87}\text{Fr}$ ↓	α	4,8 мин	6,33
$^{217}_{85}\text{At}$ ↓	α	$1,8 \cdot 10^{-2}$ с	7,02
$^{213}_{83}\text{Bi}$ ↓	α, β	47 мин	5,90; 1,2
$^{209}_{81}\text{Tl} \leftarrow$	β	2,2 мин	1,8
$\rightarrow ^{213}_{84}\text{Po}$	α	$4,2 \cdot 10^{-6}$ с	8,34
$\swarrow \searrow$ $^{209}_{82}\text{Pb}$	β	3,22 ч	0,70
$\downarrow$ $^{209}_{83}\text{Bi}$	—		

Получение тяжелых весьма нестабильных элементов и изучение их свойств чрезвычайно важно для познания закономерностей, действующих в атомном ядре. Вообще исследование образования и превращения распадающихся ядер дает гораздо больше информации, чем изучение стабильных ядер.

Радиоактивные изотопы получили широкое распространение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и научных исследованиях. Многие виды нужных промышленному производству изотопов в сравнительно больших количествах производят на самых мощных и

экономичных источниках радиоактивных элементов — ядерных реакторах (табл. 12). Изотопы, не встречающиеся среди продуктов распада (например, ^{60}Co , ^{32}P , ^{59}Fe , ^{35}S , T), получают с помощью реакций (n, γ) , (n, p) и (n, α) . Изотопы широко применяются в качестве радиоактивных индикаторов, которые необходимы для различного рода промышленных и научных исследований (разд. IV, 5). Кроме того, искусственно радиоактивные нуклиды часто используются и непосредственно в качестве источника излучения. Например, ^{60}Co является очень эффективным источником γ -излучения. Его широко применяют в промышленности для обнаружения дефектов в промышленных изделиях (γ -дефектоскопия) и в медицинской практике для лучевой терапии. Для защиты операторов от вредного излучения вещество, содержащее радиоактивные нуклиды, помещают в металлические контейнеры с толстыми стенками, из которых излучение выходит только в одном определенном направлении (так называемая *кобальтовая пушка*).

Таблица 12 Искусственные изотопы, наиболее часто используемые в качестве радиоактивных индикаторов

Изотопы	Излучение	Время полураспада	Изотопы	Излучение	Время полураспада
^3_1T	β^-	12,26 лет	$^{64}_{29}\text{Cu}$	β^-, γ	12,9 ч
$^{14}_6\text{C}$	β^-	5720 »	$^{65}_{30}\text{Zn}$	β^+, γ	243,6 дня
$^{24}_{11}\text{Na}$	β, γ	15,1 ч	$^{82}_{35}\text{Br}$	β^-, γ	1,49 »
$^{32}_{15}\text{P}$	β^-	14,3 дня	$^{90}_{39}\text{Y}$	β^-	2,66 »
$^{35}_{16}\text{S}$	β^-	88 дней	$^{111}_{47}\text{Ag}$	β^-, γ	7,6 »
$^{42}_{19}\text{K}$	β^-, γ	12,4 ч	$^{131}_{53}\text{I}$	β^-, γ	8,1 »
$^{51}_{24}\text{Cr}$	K, γ	27,7 дня	$^{140}_{56}\text{Ba}$	β^-, γ	12,8 »
$^{59}_{26}\text{Fe}$	β^-, γ	45,1 »	$^{140}_{57}\text{La}$	β^-, γ	1,65 »
$^{60}_{27}\text{Co}$	β^-, γ	5,26 лет	$^{198}_{79}\text{Au}$	β^-, γ	2,69 »

Если газ, содержащий радиоактивные нуклиды, смешать с газом металлургической печи, химического реак-

тора или других устройств, то за истечением газа можно проследить путем регистрации радиоактивности, не прибегая к отбору проб. Ионизация воздуха под действием нуклидов, излучающих α - и β -частицы, препятствует накоплению электростатического заряда. Благодаря этому удается устранить опасность возникновения пожара в некоторых отраслях промышленности (целлюлозно-бумажной, резиновой, в производстве шелковых тканей и т. д.), где появление статического электричества при трении деталей оборудования неизбежно. Поскольку излучение убивает бактерии, искусственные изотопы используются для стерилизации веществ в фармацевтической и пищевой отраслях промышленности. Радиоактивные изотопы «служат» и в химической промышленности (например, в производстве синтетических материалов). Действие излучения на химические реакции изучает *радиационная химия*. Радиоактивные нуклиды дают возможность конструировать разнообразную аппаратуру для измерения, управления и контроля.

Активационный анализ позволяют выявлять и анализировать малые концентрации веществ. Исследуемый образец в атомном реакторе или другим путем облучается нейтронами или другими ускоренными частицами, вследствие чего в нем образуются радиоактивные нуклиды. Высокая чувствительность методов радиоактивной индикации позволяет по излучению определить присутствие в веществе элементов, концентрация которых недостаточна для измерения другими аналитическими методами. Так, в 1 г вещества мы можем обнаружить 10^{-10} г Cu или Al и 10^{-12} г In.

4. Исследование и применение радиоактивных изотопов

Радиоактивные изотопы применяются в столь малых количествах (10^{-10} — 10^{-15} г), что с ними трудно обращаться, когда они находятся в чистом химическом или физическом состоянии. Например, если такое количество вещества растворить в жидкости, то значительная часть его адсорбируется на стенке сосуда и в фильтре и проконтролировать его выход из раствора обычными химическими методами невозможно.

Вследствие этого радиоактивный изотоп, как правило, применяют вместе с другим веществом, так называемым носителем. В качестве последнего наиболее пригоден приготовленный в больших количествах стабильный изотоп рассматриваемого элемента (*изотопный носитель*) или, если таковой отсутствует, какое-нибудь близкое к нему в химическом отношении нерадиоактивное вещество (*неизотопный носитель*). Поскольку изотопы, за исключением изотопов самых легких элементов, почти не отличаются друг от друга по химическим свойствам, препарат с изотопным носителем можно готовить и изучать любыми химическими или микрохимическими методами. Однако не следует забывать о радиоактивности таких препаратов, и поэтому необходимо, с одной стороны, принимать меры по технике безопасности, а с другой — учитывать химические изменения, вызываемые излучением (в частности, разложение воды).

Отдельные изотопы, вообще говоря, не возникают в чистом виде; в атомном реакторе и других устройствах мы обычно получаем смесь атомов различного вида. Из такого сырого продукта готовят отдельные радиоактивные изотопы в чистом виде, то есть препарат с единственным нужным радиоактивным изотопом. Естественно, это возможно только с изотопами, продукты распада которых стабильны. Если же какой-то из продуктов радиоактивен, то он непрерывно возникает из материнского вещества, вследствие чего происходит «радиоактивное загрязнение» препарата. При проведении с радиоактивными препаратами химических исследований следует иметь в виду то, что продолжительность жизни некоторых из них чрезвычайно мала, поэтому работать с ними нужно очень быстро. Едва ли можно широко использовать в практических целях изотопы с периодом полураспада, меньшим получаса.

Разделение радиоактивных элементов, содержащихся в общем растворе, осуществляют различными методами. Наиболее старый и часто самый выгодный метод заключается в том, что после добавления соответствующего носителя радиоактивный нуклид выделяется в виде осадка. Отдельные элементы обычными химическими способами последовательно выделяют из раствора с помощью различных осадителей, а затем отделяют друг

от друга путем фильтрования или центрифугирования. Для разделения используют также экстракционные методы.

Большое распространение получили в последнее время методы *адсорбционной и ионообменной хроматографии*. В первом случае твердое тело с большой поверхностью адсорбирует на ней растворенное вещество; во втором — содержащее ионы твердое вещество обменивает часть находящихся на его поверхности ионов на ионы контактирующего с ним раствора. Сила связи различных веществ с поверхностью сорбента или ионообменного материала различна. Если сорбент или ионообменное вещество элюировать соответствующим раствором, то сначала освободятся и перейдут в раствор наименее связанные ионы, а затем постепенно все более и более связанные. Таким образом, если сначала собрать на поверхности сорбента или ионообменного вещества все радиоактивные элементы, находившиеся в общем растворе, то с помощью соответствующим образом проведенного элюирования можно разделить элементы. Такой метод применяется для разделения чрезвычайно малых количеств изотопов.

Работа с радиоактивными изотопами чрезвычайно облегчается тем, что на практике для их *идентификации* и определения *относительных количеств изотопов* можно использовать их собственное излучение. Проще всего их идентифицировать по периоду полураспада, который можно вычислить по уменьшению интенсивности излучения со временем. Для определения абсолютного количества исследуемого радиоактивного изотопа интенсивность его излучения сравнивается с излучением радиоактивного стандартного препарата.

5. Метод радиоактивных индикаторов (метод меченых атомов)

Открытие изотопии и особенно получение искусственных радиоактивных изотопов обогатило химию новыми методами исследования. Поскольку изотопы (за некоторым исключением) практически не отделяются друг от друга в химических процессах, в ходе последних удается проследить путь отдельных атомов, а это чрезвычайно нужно для глубокого и всестороннего вы-

яснения механизма химических или биологических процессов. Если, например, малую часть атомов исследуемого элемента заменить атомами его радиоактивного изотопа, то благодаря радиоактивности за ними легко наблюдать (метод *радиоактивной индикации* или *радиоактивных меченых атомов*, Хевеши и Панет, 1913). С использованием соответствующих меченых элементов удастся решать задачи, ранее нам не доступные.

Например, что такое физико-химическое равновесие — статическое состояние или динамический процесс? Если твердое соединение PbSO_4 поместить в его насыщенный раствор и оставить в покое, то возникнет равновесие, при этом никаких макроскопически заметных изменений не происходит. Здесь возможны два мнения: либо действительно ничего не происходит, либо PbSO_4 непрерывно растворяется и одновременно осаждается из насыщенного раствора PbSO_4 , причем скорости этих противоположных процессов равны, поэтому какие-либо макроскопические изменения отсутствуют. Эту проблему, имеющую большое теоретическое значение, можно решить однозначно, используя радиоактивный изотоп свинца в качестве индикаторного элемента. Если в твердом PbSO_4 часть атомов свинца заменить его радиоактивным изотопом и кристалл, содержащий индикатор, внести в насыщенный раствор обычного PbSO_4 , то можно установить, происходит обмен или нет. Как показал опыт, раствор вскоре становился радиоактивным, следовательно, радиоактивные атомы Pb переходили из кристалла в насыщенный раствор. Изотопы неотделимы друг от друга, и поэтому атомы радиоактивного изотопа обязательно переходят в раствор вместе с обычными атомами свинца, но поскольку количество свинца в растворе не изменяется, то несомненно, что атомы свинца из раствора переходят в кристалл. Это можно показать непосредственно, если поместить кристаллы нерадиоактивного PbSO_4 в раствор PbSO_4 , содержащий в качестве индикатора изотоп свинца. Подобные опыты доказали, что *физико-химическое равновесие имеет динамическую природу* и состояние покоя является только кажущимся.

Для исследования химических и биологических процессов приготавливают соединения, где в некоторых молекулах какой-либо атом заменен своим радиоактивным

изотопом (*меченые соединения*). Путь и превращения меченых молекул или их меченых частей точно прослеживаются по их радиоактивному излучению. Например, если экспериментальное животное кормить пищей, меченой ^{14}C или ^{32}P , то можно установить время, в течение которого питательные вещества достигнут отдельных органов и будут усвоены. При кормлении экспериментальных животных аминокислотами, мечеными ^{14}C , было обнаружено, что обновление белка в организме происходит значительно быстрее, чем считалось ранее. Если животных кормить глюкозой, меченой ^{14}C , то уже спустя несколько минут в выдыхаемом воздухе появляется $^{14}\text{CO}_2$, то есть кругооборот сахара осуществляется очень быстро.

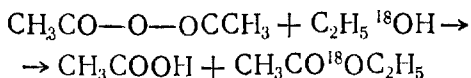
Исследование фотосинтеза, происходившего в листьях растений в присутствии $^{14}\text{CO}_2$, показало, что механизм этого чрезвычайно важного процесса отличается от предполагаемого прежде: первым продуктом ассимиляции является не формальдегид, а главным образом фосфоглицериновая кислота. Использование меченых медикаментов позволяет устанавливать, в какие части организма поступает их меченая часть и какие изменения она претерпевает, а это имеет очень большое значение для медицинской науки.

В сельском хозяйстве применение минеральных удобрений с мечеными молекулами позволяет существенно облегчить разработку рациональной подкормки растений.

В химических процессах меченые молекулы обеспечивают возможность детального исследования механизма реакции и управления процессом в промышленном масштабе.

Для исследования механизма химических процессов можно употреблять также *нерадиоактивные (стабильные) изотопы (метод изотопной индикации)*. Чаще всего применяют тяжелый водород, так как его содержание в водородсодержащих соединениях можно относительно легко определять (например, путем измерения плотности воды). В качестве индикаторных элементов применяют также нерадиоактивные изотопы ^{18}O , ^{13}C , ^{15}N ; их количество определяют с помощью масс-спектрографа или точного анализа молекулярных спектров. В результате применения изотопа ^{18}O было обнаружено, что

в реакции уксусного ангидрида и этилового спирта кислород спирта переходит в этилацетат, а не в уксусную кислоту



(Бродский и Дедусенко). Если подействовать на ангидрид спиртом, кислородные атомы которого частично заменены на изотоп ^{18}O , то после реакции изотоп ^{18}O обнаруживается в эфире (а не в кислоте); это устанавливается после разделения продуктов путем очень точного измерения плотности или с помощью масс-спектрографа. Подобным способом удастся изучать механизмы и других химических реакций. Экспериментальное применение для индикации перадиоактивных изотопов все же значительно труднее, чем радиоактивных.

В настоящее время метод меченых элементов неразрывно связан со многими областями науки и практики.

6. Практическое применение энергии атомного ядра

В искусственных ядерных реакциях количество освобождающейся энергии, отнесенное к одному атому, сравнительно велико. Однако бомбардирующие частицы редко соударяются с ядрами мишени, и, следовательно, вызываемые ими ядерные реакции также редки. Кроме того, при одном соударении превращению подвергается только одно ядро, поэтому число превращений в единицу времени очень мало. Энергия, необходимая для работы экспериментальных установок, во много раз превосходит энергию, освобождаемую в результате ядерных реакций. Последние целесообразно использовать для получения энергии только при таких условиях, когда однажды вызванное атомное превращение может распространяться лавинообразно без нового внешнего воздействия.

Как уже было показано (см. разд. III, 14), освобождением энергии сопровождаются процессы деления ядер с большими порядковыми номерами и синтез ядер с наименьшими атомными номерами. На этом и строятся оба основных направления практического использования ядерной энергии (называемой *атомной энергией*):

применение ядерного деления и ядерного синтеза (термоядерных реакций).

Деление ядер. Открытие деления атомного ядра $^{235}_{92}\text{U}$ на две части с одновременным испусканием двух-трех нейтронов, которое происходит под воздействием медленных нейтронов (Ган, Майтнер, Ферми, Жолио-Кюри, 1939), проложило путь к использованию атомной энергии. Деление атомного ядра можно объяснить на основе капельной модели. Поглощенный ядром нейтрон сначала соединяется с ним, а освободившаяся энергия

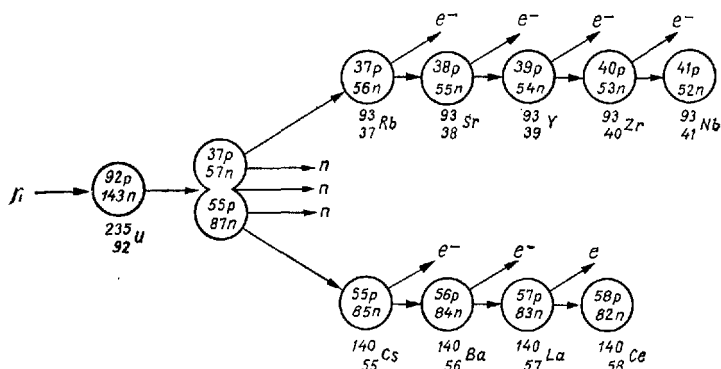


Рис. 46. Схема деления ядер.

связи вызывает колебания ядра. Оно расширяется, подобно капле воды, затем возникает перешеек, и, наконец, оно делится (рис. 46). В зависимости от условий образование перешейка и деление могут произойти в различных местах ядра.

Продукты деления также радиоактивны, так как в их атомных ядрах нейтронов слишком много по сравнению с протонами; эти избыточные нейтроны один за другим в ядре превращаются в протоны с испусканием электронов (β -излучение). Одновременно испускается и γ -излучение. β -Распад продуктов деления продолжается до тех пор, пока отношение чисел нейтронов и протонов друг к другу не достигнет значения, соответствующего стабильному состоянию. Сильная радиоактивность продуктов распада и большое количество возникающих нейтронов представляют большую опасность. Поэтому при работе с атомными реакторами, в которых и про-

текают процессы деления ядер, необходимо соблюдение строгих мер по защите от излучений.

При делении ядра $^{235}_{92}\text{U}$ освобождается энергия около 200 МэВ, но, чтобы процесс деления мог осуществиться, ядро должно быть возбуждено до энергии 6,6 МэВ. Энергия связи нейтрона в промежуточном ядре $^{236}_{92}\text{U}$ возникающем после поглощения нейтрона, составляет 6,8 МэВ, и, следовательно, она достаточна для возбуждения и последующего деления ядра¹.

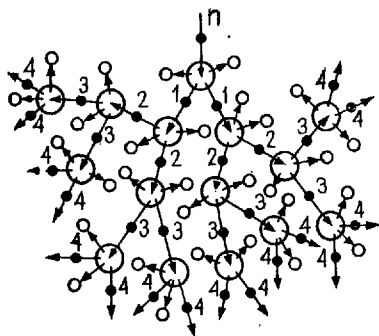


Рис. 47. Схема цепной реакции ядерного деления.

В обыкновенном уране содержится только 0,7% изотопа $^{235}_{92}\text{U}$ остальное составляет изотоп $^{238}_{92}\text{U}$. Последний также делится, но только под воздействием нейтронов большой энергии (>1 МэВ), так как энергия возбуждения, необходимая для деления его атомного ядра, составляет 7 МэВ, а при поглощении нейтрона в ядре освобождается энергия связи, равная 6 МэВ. Если же в ядро $^{238}_{92}\text{U}$ попадает нейтрон с энергией 7—200 эВ, оно поглощает его и превращается в изотоп $^{239}_{92}\text{U}$, из которого в результате β -излучения возникает $^{239}_{94}\text{Pu}$.

Освободившиеся при делении ядра $^{235}_{92}\text{U}$ два-три нейтрона при благоприятных условиях возбуждают и вызывают деление других ядер $^{235}_{92}\text{U}$, при этом освобождаются другие нейтроны, так что процесс (рис. 47)

¹ Вследствие энергетических колебаний возможно также спонтанное деление ядра урана, однако оно совершается приблизительно в 1800 раз реже, чем его α -распад.

развивается лавинообразно (подобно химической цепной реакции).

Для дальнейшего развития ядерного деления необходимо сделать так, чтобы освобождающиеся нейтроны соударялись с ядрами, способными к делению. Поэтому нужно предотвратить утечку нейтронов из делящегося вещества и поглощение их другими ядрами без последующего деления. Для этого необходимо, чтобы делящийся материал имел достаточно большие размеры, кроме того, его следует окружить веществом (например, графитом), которое отражало бы вылетающие из делящегося материала нейтроны (отражателем).

Во избежание бесполезного расхода нейтронов применяют очень чистый уран, поскольку нейтроны поглощаются примесями. Нужно также помешать захвату нейтронов ядрами $^{238}_{92}\text{U}$, присутствующими в относительно больших количествах. Нейтроны, освобождающиеся при делении ядер $^{235}_{92}\text{U}$, имеют энергию около 0,7 МэВ, которая недостаточна для того, чтобы вызвать деление $^{238}_{92}\text{U}$. Вследствие упругих соударений с ядрами $^{238}_{92}\text{U}$ энергия нейтронов постепенно уменьшается. Однако прежде чем их энергия достигнет значений 0,1—100 эВ, наиболее благоприятных для деления ядер $^{235}_{92}\text{U}$, нейтроны с энергией около 200 эВ будут, как указывалось выше, захватываться ядрами $^{238}_{92}\text{U}$. Чтобы этого не произошло, нейтроны должны быстро «проходить» критическую энергетическую зону, тогда потеря энергии на столкновения с ядрами $^{238}_{92}\text{U}$ будет минимальной. С этой целью применяют замедлитель. Когда нейтроны соударяются с его атомами, их скорость уменьшается так, что им не угрожает опасность быть поглощенными. Наиболее эффективным замедлителем является водород (см. разд. III, 7), например, в составе воды. Однако его недостаток состоит в том, что в среднем каждое из 140 соударений приводит к потере нейтрона вследствие образования тяжелого водорода в процессе $n + \text{H} \rightarrow \text{D} + \gamma$. Практически более выгодными замедлителями являются тяжелый водород и чистый графит, которые почти не захватывают нейтронов, хотя в них замедление нейтронов происходит лишь после большого числа соударений с атомными ядрами.

Существуют два основных типа ядерных реакторов на медленных нейтронах. Это так называемые гетерогенные и гомогенные реакторы, отличающиеся друг от друга тем, что в первых делящийся материал и замедлитель находятся в различных фазах, а в последних — в общей фазе.

В *гетерогенных реакторах* делящийся материал помещен в закрытых стальных трубках, окруженных твердым (графит) или жидким (обычная или тяжелая вода)

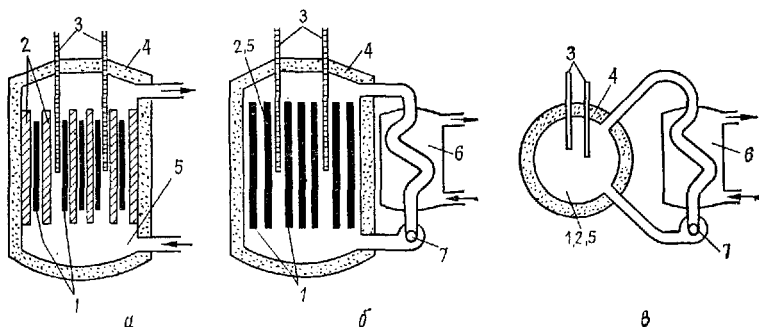


Рис. 48. Схемы активных зон атомных реакторов.

а—гетерогенный реактор с графитовым замедлителем; *б*—гетерогенный реактор с жидким замедлителем (вода под давлением); *в*—гомогенный реактор: 1—делящийся материал; 2—замедлитель; 3—регулирующие стержни; 4—отражатель нейтронов; 5—теплоноситель; 6—вторичный теплоноситель; 7—циркуляционный насос.

замедлителем (рис. 48, *а, б*). Если замедлителем служит тяжелая вода, то в качестве делящегося материала можно применять даже естественный уран; в случае использования обычной воды или графита, естественный уран должен быть обогащен изотопом $^{235}_{92}\text{U}$. Чтобы предотвратить утечку нейтронов, замедлитель окружают графитовыми стенками, а все устройство — толстым слоем бетона для защиты от излучения¹. Для охлажде-

¹ Защитная оболочка задерживает как медленные, так и быстрые нейтроны, а также γ -излучение, возникающее в ядерных реакциях, кроме того, она обеспечивает теплоизоляцию, необходимую для равномерной работы реактора. Так как все эти задачи нельзя решить одновременно, защитная оболочка делается многослойной. Быстрые нейтроны замедляются водородсодержащим веществом (вода, бетон), медленные нейтроны поглощаются слоем, содержащим Cd или В, γ -излучение задерживается баритовым цементом, содержащим сталь, и слоями свинца.

ния реактора, используется вода или другая жидкость.

Режим работы атомного реактора определяется коэффициентом размножения нейтронов, который показывает, сколько новых нейтронов в среднем освобождается при одном делении ядра, вызванном одним нейтроном. Если $k < 1$, то прерывается больше цепочек, чем возникает новых, и процесс останавливается (*подкритическое состояние*). При $k = 1$ в каждом звене цепочки в среднем захватывается столько же нейтронов, сколько возникает, процесс является стационарным, то есть он происходит с постоянной скоростью (*критическое состояние*). Если же $k > 1$, то процесс ускоряется (*надкритическое состояние*). При пуске реактора k должно быть больше единицы, только тогда создается цепочка делений. Когда же скорость реакции достигает желаемой величины, должно установиться критическое состояние, в противном случае реакция будет непрерывно ускоряться, что приведет к взрыву.

Регулирование коэффициента размножения осуществляется с помощью стержней, которые содержат вещество, поглощающее нейтроны (кадмий, бор, гафний). Эти стержни опускают в реактор на различную глубину, при их подъеме из реактора k увеличивается, а при опускании — уменьшается; так регулируется скорость реакции. При возникновении опасности взрыва (то есть как только скорость процесса превысит допустимый предел) автоматически срабатывает специальное устройство и регулирующие стержни опускаются в реактор.

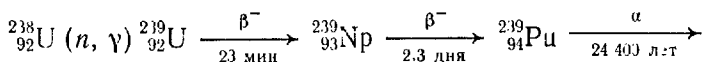
Чтобы предотвратить чрезмерное повышение температуры, выделяющееся тепло отводят с помощью охлаждающей жидкости (воды или расплавленного металла). Поскольку под действием сильного излучения жидкость может стать радиоактивной, при обращении с ней необходимо соблюдать специальные меры защиты.

Постепенно количество делящегося изотопа в стальных трубках, в которые заключен уран, уменьшается, количество продуктов деления, состоящих из 280 изотопов приблизительно 36 элементов (от Zn до Cd), возрастает. Поэтому время от времени стальные трубы необходимо удалять из реактора, извлекать из них оставшийся уран для дальнейшего его использования и

отделять образовавшиеся радиоактивные изотопы. Изотопы с короткими периодами полураспада можно применять только в непосредственной близости от реактора, более долгоживущие изотопы можно транспортировать.

В *гомогенных реакторах* (рис. 48, в) в самих замедлителях содержится равномерно распределенный делящийся материал, главным образом водный раствор урановой соли. Здесь также для регулирования реакции используются стержни, поглощающие нейтроны.

В *реакторах на быстрых нейтронах*, кроме деления $^{235}_{92}\text{U}$, осуществляется также процесс, который приводит к образованию $^{239}_{94}\text{Pu}$ из $^{238}_{92}\text{U}$:

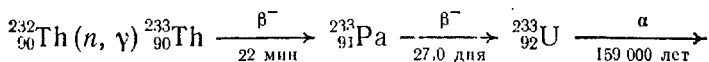


$^{239}_{94}\text{Pu}$ делится при тех же условиях, что и $^{235}_{92}\text{U}$. В реакторах этого типа, с одной стороны, происходит процесс деления $^{235}_{92}\text{U}$, который приводит к выделению энергии, а с другой — возникает $^{239}_{94}\text{Pu}$, который непосредственно поддерживает цепную реакцию. Так как при делении одного ядра $^{235}_{92}\text{U}$ освобождается в среднем 2,5 нейтрона, а для поддержания цепной реакции расходуется только 1 нейтрон, принципиально возможно вместо одного израсходованного атома $^{235}_{92}\text{U}$ получить в среднем 1,5 атома $^{239}_{94}\text{Pu}$. Таким образом, количество делящегося материала увеличивается (*реактор-размножитель*). На практике такой степени размножения достигнуть невозможно, тем не менее в соответствующем образом сконструированных реакторах получается больше $^{239}_{94}\text{Pu}$, чем расходуется $^{235}_{92}\text{U}$. В реакторах-размножителях применять в качестве охлаждающего вещества воду (или жидкости, содержащие другие вещества малого атомного веса) нельзя, так как в подобном случае нейтроны слишком сильно замедляются. Здесь пригодны только вещества большего атомного веса (например, расплавленный натрий или калий). Накапливающийся $^{239}_{94}\text{Pu}$ сам заменяет в реакторе израсходованный $^{235}_{92}\text{U}$, кроме того, после вскрытия реакторных трубок его можно время от времени отделять химическим путем от других продуктов реакции и от еще не израсходован-

ного урана. Так как плутоний отличается от урана по своим химическим свойствам, то его отделить легче, чем разделить изотопы естественного урана. Поэтому получать чистый ${}^{239}_{91}\text{Pu}$ проще, чем чистый ${}^{235}_{92}\text{U}$; для обогащения естественного урана также проще добавлять к нему плутоний, чем разделять изотопы урана.

При делении 1 кг урана выделяется $2 \cdot 10^{10}$ ккал, или $2,2 \cdot 10^7$ кВт·ч, что соответствует сгоранию около 3000 т каменного угля. Эту тепловую энергию можно преобразовать в пар и использовать для получения электрической энергии. Первая *атомная электростанция*, дающая электрическую энергию для промышленных целей, была построена в 1954 г. в Советском Союзе. С тех пор создано много атомных электростанций в различных странах. В настоящее время тепловая энергия, освобождающаяся в атомных реакторах, мало используется (в их оболочку подается холодная вода). Главное назначение большинства реакторов состоит в производстве делящихся материалов и радиоактивных изотопов, а также нейтронов для научных и практических целей, кроме того, на них проводятся различного рода экспериментальные исследования.

Реактор-размножитель может также работать с торием, так как возникающий в процессе



изотоп ${}^{233}_{92}\text{U}$ делится подобно ${}^{235}_{92}\text{U}$.

В соответствующем устройстве реакцию деления чистого изотопа можно ускорить в такой степени, что возникнет мощнейший взрыв, именно таков механизм действия атомной бомбы.

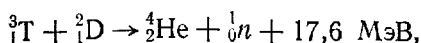
Термоядерные реакции. Как мы уже отмечали, синтез атомных ядер элементов, стоящих в начале периодической системы, связан с выделением большого количества энергии (см. разд. III, 14). Наибольшая энергия выделяется в реакции ($4{}^1_1\text{H} \rightarrow {}^4_2\text{He} + 2e^+ + 2\nu$). Согласно расчетам, в этом процессе возникает энергия 28,2 МэВ; превращение 1 г водорода в гелий приводит к освобождению в восемь раз большей энергии, чем деление 1 г урана. Энергетический выход других процессов синтеза имеет тот же порядок величины (табл. 13).

Таблица 13 Некоторые реакции ядерного синтеза

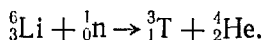
Реакция	Освобождаемая энергия, МэВ
${}^2_1\text{D} + {}^2_1\text{D} \rightarrow {}^3_2\text{He} + n$	3,3
${}^2_1\text{D} + {}^2_1\text{D} \rightarrow {}^3_1\text{T} + {}^1_1\text{H}$	4,0
${}^2_1\text{D} + {}^3_1\text{T} \rightarrow {}^4_2\text{He} + n$	17,6
${}^2_1\text{D} + {}^3_2\text{He} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_1\text{H}$	18,4
${}^6_3\text{Li} + {}^2_1\text{D} \rightarrow 2{}^4_2\text{He}$	22,4
${}^7_3\text{Li} + {}^1_1\text{H} \rightarrow 2{}^4_2\text{He}$	17,3
${}^6_3\text{Li} + {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^3_2\text{He}$	4,0
${}^7_3\text{Li} + {}^2_1\text{D} \rightarrow 2{}^4_2\text{He} + n$	14,9

В процессе ядерного синтеза атомные ядра сливаются, однако, чтобы это стало возможным, столкновение ядер должно происходить с такой скоростью, при которой они способны преодолевать кулоновское отталкивание их положительных зарядов. Как показывают расчеты, скорость теплового движения достигает соответствующего значения при температуре порядка 100 млн. градусов. Таким образом, ядерный синтез осуществим только при очень высоких температурах, поэтому реакции ядерного синтеза называют также *термоядерными реакциями*.

Четыре протона ни при каких условиях не могут соединиться в ядро гелия за один этап, так как вероятность одновременного соударения четырех частиц ничтожно мала. В естественных условиях синтез гелия представляет собой многоступенчатый процесс (см. разд. IV, 7). Для искусственного же осуществления термоядерной реакции целесообразно выбирать исходные вещества, позволяющие синтезировать ядро гелия в один этап. Для этой цели, в частности для осуществления реакции



хорошо подходят тяжелые изотопы водорода. Дейтерий является стабильным изотопом, встречающимся в природе в достаточных количествах; его можно получить из обычной воды путем электролиза (см. разд. III, 2). Тритий — радиоактивный изотоп, но с таким большим периодом полураспада (12,3 года), что практически его можно использовать. Тритий образуется, например, при бомбардировке нейтронами литиевой мишени



Использование энергии термоядерных реакций будет возможным только в том случае, если мы сумеем регулировать их скорость. Особенно большие трудности представляет получение и поддержание высоких температур. Для разогрева реакционной смеси до высокой температуры применяются различные средства, в частности сильный электрический ток. При высокой температуре газ ионизируется, а состоящая из ионов и свободных электронов *плазма* является хорошим проводником тока. Чтобы предотвратить охлаждение плазмы на стенках сосуда, а также расплавление последних, разогретый газ удерживают вдали от стенок с помощью соответствующим образом сформированного, очень сильного магнитного поля. Однако до сих пор удалось достигнуть температуры только в несколько миллионов градусов, причем на очень короткое время¹. Эксперименты, направленные на осуществление управляемых термоядерных реакций, продолжаются.

Применение термоядерных реакций с целью получения взрывов представляет значительно меньшие трудности. При взрыве атомной (урановой или плутониевой)

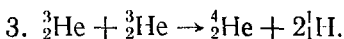
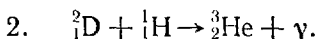
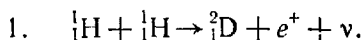
¹ В последние годы в советских установках типа «Токамак» удается получать температуры в десятки миллионов градусов при времени удержания плазмы $\sim 0,01$ с. Большое значение имеет также концентрация ионов плазмы, которая теперь достигает 10^{13} — 10^{14} ион/см³. Наряду с электрическим током очень перспективными средствами разогрева плазмы являются электронные и импульсные лазерные пучки. Для получения высоких давлений, плотностей и температур при лазерном подогреве очень эффективным оказалось использование полых твердых шариков из вещества, содержащего смесь дейтерия и трития. Путем концентрического облучения с помощью многих импульсных пучков большой мощности удается получать давления 10^7 — 10^8 атм, плотности больше 10^{24} ион/см³ и температуры выше 10^7 °C. — *Прим. ред.*

бомбы в течение очень малой доли секунды температура составляет около 100 млн. градусов. Если взрывной заряд атомной бомбы окружить веществом, пригодным для термоядерных реакций, то в момент взрыва оно нагревается до такой высокой температуры, что ядерный синтез сопровождается взрывом (*водородная бомба*). Разрушительная сила водородной бомбы во много раз больше, чем атомной.

Очень важно, чтобы взрывное вещество, окружающее атомную бомбу, имело высокую плотность. Для этой цели превосходно подходит LiD , так как в 1 см^3 этого соединения содержится больше водорода, чем в самом водороде. Под действием нейтронов, возникающих при взрыве атомной бомбы, с большой вероятностью осуществляется реакция ${}^6_3\text{Li} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^3_1\text{T} + {}^4_2\text{He}$, образующийся тритий вместе с дейтерием превращается в гелий, как было описано выше.

7. Ядерные реакции в природе

Во Вселенной ядерные реакции протекают в грандиозных масштабах и, согласно современным представлениям, являются основным источником энергии¹. Энергия звезд в первую очередь обусловлена синтезом гелия. На Солнце (которое преимущественно состоит из водорода и гелия, но в малых количествах содержит и другие элементы) и других не слишком горячих звездах синтез осуществляется в процессе *протон-протонного* цикла

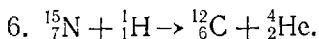
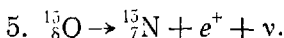
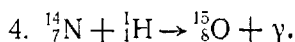
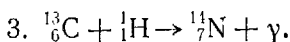
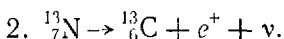
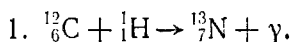


Как показывают лабораторные исследования, на первой стадии протоны вступают в реакцию друг с другом один раз приблизительно за 14 млрд. лет (поэтому Солнце не взрывается). Вторая стадия завершается в

¹ Недавно были открыты весьма удаленные небесные тела (квазары. — *Ред.*), необычно высокую интенсивность излучения которых, по-видимому, нельзя объяснить только ядерными реакциями.

течение нескольких секунд, третья же — занимает миллионы лет. Освобождающиеся нейтрино обуславливают недавно открытое нейтринное излучение Солнца¹. Синтез гелия приводит к постепенному расходу запаса водорода в Солнце, однако его, по-видимому, хватит еще на несколько миллиардов лет.

Во внутренних областях Солнца и особенно в более горячих по сравнению с Солнцем звездах синтез гелия, вероятно, происходит в ходе *углеродно-азотного* цикла (цикла Бете — Вейцекера):

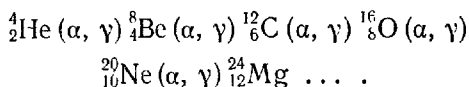


Как мы видим, в конце этого цикла атом углерода вновь становится свободным; его роль главным образом состоит в том, что он обеспечивает возможность поэтапного объединения четырех протонов в ядро гелия с освобождением двух позитронов. По данным лабораторных исследований, весь цикл должен продолжаться около 35 млн. лет, а освободившийся атом углерода в среднем через 13 млн. лет снова вступает в реакцию с ядром водорода. О роли углеродно-азотного цикла в процессах синтеза, протекающих в различных звездах, можно судить по отношению ${}^{12}\text{C} : {}^{13}\text{C}$, измеряемому спектроскопически.

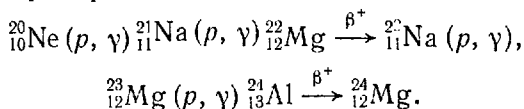
В процессе эволюции звезды количество гелия возрастает и вместе с тем увеличивается вероятность син-

¹ Реальность этого открытия, точнее степень превышения регистрируемым потоком нейтрино существующего фона, до сих пор вызывает бурные дискуссии. Во всяком случае, очевидно, что измеренные значения этого фона по крайней мере в 4 раза ниже теоретически предсказанной интенсивности реакций, необходимых для поддержания той температуры солнечных недр, которая соответствует наблюдаемому потоку солнечного света (~ 15 млн. °C). — *Прим. ред.*

теза элементов более высокого порядкового номера. При высокой температуре звезды энергия теплового движения очень велика и часть гелия ионизирована. Быстрые ионы He^{2+} ведут себя в ядерных реакциях как высокоэнергетические α -частицы. Вследствие этого в звездах протекают одна за другой многочисленные ядерные реакции, которые постепенно приводят к образованию тяжелых атомных ядер. Таковыми являются, например, цепочки реакций



Тяжелые атомные ядра возникают также в реакциях (p, γ) , например



С уменьшением содержания водорода на передний план выступают реакции типа ${}^{20}_{10}\text{Ne} (\alpha, n) {}^{24}_{12}\text{Mg}$, в ходе которых образуются свободные нейтроны. В результате становятся возможными реакции (n, γ) , сопровождаемые процессами β -распада. Далее возникают атомы с более высокими порядковыми номерами и массовыми числами (см. разд. IV, 3). Такие процессы происходят и на Солнце, что, в частности, подтверждается наличием там технеция (Tc), обнаруженного с помощью спектрального анализа. Поскольку технеций не имеет стабильного изотопа, его присутствие на Солнце можно объяснить только непрерывным возобновлением.

В ядерных реакциях особого вида образуется *космическое излучение*, состоящее из атомных ядер, движущихся с очень высокой скоростью и попадающих на Землю из самых далеких областей Вселенной. В первичном космическом излучении около 90% приходится на долю протонов, кроме того, имеются ядра гелия и в незначительном количестве более тяжелые атомные ядра. Энергия этих частиц весьма велика, в среднем она составляет 10^4 МэВ, но иногда встречаются частицы с энергиями до 10^{12} МэВ и выше. Их происхождение пока точно неизвестно, возможно, они образуются в резуль-

тате взрывов сверхновых звезд. Проникающая способность космического излучения чрезвычайно велика.

Попадая в атмосферу Земли, частицы первичного космического излучения сталкиваются с различными атомами и вызывают вторичное излучение. Последнее состоит из высокоэнергетических электронов, протонов, мезонов, нейтронов, позитронов, α -частиц и фотонов и обладает очень высокой проникающей способностью (главным образом, за счет мезонов) ¹.

В ядерной реакции $^{14}_7\text{N}(n, p)^{14}_6\text{C}$, происходящей под действием нейтронов, присутствующих в атмосфере в малых количествах, возникает радиоактивный изотоп $^{14}_6\text{C}$, который с периодом полураспада 5700 лет превращается обратно в изотоп $^{14}_7\text{N}$ с испусканием β -излучения. Поскольку распад $^{14}_6\text{C}$ происходит довольно быстро, он не накапливается в атмосфере. В обычной атмосфере один радиоактивный атом углерода приходится приблизительно на 10^{12} нерадиоактивных атомов углерода (общее количество радиоактивного углерода в атмосфере ориентировочно оценивается в 110 млн. кюри). В результате фотосинтеза радиоактивный углерод в виде $^{14}\text{CO}_2$ попадает в живые организмы, где вследствие непрерывного обмена веществ отношение $^{14}\text{C} : ^{12}\text{C}$ в продолжение всей жизни организма остается практически точно таким, как в атмосфере. Но после гибели организма, когда обмен веществ прекращается, вследствие радиоактивного распада относительное содержание изотопа ^{14}C уменьшается. Это явление используется для определения возраста ископаемых остатков (*радиоуглеродный метод*). Если путем измерения радиоактивного излучения определить отношение $^{14}\text{C} : ^{12}\text{C}$ в пробах углеродсодержащих остатков растений, животных или людей, то с учетом периода полураспада ^{14}C можно рас-

¹ Схема основных процессов генерации вторичного космического излучения выглядит так: $p + A \rightarrow p(n) + n_1\pi^{\pm} + n_2\pi^0$ (A — ядро атома любого элемента, присутствующего в воздухе), $\pi^{\pm} \rightarrow \mu^{\pm} + \nu$; $\mu^{\pm} \rightarrow e^{\pm} + \nu + \bar{\nu}$; $\pi^0 \rightarrow 2\gamma$ и сопровождается цепочкой электромагнитных каскадных процессов в электрических полях атомных ядер ($e^{\pm} + A \rightarrow e^{\pm} + \gamma + A$; $\gamma + A \rightarrow e^{+} + e^{-} + A$ и т. д.). В итоге вторичное излучение состоит из ядерноактивной (нуклоны, пионы), проникающей (мюоны) и электроно-фотонной компонент. — Прим. ред.

считать, сколько времени прошло с момента гибели исследуемого организма. Данные, полученные этим методом, достаточно хорошо совпадают с исторической хронологией (в тех случаях, когда подобное сопоставление возможно). Поскольку радиоактивное излучение ^{14}C , содержащегося в живых организмах, очень слабо, подобным способом удастся определять с удовлетворительной точностью возраст не более 14—16 тыс. лет.

Ядерные превращения происходят также в *земной коре*. Особенно важны радиоактивные процессы, в результате которых выделяется тепло, по порядку величины равное тепловым потерям Земли. α -Излучение радиоактивных элементов взаимодействует с различными атомными ядрами в (α, n)-процессах, благодаря которым становятся возможными (n, γ)-реакции. В результате спонтанного деления ядер урана постоянно возникают в малых количествах свободные нейтроны, и, несмотря на то что это процесс редкий, его можно зафиксировать. Под действием нейтронов в минералах, содержащих $^{238}_{92}\text{U}$, образуются в весьма незначительных количествах нептуний и плутоний, которые можно обнаружить с помощью современных чувствительнейших методов.

Так как вследствие ядерных реакций в земной коре возникают различные изотопы, изотопный состав некоторых элементов в радиоактивных горных породах слегка отличается от состава для нерадиоактивных горных пород.

Ядерные реакции в земной коре происходят много реже, и они не столь разнообразны, как реакции, протекающие на Солнце и других звездах. Температура внутри Земли и других планет недостаточно высока для того, чтобы ядерный синтез мог осуществляться там в существенных масштабах. С момента возникновения Земли (4—6 млрд. лет) не происходило сколько-нибудь заметного образования новых элементов. Нестабильные изотопы (возможно, и существовавшие вначале) с периодом полураспада, много меньшим возраста Земли, давно распались. Однако из отсутствия на Земле какого-либо элемента еще не следует, что он не может существовать вообще. Возможность искусственного приготовления элементов подтверждает эту точку зрения.

8. Естественные начало и конец периодической системы

Среди элементов, присутствующих на Земле в значительных количествах, самую малую атомную массу имеет водород, самую большую — уран. Так как новые элементы в земных условиях образуются в исчезающе малых количествах, на Земле существуют только такие элементы, среднее время жизни которых примерно равно или превосходит возраст Земли, а также элементы, непрерывно возникающие в результате радиоактивного распада элементов с большим временем жизни. А существуют ли вообще в природе элементы легче водорода и тяжелее урана, и если да, то где естественные начало и конец периодической системы?

Для того чтобы объективно ответить на подобный вопрос, рассмотрим подробнее некоторые положения самого понятия химического элемента.

1. Химические элементы состоят из атомов, которые строятся по крайней мере из двух элементарных частиц. В земных условиях макроскопические тела не могут возникать из одних только тождественных элементарных частиц, а из тождественных атомов — могут.

2. Энергия связи электронов в атомах химических элементов составляет около 10 эВ. Следовательно, атомами химических элементов мы можем называть такие частицы, в которых энергия связи электронов по порядку величины не превосходит 10 эВ.

3. Химические процессы возникают при столкновении атомов или материальных систем, состоящих из большого числа атомов (молекул и т. д.). Соединенные вместе частицы только в том случае можно рассматривать как самостоятельные атомы, если их среднее время жизни достаточно велико и они остаются единым целым на протяжении многих столкновений¹. Синтез новых элементов осуществляется в результате столкновения атомных ядер с элементарными частицами, однако это происходит не при каждом столкновении. Часто элементарные частицы упруго отталкиваются друг от друга и разлетаются в разных направлениях. Тем не менее

¹ Не каждое столкновение способно к химическому превращению частиц вызывает химическую реакцию.

в течение некоторого времени частицы находятся вместе, существенно не изменяя своей внутренней структуры. Образовавшийся комплекс, согласно вышеизложенному, можно рассматривать как новый атом только в том случае, если его продолжительность жизни по порядку величины превосходит время между столкновениями (по некоторым оценкам, оно порядка 10^{-15} с)¹.

На вопрос, существует ли в природе атом легче атома водорода, следует ответить положительно: такой элемент существует и называется *позитронием*.

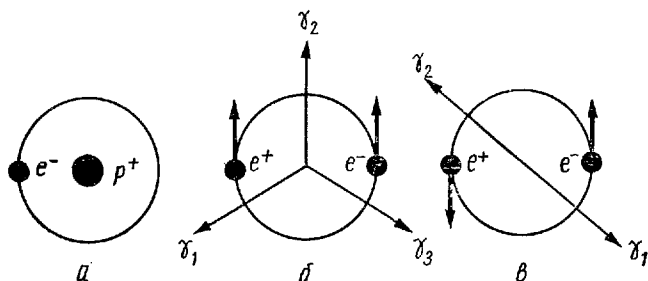


Рис. 49. Атом водорода (а), упрощенные схемы ортопозитрония (б) и парапозитрония (в).

Стрелки показывают направления спинов; γ_1 , γ_2 , γ_3 — возникающие при аннигиляции γ -фотоны.

В первом приближении, не принимая во внимание волновой природы частиц, позитроний можно представить в виде электрона и позитрона, вращающихся вокруг общего центра тяжести (рис. 49). В зависимости от того, параллельны или антипараллельны их спины, различают *орто*- и *парапозитроний*². Оба элемента имеют короткое время жизни, так как быстро аннигилируют с образованием γ -фотонов.

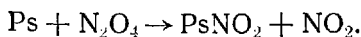
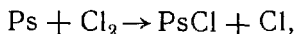
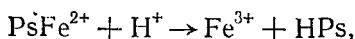
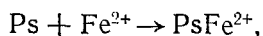
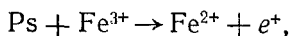
¹ Здесь речь идет об эффективном времени столкновений, связанных с электромагнитным взаимодействием частиц. — *Прим. ред.*

² Строго говоря, существуют также две модификации атома водорода с параллельными и антипараллельными спинами протона и электрона. Однако, поскольку магнитный момент протона примерно в тысячу раз меньше момента электрона, энергии этих двух модификаций отличаются весьма незначительно. Переход параллельные $\leftrightarrow$ антипараллельные спины соответствует излучению водорода с длиной волны 21 см. Это излучение дает нам информацию о межзвездном водороде.

Позитроний образуется при столкновениях относительно медленных позитронов с электронами атомов¹. Орто- и парапозитроний образуются в равных пропорциях, но распадаются неодинаково. В соответствии с законом сохранения импульса из ортопозитрония возникает 3 γ -фотона (поэтому его называют *триплет-позитронием*, ^3Ps). Парапозитроний (начальный спин которого равен 0) испускает два фотона, разлетающихся в противоположных направлениях (*синглет-позитроний*, ^sPs). Это явление можно наблюдать с помощью двух или трех счетчиков, расположенных с разных сторон от исследуемого вещества, и датчиков, которые срабатывают при совпадении сигналов, поступающих от этих счетчиков. Среднее время жизни ортопозитрония $1,4 \cdot 10^{-7}$ с, парапозитрония — $1,2 \cdot 10^{-10}$ с.

Энергия ионизации позитрония (6,8 эВ) примерно в два раза ниже энергии ионизации атома водорода. Это обусловлено тем, что атом позитрония имеет примерно такие же размеры, как и атом водорода, то есть расстояние между положительной и отрицательной частицами примерно равно удвоенному расстоянию между протоном и электроном в атоме водорода.

Среднее время жизни позитрония очень мало, тем не менее доказано, что он действительно является атомом химического элемента и вступает в химические реакции с атомами других элементов и соединений:



Позитроний является сильным восстановителем и химически подобен водороду, но в его молекулах химические связи слабее, чем у водорода. Изучение реакций с участием позитрония, например его взаимодействия со свободными радикалами, способствует более глубокому пониманию механизма многих химических реакций.

¹ Быстрые позитроны упруго сталкиваются с электронами и замедляются без образования позитрония.

Позитроний — самый легкий химический элемент. Он имеет только электронную оболочку, а атомного ядра у него нет¹. Его порядковый номер — нуль², средний заряд электронной оболочки — нуль, атомная масса 0,001098. Отсутствие атомного ядра не влияет на свойства химического элемента, поскольку определяющим фактором для химического элемента всегда является электронная оболочка.

В настоящее время практически уже удалось получить ядра антиатомов $\bar{D}$, ${}^3\bar{He}$, поэтому с достаточной вероятностью можно предполагать, что в природе любому атому соответствует антиатом (состоящий из отрицательного ядра и позитронов) и антиэлементы подчиняются такому же периодическому закону, как и элементы. Следовательно, известной периодической системе соответствует зеркально отображенная периодическая система антиэлементов. Позитроний можно рассматривать как связь между ними, как единственный элемент, представленный одновременно в мире как атомов, так и антиатомов.

Позитронию подобен мюоний, в котором электрон и положительный мюон вращаются вокруг общего центра тяжести. Среднее время жизни мюония ($2,2 \cdot 10^{-6}$ с) обусловливается скоростью распада μ^+ . Химические свойства мюония подобны свойствам водорода³.

О конце периодической системы справедливо говорить в том случае, если за граничным элементом уже никак не могут возникнуть еще более сложные частицы, время жизни которых достаточно велико для того, чтобы они могли играть роль атомных ядер.

Как показывает опыт, стабильность тяжелых атомов быстро уменьшается с увеличением порядкового номера и массового числа. Естественный конец периодической системы определяется порядковым номером, при кото-

¹ Вследствие волнового характера электрона об электронной оболочке можно говорить уже при наличии одного и двух электронов.

² Пейтрон с порядковым номером нуль не является химическим элементом, так как, не имея электронов, не обладает и химическими свойствами.

³ Поведение мюония, образованного в веществе, изучается обычно по прецессии его магнитного момента, которая в свою очередь регистрируется благодаря анизотропному (за счет нарушения пространственной четности) вылету продуктов распада мюона — позитронов. — *Прим. ред.*

ром среднее время жизни самого стабильного изотопа атомного ядра становится настолько коротким, что соответствующий комплекс уже нельзя рассматривать как самостоятельный атом.

Спонтанное превращение тяжелых атомных ядер может совершаться различными способами: с испусканием β - или α -излучения, в результате электронного захвата и посредством деления ядер. При β -излучении возникает элемент с порядковым номером на единицу больше порядкового номера исходного элемента, то есть периодическая система продолжает расширяться в случае такого превращения.

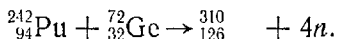
В ряду известных элементов с большими порядковыми номерами период полураспада (это может быть процесс α -распада или электронного захвата) стремительно уменьшается с увеличением порядкового номера. Следовательно, конец периодической системы определяется спонтанным распадом.

Согласно экспериментальным данным, логарифм периода спонтанного полураспада самых тяжелых ядер линейно уменьшается с увеличением Z^2/A ¹. Экстраполируя эту зависимость на порядковые номера $Z = 108-110$ и массовые числа $A = 268-270$, получим величину периода спонтанного полураспада $\sim 10^{-12}$ с. Прежде считалось, что такими номерами и заканчивается периодическая система (разумеется, о «конце» периодической системы говорят только условно, так как он зависит от чувствительности методов исследования быстро распадающихся ядер). Позже в результате развития теории атомных ядер появились основания считать, что начиная с номера $Z \simeq 110$ возможно появление стабильных ядер. Как предполагают, атомные ядра с приблизительно равным числом протонов и нейтронов $Z \simeq 126$ и «магическим числом» нейтронов $N = 184$ (см. разд. III, 17), то есть ядра, имеющие замкнутые оболочки, обладают гораздо большим средним временем жизни, чем ядра с $Z = 104-110$. Далее, с увеличением порядкового номера стабильность опять уменьшается. Поэтому стабильность тяжелых атомных ядер в целом уменьшается с увеличением порядкового номера, но это

¹ Этот период определяется в основном временем спонтанного деления ядер. — *Прим. ред.*

уменьшение не монотонно, а претерпевает периодические колебания (до некоторой степени подобно тому, как периодически изменяются химические свойства элементов с изменением их порядкового номера).

Конечно, «острова стабильности», расположенного, как предполагается, в интервале порядковых номеров 114—126, невозможно достичь при последовательном образовании ядер, так как короткое время жизни промежуточных ядер делает невозможным дальнейшее построение периодической системы. Синтез ядер, соответствующих «острову стабильности», по-видимому, можно осуществить с помощью бомбардировки мишени достаточно тяжелыми ядрами с большим зарядом, например, в результате



Однако для реакции подобного рода нужны частицы исключительно высоких энергий, способные преодолеть кулоновский барьер. Попытки получить такие частицы предпринимаются на наиболее мощных ускорителях, преимущественно в Серпухове¹ и Беркли.

¹ Здесь автор допускает неточность: работы по синтезу трансурановых элементов в СССР ведутся лабораторией Г. Н. Флерова в Дубне. — *Прим. ред.*

Строение молекул (основы молекулярной физики)

1. Основы структуры молекул

Одной из важнейших проблем естествознания является выяснение химической структуры вещества. Как свойства различных химических веществ зависят от вида, количества, пространственного положения их составных частей и от действующих между ними сил? Ответ на этот вопрос даст в первую очередь исследование структуры молекул, макромолекул и кристаллов. Знание структуры химических веществ необходимо не только для современной химии, но и для физики, геологии, биологии, технических и других наук, так как предметом их изучения являются материальные объекты, свойства которых тесно связаны с химической структурой.

Понятие мельчайшей частицы химического вещества — молекулы — еще в первой половине прошлого столетия вызывало большие споры. Впервые понятие молекулы было сформулировано в законченном виде с учетом закона Авогадро на основе работ Герхарда, Лаурента и Канниццаро приблизительно в 1860 г. Нелегко было химикам принять, что молекулярный вес химических элементов (вследствие образования многоатомных молекул, например N_2 , O_2) не обязательно равен их атомному весу.

Примерно в то же время Бутлеров, Каупер и Кекуле установили, что в соединениях составные части связаны между собой определенным образом, атомы данной ва-

лентности и молекулы имеют однозначную структуру, а химические свойства зависят не только от вида атомов, составляющих молекулы, но и от их относительного расположения и вида связи между ними. На основании концепций, разработанных названными выше исследователями, а также Ле Белем, Вант-Гоффом и другими, были сделаны весьма ценные выводы относительно структуры молекул.

Химическая структура. Молекулами называются материальные системы, которые состоят из двух или многих атомов, связанных между собой, расположенных в определенном порядке и образующих единое целое; поведение этих атомов по отношению к их окружению относительно независимо. Другими словами, по крайней мере временно силы притяжения между атомами в молекуле больше, чем силы взаимодействия между молекулой и окружающим веществом. Однако такая самостоятельность молекулы относительна, и при достаточном сближении (столкновении) определенных молекул притяжение между атомами различных молекул возрастает настолько, что первоначальная молекулярная связь оказывается разорванной и атомы образуют новые молекулы другой группировки — происходит *химическая реакция*.

Структура молекулы, то есть строго определенное взаимное расположение атомов в пространстве, предполагаемая еще в классической органической химии и детально разработанная в новейших исследованиях, является следствием действия между атомами сил притяжения и отталкивания (см. ниже). Первые связывают атомы друг с другом, а вторые обеспечивают их относительную изолированность и статистически хорошо определенное положение. В результате взаимодействия этих сил возникает молекула как относительно самостоятельное образование определенной структуры.

От строения молекулы, вида, величины и направления действующих между ее атомами сил и т. д. зависит характер превращений, которые может претерпевать молекула при заданных условиях, и возникающие в результате этих превращений продукты. Таким образом, исследуя химические превращения (свойства) молекул, мы познаем *химическую структуру* последних. Исследование химической структуры соединений, в первую оче-

редь органических, имеет чрезвычайно важное значение для познания объективных закономерностей, существующих в природе. Классическая химия не могла объяснить различия в размерах молекул, характера и величины сил, действующих между атомами, глубокой взаимосвязи и причин различных химических и физических свойств молекул. Только молекулярная физика, разработанная во второй половине нашего столетия, позволила ответить на эти вопросы.

Природа *химических сил*, связывающих атомы в молекулы, долгое время оставалась неизвестной. Сейчас мы уже знаем, что каждая химическая связь осуществляется с участием внешних электронов атомов и характер химической связи определяется законами движения этих электронов. Теория химической связи (квантовая химия) строится на квантовомеханической теории атома, она стремится объяснить свойства молекул на основе свойств атомов.

Молекула представляет собой не просто сумму атомов, а *качественно новый продукт*. А именно, если способные соединяться атомы приблизятся друг к другу на некоторое, достаточно определенное расстояние, в них произойдут качественные изменения. Нарушится первоначальный порядок расположения и характер движения внешних электронов атомов; вследствие взаимного влияния двух или более атомов возникнет новый порядок; расположение и движение внешних электронов изменятся в такой степени, что новый продукт — молекула — по своим химическим свойствам будет существенно отличаться от исходных атомов. Так, например, из химии хорошо известно, что свойства хлористого водорода (соляной кислоты) и его составных частей — водорода и хлора — качественно различны. Известно также, что между состоянием «водород и хлор» и состоянием «соляная кислота» практически нет перехода (промежуточных состояний), то есть *качественное изменение* происходит скачкообразно при определенной величине *количественного изменения* (расстоянии между атомами).

Скачкообразный характер перехода количественных изменений в качественные является основной характерной особенностью химических процессов. Однако подобная скачкообразность столь четко наблюдается только при непосредственном химическом связывании уча-

ствующих в процессе атомов. Как свидетельствуют химические и физические свойства веществ, в молекулах друг на друга действуют не только атомы, непосредственно связанные между собой в соответствии с их валентностью, но и другие атомы. Таким образом, *свойства молекул определяются совокупностью содержащихся в них атомов*. Хотя непосредственные химические связи и оказывают доминирующее действие, все же химический характер валентной связи в той или иной степени зависит не только от непосредственно присоединенных атомов (например, связь С—С в уксусном альдегиде и в хлорале ведет себя совершенно по-разному). Химическое взаимодействие непосредственно не связанных атомов зависит от их химической природы и взаимного расположения.

Сложный характер взаимодействия между атомами внутри молекулы мешает четкой интерпретации двух важнейших характерных свойств химических связей: их *целочисленности* и *способности к насыщению*. Оба эти свойства находят свое выражение в известном понятии валентности: отношение, в котором любой атом может связываться с атомами водорода, выражается целыми числами, значениями валентности; если валентность атома в химическом соединении занята (насыщена), то он не может участвовать в какой-либо новой химической связи. Однако в действительности действие химических сил не полностью прекращается даже после насыщения всех валентностей; об этом свидетельствуют, с одной стороны, общий характер взаимодействия между атомами *внутри* молекулы, а с другой — взаимодействие *между* молекулами. Тем не менее закон целочисленности и способность к насыщению представляют собой основную особенность химических связей, и классическая физика объяснить ее не в состоянии. Здесь как и во многих других случаях, следует учитывать, что не все законы, описывающие поведение макроскопических тел, имеют всеобщий характер и многие явления на молекулярном уровне подчиняются совершенно иным закономерностям. Изучением последних занимается квантовая химия.

Результаты химических структурных исследований сводятся в *структурные формулы молекул*, которые дают картину прямых связей между атомами и формы молекул. Употребляемые в структурных формулах

штрихи валентности указывают только доминирующие взаимодействия и не отражают общего взаимодействия между атомами, которое различно в молекуле каждого вида и также влияет на характер валентной связи. Действие отдаленных атомов внутри молекулы обычно мало, а близких — часто весьма значительно. Таким образом, *структурные формулы, записанные со штрихами валентности, только очень упрощенно отражают действительные свойства молекул.* Индивидуальность химических свойств отдельных соединений не вытекала из структурных формул. Это положение породило значительную путаницу и теоретико-познавательного характера, поскольку из него нередко делают вывод вообще о непознаваемости свойств молекул. Подобный идеалистический взгляд не обоснован; современная химия и физика определяют действительную структуру молекул с все возрастающей точностью и интерпретируют их свойства все более точно и однозначно. В результате традиционный способ записи структурных формул с использованием весьма схематизированных штрихов валентности постепенно изживает себя. Предпринимались многочисленные попытки уточнить эту форму записи или заменить ее новой символикой, но пока еще новой, общепринятой формы не создано.

Химическое и физическое понятия молекулы и их ограниченность. Понятие молекулы является одной из основ современного естествознания. Объективная реальность молекул ныне доказана всевозможными способами¹. И все же сейчас молекула не представляет собой такого универсального структурного элемента, каким она считалась первоначально. Более того, классические химия и физика по-разному интерпретировали само понятие молекулы.

Первоначально химики определяли молекулу как мельчайшую в химическом отношении частицу вещества, представляющую предел его делимости, способную самостоятельно вступать в реакции с частицами других веществ и идентичную по химическим свойствам соот-

¹ Напомним, что еще на рубеже столетия многие крупные естествоиспытатели считали сомнительным существование молекул. Например, Вильгельм Оствальд рассматривал понятие молекулы лишь как вспомогательную гипотезу, которой суждено «пылиться на полках библиотек».

ветствующему макроскопическому телу (*химическое понятие молекулы*). Физики же рассматривали молекулу как мельчайшую частицу, которая движется относительно независимо от своего окружения и в этом смысле представляет самостоятельную динамическую единицу (*физическое понятие молекулы*).

В начале нынешнего столетия сложилось мнение, что химическое и физическое понятие молекулы достаточно близки и каждое соединение состоит из молекул. Соответственно понятие соединения, определяющее макроскопические свойства вещества, перенесенное на микроструктуру, считалось идентичным понятию молекулы. Однако современные физические исследования доказывают, что этот взгляд только частично соответствует действительности.

Для газообразного состояния (исследование которого впервые и привело к понятию молекулы) химическое и физическое понятия в самом деле идентичны; мельчайшие структурные единицы химического соединения, например HCl , H_2O , NaCl , представляют собой также мельчайшие частицы данного вещества, которые движутся относительно самостоятельно. Кроме того, в газообразном состоянии каждое соединение действительно состоит из молекул.

Однако для жидкого и твердого агрегатных состояний все обстоит далеко не так просто. Как показали рентгеновский структурный анализ (см. разд. VII, 2) и другие методы структурных исследований, в кристаллах и сплавах многих веществ (солей, окислов и т. д.) молекулы отсутствуют. Так, например, кристаллы твердого хлористого натрия представляют собой равномерную решетку, образованную ионами Na^+ и Cl^- (см. рис. 99). В них нет молекул NaCl , то есть положительные и отрицательные ионы не объединяются парами в относительно самостоятельные образования (как в газообразном состоянии), а весь кристалл построен из относительно самостоятельных ионов Na^+ и Cl^- . В расплавах ионы также обладают относительной независимостью, чем и объясняется, например, высокая электропроводность расплавов. Тем не менее химическое понятие молекулы формально сохраняет свою силу. Состоящая из одного иона Na^+ и одного иона Cl^- часть кристалла или расплава имеет те же химические свойства, как и весь

кристалл. Формула твердого и жидкого хлористого натрия, как и газообразного, записывается в виде NaCl («формула молекулы»). Однако не следует забывать, что в этом случае понятие химической молекулы имеет чисто формальный характер, так как в кристаллах отсутствуют изолированные структурные элементы состава NaCl .

С еще большими трудностями сталкивается здесь физическое понятие молекулы. Строго говоря, в расплаве каждый ион Na^+ и Cl^- следует рассматривать раздельно как одну молекулу (поскольку они движутся относительно самостоятельно), а в твердом состоянии, напротив, молекулой следовало бы считать весь макроскопический кристалл. Это, очевидно, не имеет смысла, так как *кристалл представляет собой открытую материальную систему*. Принципиально возможно надстроить или разделить кристалл без изменения его химических свойств¹. Однако молекула является относительно *завершенной единой системой*, дальнейшая надстройка или деление которой приводит к качественному изменению химических свойств.

Подобные особенности свойственны не только кристаллам, состоящим из ионов, связанных силами преимущественно электростатического характера, но и многим другим кристаллам (например, карборунду SiC). В них между атомами действуют химические валентные связи, которые равномерной сеткой пронизывают весь кристалл. В таких кристаллах также нет молекул, и весь кристалл также нельзя рассматривать как молекулу.

Итак, *не каждое соединение в твердом и жидком состоянии состоит из молекул*; понятие соединения в макромасштабе не равнозначно понятию молекулы в микромире. Первые представлены в природе более широко.

Тем не менее понятие молекулы не теряет своего смысла и применительно к твердым телам и жидкостям. Значительная часть соединений, главным образом органических, *и в твердом и в жидком состояниях действительно состоит из молекул* (см. разд. VII, 3).

¹ Существенные изменения наступают только тогда, когда размеры кристалла в результате дробления уменьшаются до величины коллоидных частиц.

Понятие молекулы ограничено и в другом отношении. Когда число атомов в молекуле становится очень большим, на передний план выступает качественно новое по своему характеру свойство, не присущее малым молекулам, состоящим из нескольких атомов или даже десятков их. Гигантские группы атомов представляют собой качественно новое, отличное от обычной молекулы образование — *макромолекулу*, которая служит структурным элементом многих важных веществ и искусственных (синтетических) продуктов.

Резюмируя, можно сказать, что молекулы, как состоящие из атомов, по качественно отличным просто от их совокупности, представляют собой реально существующие, относительно завершенные и самостоятельные образования, которые, однако, не являются обязательными структурными элементами любого химического вещества. Не каждое химическое соединение состоит из молекул и не в каждом случае химически связанные между собой атомы образуют молекулы. Поэтому *изучение строения молекул представляет собой только составную часть общих исследований химической структуры.*

Задача последних состоит в следующем: установить, в каких соотношениях, в каком геометрическом порядке и на каких расстояниях расположены атомы, образующие химические вещества, и далее — как велики силы, действующие между атомами, как непосредственно связанными между собой, так и не находящимися в непосредственной связи, и какова природа этих сил; выяснить, имеются ли более мелкие структурные элементы (группы атомов, молекулы), в каком порядке и под действием каких сил они соединяются друг с другом при построении макроскопических тел. Для исчерпывающего знания химической структуры необходимо также представлять, в какой мере названные выше структурные свойства находят отражение в свойствах макроскопических тел.

Ограниченность понятия молекулы не снижает значения исследований структуры молекул, тем более что понимание свойств чрезвычайно большого числа важных органических соединений, планомерный синтез новых соединений невозможны без глубокого понимания связи между структурой молекул и их свойствами.

При изучении химических явлений следует также учитывать, что завершенность и самостоятельность реальных молекул относительна. Между всеми молекулами действуют слабые силы притяжения (так называемые силы Ван-дер-Ваальса), их роль возрастает с понижением температуры, когда ослабляется рассеивающее влияние теплового движения. Эти силы вызывают уплотнение молекул паров при их сжижении или при кристаллизации. Часто силы, действующие между завершенными в обычном смысле молекулами, настолько велики, что две или больше молекул объединяются в более крупную молекулу. Таким путем возникают, например, комплексные соединения, а также натуральные органические соединения и искусственные полимеры (см. разд. VIII, 4 и VIII, 5). Исследования последних десятилетий показали, что химическая связь между молекулами встречается значительно чаще, чем считалось раньше (например, в воде и в органических кислотах молекулы соединены между собой посредством атомов водорода и групп OH).

Исследование строения молекул физическими методами. Оно стало возможным только в последние десятилетия благодаря быстрому развитию экспериментальной и теоретической физики. обстоятельные исследования геометрических, механических и электромагнитных (в том числе оптических) свойств молекул позволяют получать более полное и точное представление о структуре, форме, размерах молекул, а также об их изменениях, чем это удастся с помощью химических методов структурных исследований. Однако физические методы не исключают химических. Напротив, они взаимно дополняют друг друга и вместе способствуют все более глубокому пониманию неисчерпаемого многообразия соединений и химических процессов. Со своей стороны, познание скрытых взаимосвязей и их сознательное использование способствуют получению веществ с совершенно новыми свойствами, в которых все больше нуждаются современная техника, медицина, сельское хозяйство и т. д.

Геометрическую структуру молекул определяют преимущественно путем исследования дифракции рентгеновского излучения и электронов на кристаллической решетке, а также по молекулярным спектрам. Молеку-

лярные спектры помогают также судить о *механических (динамических) свойствах* молекулы, то есть о вращении и колебаниях молекулы или ее отдельных частей, а также о величине и направлении сил, действующих между атомами. Наряду с исследованиями в видимой и ультрафиолетовой областях спектра все большее значение приобретают инфракрасная и СВЧ-спектроскопия, а также методы спектроскопии, основанные на резонансных явлениях и эффекте Мёссбауэра. Они позволяют определять структуру *электронной оболочки* молекулы, изучать взаимодействие атомного ядра и электронной оболочки и таким путем познавать свойства химических связей. Исследования электрических, оптических (диэлектрических постоянных, коэффициентов преломления, вращения плоскости поляризации) и магнитных свойств молекулы дают ценные сведения об электромагнитной структуре молекул.

Результаты, полученные физическими методами, за некоторым исключением, согласуются со структурными формулами, установленными на основе анализа химических свойств молекул, и способствуют их количественному уточнению. Правда, бывают и расхождения, но, как правило, при более точном изучении химических свойств результаты физических структурных исследований подтверждаются. Таким образом, эти исследования доказывают *познаваемость строения молекул*, они также свидетельствуют о том, что структурные формулы более или менее точно передают *действительное строение* молекул.

Некоторые общие свойства молекул. Принцип Паули выполняется как для ионов, так и для ковалентных молекул в том смысле, что в их общей электронной оболочке не может находиться два или больше электронов, у которых все четыре квантовых числа совпадают. Поэтому в образовании молекулы могут участвовать только такие электроны атомов, находящихся в основном состоянии, которые относятся к еще не завершенным оболочкам. В химической связи роль валентных электронов фактически могут выполнять только электроны внешней оболочки.

В молекулах ковалентных соединений электроны, принадлежащие двум атомным ядрам, относятся к электронной оболочке обоих ядер. Атом водорода имеет один

s -электрон, но в молекуле H_2 в общей, окружающей оба ядра, оболочке находятся два s -электрона, которые составляют одну завершённую s -оболочку. Вследствие завершенности электронной оболочки молекула H_2 относительно стабильна. Существование молекулы H_3 невозможно, потому что в s -оболочке отсутствует «свободное место» для третьего электрона, он может находиться только в p -оболочке, но для его «подъема» на эту оболочку потребуется такая энергия возбуждения, которая вызовет диссоциацию молекулы. Другими словами, в соответствии с принципом Паули молекула H_2 оттолкнет третий атом водорода, приближающийся к ней. Аналогичные условия существуют и для более крупных молекул. При образовании химического соединения атомы могут приближаться друг к другу только до тех пор, пока их завершённые электронные оболочки не проникают друг в друга. Частичное перекрытие завершённых оболочек означало бы нарушение закона природы, выраженного в принципе Паули, но этому препятствует очень большая сила отталкивания.

При образовании молекул и силы притяжения, и силы отталкивания играют одинаково важную роль, так как независимо от качества связи структуру молекулы определяет равнодействующая этих сил. В качестве примера рассмотрим образование двухатомной молекулы. Пока два атома находятся достаточно далеко друг от друга, их взаимодействие ничтожно мало и общая потенциальная энергия (E_{II}) системы двух атомов равна 0. С уменьшением расстояния r между атомами сила притяжения возрастает и на определенном расстоянии начинает существенно сказываться (рис. 50, а). При сближении атомов сила притяжения совершает работу, поэтому потенциальная энергия системы (то есть ее способность совершать работу) уменьшается (рис. 50, в). На некотором расстоянии вступает в действие и сила отталкивания. Последняя является более короткодействующей, чем сила притяжения, в противном случае образование молекул было бы невозможно (рис. 50, б, г); однако с уменьшением расстояния сила отталкивания возрастает значительно резче, чем сила притяжения. На больших расстояниях результирующая этих двух сил представляет собой силу притяжения, которая сначала увеличивается с уменьшением расстояния между атомами, затем

уменьшается и на некотором расстоянии r_0 принимает нулевое значение. При дальнейшем уменьшении r равнодействующая становится силой отталкивания. Таким образом, при уменьшении расстояния между атомами до r_0 они сначала притягиваются, а затем начинают отталкиваться. Итак, r_0 — это *равновесное расстояние* в мо-

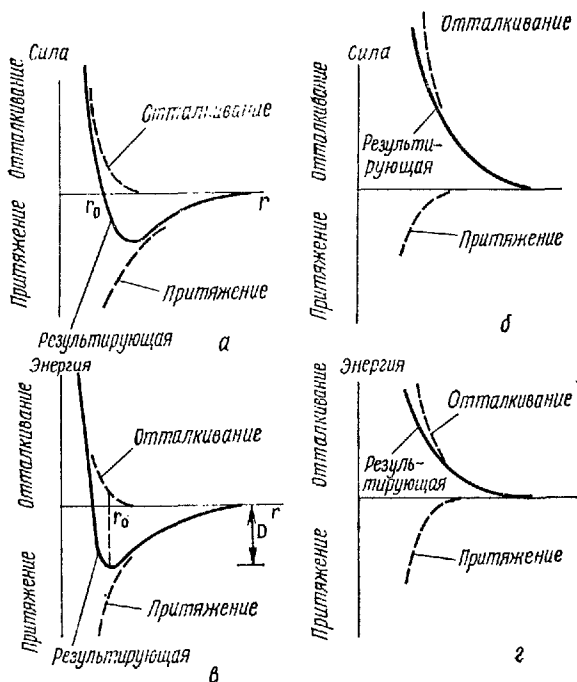


Рис. 50. Зависимость силы взаимодействия двух атомов (а, б) и потенциальной энергии (в, г) от расстояния в случаях, когда атомы объединены (а, в) и не объединены (б, г) в молекулу.

Глубина минимума энергии порядка 1 эВ.

лекуле. Потенциальная энергия (*потенциальная кривая*) как функция расстояния между двумя атомами при больших расстояниях равна нулю, на равновесном расстоянии имеет минимум, а при дальнейшем его уменьшении резко возрастает (рис. 50, в). В точке минимума $E_{\text{п}}$ равна той работе D , которая необходима для разрушения химической связи. Это так называемая *энергия связи*. В двухатомной молекуле она тождественна энер-

гии диссоциации¹. Таким образом, при образовании молекул также проявляются единство и борьба противоположностей (притяжение и отталкивание), которые являются источником любого изменения и предпосылкой образования любой материальной структуры.

Атомы молекулы не неподвижны, они колеблются около равновесного положения r_0 . Амплитуда их колебаний тем больше, чем выше температура. В непосредственной близости от равновесного положения зависимость силы от расстояния практически линейна. Поэтому при малых амплитудах колебания имеют гармонический характер. При больших расстояниях они становятся негармоническими (см. разд. VII, 5). Таким образом, *химическая связь не является жесткой*; подобно упругой пружине, она может растягиваться и сжиматься. В химической связи расстояние между двумя ближайшими атомами изменяется под влиянием других атомов молекулы.

Вращательное движение атомов вокруг простых связей, вообще говоря, возможно лишь в том случае, если ему не препятствует пространственная форма молекулы. При пространственных ограничениях, а также при наличии многократных связей свободное вращение затруднено, вместо него возникают вращательные колебания вокруг направления химической связи как оси. На вращение или вращательное колебание вокруг направления данной связи заметно влияют другие атомы, не принимающие непосредственного участия в ней.

Молекула в целом также вращается. Это вращение вызывает центробежную силу, действующую на атомы, в результате равновесное расстояние несколько увеличивается. Иными словами, молекула в зависимости от скорости вращения слегка растягивается, а возможно, и изменяет свою форму.

Формирование молекул и макромолекул из атомов является качественным изменением, и только образно можно говорить, что атомы находятся в молекуле. На-

¹ Следует отметить, что вследствие колебания нулевой точки измеренная экспериментально энергия диссоциации меньше определенной выше. В некоторых конкретных случаях потенциальную энергию системы удастся измерить и из нее вычислить равнодействующую силу, однако точный вид функции, описывающей изменение с расстоянием сил притяжения и отталкивания, пока не известен.

пример, атом водорода состоит из одного протона и вращающегося вокруг него электрона, и для него характерно некоторое, усредненное во времени пространственное распределение заряда. Когда два атома водорода приближаются друг к другу на определенное расстояние, оба электрона попадают под общее воздействие двух атомных ядер (оба протона начинают непрерывно обмениваться между обоими электронами — возникают квантовомеханические «обменные силы»). Траектории электронов изменяются настолько, что оба атомных ядра оказываются окруженными ими и в молекуле образуется единая электронная оболочка, существенно отличающаяся от электронных оболочек изолированных атомов. В молекуле H_2 присутствуют не два атома водорода, а только составные части двух атомов (два протона и два электрона), их состояние совершенно иное, чем в атоме. То же самое происходит и при образовании молекул с ионной связью. Например, в молекуле $NaCl$ находятся не атом натрия с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ и не атом хлора с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, а ионы Na^+ и Cl^- с конфигурациями $1s^2 2s^2 2p^6$ и $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, куда более напоминающими конфигурации атомов неона и аргона, чем атомов натрия и хлора. Это проявляется также в том, что в отличие от весьма агрессивных в химическом отношении атомов натрия и хлора ионы Na^+ и Cl^- имеют относительно слабую реакционную способность. Таким образом, при образовании молекулы вещества претерпевают качественные изменения. *Свойства атомов, относящиеся к свободным элементам, не сохраняются в молекуле, она обладает качественно новыми свойствами.* Поэтому, считая атомы составными частями молекулы, не следует забывать, что в действительности речь идет о находящихся в молекуле *составных частях* атомов.

Свойства молекулы определяются внешней электронной оболочкой, которая в молекулах с ковалентной связью представляет собой единое целое. На ее строение в большей или меньшей степени влияют все атомы молекулы, при этом *химическое поведение «атома», связанного в молекуле, зависит от свойств не только рассматриваемого атома, но и его партнера, участвующего в химической связи*; другие атомы также оказывают на него большее или меньшее воздействие. Чрезвычайное

разнообразие таких воздействий обуславливает почти необозримый комплекс химических свойств с тем более тонкими нюансами и тем сильнее дифференцированных, чем из большего числа атомов построена молекула. В молекулах с ионной связью электронные оболочки участвующих в ней ионов не сливаются друг с другом, в результате влияния составных частей молекулы они деформируются. Однако в молекулах с ионной связью взаимные воздействия составных частей молекулы не столь разнообразны, как в ковалентных молекулах. Поэтому вещества с ионной связью, с которыми преимущественно и имеет дело неорганическая химия, более однообразны и менее дифференцированы, чем вещества с ковалентной связью, изучаемые органической химией.

2. Рентгеновский структурный анализ

В изучении структуры молекул важную роль играет дифракция рентгеновского излучения, она возникает в результате интерференции рассеянного различными

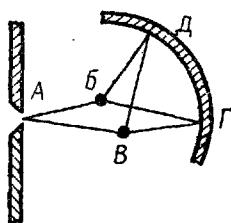


Рис. 51. Дифракция рентгеновского излучения на двухатомной молекуле.

электронами молекулы рентгеновского излучения. Поскольку отдельные атомы в молекулах (кроме атома водорода) наряду с общей электронной оболочкой имеют также собственные электронные оболочки, приближенно их можно рассматривать как источники рассеянного излучения. Таким образом, если рентгеновское излучение, испускаемое источником и проходящее через щель А (рис. 51), рассеивается атомами Б и В двухатомной молекулы, то интенсивность излучения окажется максимальной в тех участках изогнутой по окружности фото-

графической пленки, для которых разность длин пути $B\Gamma - BД$ будет составлять целое число длин волны рентгеновского излучения. В точках, соответствующих нечетному числу полуволн, вследствие интерференции интенсивность излучения оказывается минимальной. После проявления на пленке обнаруживаются участки сильного и слабого почернения, соответствующие максимумам и минимумам интенсивности рассеянного излучения, то есть появляется дифракционная картина. Как мы уже знаем, в действительности молекулы не находятся в состоянии покоя, но расчеты показывают, что интерференционные максимумы, определяемые межатомными расстояниями в молекулах, возникают и в случае движущихся молекул. Наблюдаются также максимумы, соответствующие среднему расстоянию между молекулами (см. разд. VII, 2).

По положению максимумов интенсивности сравнительно легко вычислить межатомные расстояния только для двухатомных молекул. Дифракционная картина, создаваемая многоатомными молекулами, значительно сложнее, так как здесь отдельным межатомным расстояниям соответствуют интерференционные максимумы, обусловленные рассеянием по различным направлениям. Поэтому на практике, с одной стороны, определяют зависимость интенсивности рассеянного излучения (почернение пленки) от угла отклонения пучка по отношению к первоначальному направлению, а с другой стороны, вычисляют распределение интенсивности рассеянного излучения, исходя из предполагаемой на основании результатов химических исследований структуры молекулы. Если наблюдаемые и расчетные распределения интенсивности совпадают, то можно установить, каким межатомным расстояниям соответствуют отдельные максимумы и определить эти расстояния. Например, по данным химических исследований было принято, что молекула CCl_4 имеет форму тетраэдра. Этому предположению отвечает экспериментально определенная кривая рассеяния (рис. 52). Первый максимум соответствует межатомному расстоянию $Cl-Cl$, а второй — расстоянию $C-Cl$. После определения этих расстояний по экспериментальной кривой на основе принятой модели рассчитывается кривая рассеяния. Если по своей форме расчетная кривая отличается от экспериментальной, то,

следовательно, принятая модель не соответствует действительности и ее необходимо видоизменить с тем, чтобы снова предпринять расчеты, и так до тех пор, пока не будет достигнуто удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных результатов. Интенсивность рассеянного излучения тем выше, чем больше

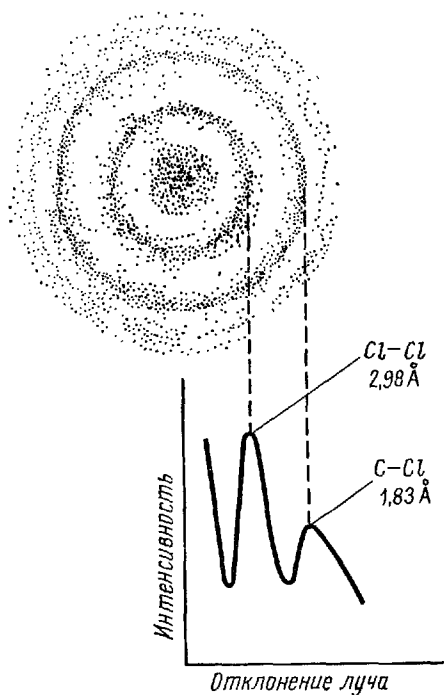


Рис. 52. Интерференционная картина и дифракционная кривая, полученные экспериментально для молекулы CCl_4

электронов находится в рассеивающем атоме, а максимумы тем острее, чем больше расстояние между атомами по сравнению с их собственными размерами. Поэтому рентгеновский структурный анализ (*рентгенография*) позволяет исследовать химическую структуру вещества, с его помощью проверяют результаты химических исследований и дополняют их количественными данными. Этот путь не легкий, но уже сейчас он позволяет узнавать строение довольно сложных молекул. В сущности, рентг-

геновский структурный анализ дает нам распределение *электронной плотности* в различных частях молекулы (рис. 53). По «карте электронной плотности» можно определить расстояние между центрами тяжести *электронных оболочек* атомов с точностью до 0,02 Å. Недостатком метода является необходимость длительной экспозиции (составляющей иногда многие часы); поэтому с его помощью можно исследовать лишь те молекулы,

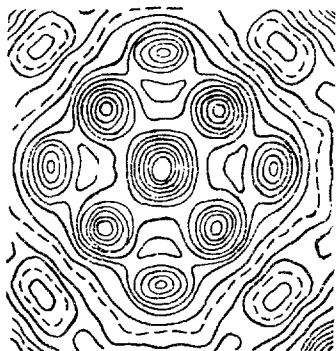


Рис. 53. Распределение электронной плотности в молекуле гексаметилентетрамина $[(CH_2)_6N_4]$.

Линиями соединены точки равной электронной плотности.

которые за такое время не изменяются. Положение водородных атомов удастся определять лишь в молекулах, содержащих наиболее легкие атомы, так как последние слабо рассеивают рентгеновское излучение. Изучение структуры молекулы требует очень продолжительной и трудоемкой работы¹.

3. Структурные исследования методами электроно- и нейтронографии

Благодаря волновым свойствам материальных частиц, в частности электронов и нейтронов, их по аналогии с рентгеновским излучением можно использовать

¹ Для определения межатомных расстояний в десятиатомной молекуле с точностью $\pm 0,015$ Å потребовалась трехлетняя работа двух человек. На исследование строения одной молекулы, подобной витамину В₁₂, потребуется труд десяти человек в течение приблизительно десяти лет. Использование для расчетов электронных вычислительных машин значительно ускоряет этот процесс.

для структурных исследований (*электронография и нейтронография*). Экспериментальная методика электронографий и нейтронографии несколько отличается от методики рентгенографии, но обработка результатов экспериментов проводится в основном тем же способом.

Электронное излучение рассеивается атомными ядрами, в этом случае дифракционная картина дает информацию о расположении ядер в молекуле и о расстояниях между ними. Положение ядра только тогда совпадает с положением центра тяжести электронной оболочки (которое и определяется рентгенографическим методом), когда электронная оболочка сферически симметрична. Сравнивая результаты, полученные этими методами, мы можем судить о *деформации электронных оболочек*. Значительным преимуществом электронографии является короткое время экспозиции (несколько секунд), так что этим методом можно исследовать и структуры быстро распадающихся молекул. Однако определить положение атомов водорода в молекуле непосредственно этим методом нельзя, так как электронное рассеяние на них незначительно.

Нейтронное излучение заметно рассеивается водородными атомами, поэтому для определения их положения в молекулах метод нейтронографии превосходно подходит. Взаимодействие нейтронов с атомными ядрами зависит не от заряда последних, а от их массы, спина и других свойств, которые следует учитывать при обработке экспериментальных данных¹.

4. Оптические молекулярные спектры

Одним из важнейших физических методов исследования строения молекулы является изучение спектров электромагнитного излучения, испускаемого или поглощаемого веществами. Для подобных исследований лучше всего подходят газы, так как они, с одной стороны, всегда состоят из молекул (если речь не идет об одноатомных

¹ К достоинствам нейтронографии относятся также чувствительность к магнитным свойствам веществ (обусловленная наличием у нейтрона магнитного момента), а также к динамике движения атомов (что связано с малыми скоростями движения самих нейтронов, особенно если речь идет о так называемых «холодных» нейтронах). — *Прим. ред.*

элементах), а с другой стороны, их молекулы не деформированы, так как при низких давлениях взаимодействие между молекулами газов исчезающе мало. Однако важную информацию можно получить и из молекулярных спектров жидкостей и твердых тел. При температурах, характерных для испускания излучения, молекулы большинства веществ распадаются, вследствие этого они могут исследоваться только методами абсорбционной спектроскопии. Однако сравнительно недавно путем электронных соударений удалось возбудить и сложные молекулы, не вызывая их распада; в результате появилась возможность исследовать их эмиссионные спектры.

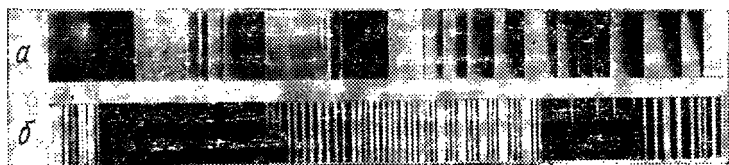


Рис. 54. Полосатый спектр молекулы N_2 при низком разрешении спектрографа (*аверху*) и при высоком разрешении спектрографа (*внизу*).

Испускаемый или поглощаемый молекулами газа свет имеет полосатый спектр (рис. 54); он состоит из множества близко расположенных друг к другу и сгруппированных в полосы спектральных линий. В спектрографе с малым разрешением эти линии расположены столь близко друг к другу, что кажутся слившимися в сплошные полосы.

Интерпретация молекулярных, как и атомных, спектров, основана на принципе эквивалентности, согласно которому спектральной линии частоты ν соответствует разность энергии двух квантовых состояний молекулы [см. уравнение (2.4)]. Причина изобилия линий в молекулярных спектрах по сравнению с атомными состоит в том, что в молекулах возможно значительно большее число квантовых состояний, чем в свободных атомах.

Возникновение молекулярных спектров. Энергия молекул газа, находящегося при достаточно низких давлениях (при которых можно пренебречь взаимодействиями *между* молекулами), если не учитывать ядерную

энергию, состоит из четырех частей: *энергии поступательного движения* всей молекулы, *электронной энергии*, определяемой квантовым состоянием электронной оболочки, *колебательной энергии*, обусловленной колебаниями (осцилляциями) атомов внутри молекулы, и *ротационной энергии*, соответствующей вращению всей молекулы или ее частей. Поскольку на энергию не связанного с полем атомных сил поступательного движения квантовой теорией не накладывается никаких ограничений, ее изменение не приводит к появлению спектральных линий. Излучению или поглощению света, обусловленному изменениями в поступательном движении, соответствует непрерывный спектр.

Электронная, колебательная и ротационная энергии могут, согласно законам квантовой теории, принимать только дискретные значения, так что при изменении этих энергетических состояний возникают тонкие спектральные линии. Таким образом, молекулярные спектры образуются в результате изменения *электронной энергии* E_e , *колебательной энергии* E_k и *ротационной энергии* E_r . Наиболее значительно изменяется энергия электронных состояний (по порядку величины ее изменения близки энергии возбуждения электронов в свободных атомах); частоты, соответствующие изменениям *электронных состояний*, лежат в *видимой* и *ультрафиолетовой* областях спектра. При одном и том же электронном состоянии возможные энергии колебательных состояний отличаются друг от друга на значительно меньшую величину, чем разность энергий электронных состояний. Поэтому частоты, соответствующие переходу между двумя различными *колебательными состояниями*, относятся к *ближней* и *средней инфракрасным* областям спектра. Наименьшее различие существует между энергиями *ротационных квантовых состояний*; частоты, обусловленные изменением *ротационной энергии*, принадлежат к *дальней инфракрасной* и *микроволновой* областям спектра.

В действительности одновременно с изменением колебательного состояния молекулы почти всегда изменяется и ротационное состояние, а изменение электронного состояния сопровождается изменениями колебательных и ротационных состояний. В соответствии с этим частоту излучаемого или поглощаемого молекулами газа света в общем случае можно выразить следующей

формулой.

$$h\nu = (E_{\varepsilon} + E_{\kappa} + E_{\rho})_{\text{нач}} - (E_{\varepsilon} + E_{\kappa} + E_{\rho})_{\text{кон}} \quad (5.1)$$

или, поскольку электронная, колебательная и ротационная энергии в первом приближении независимы друг от друга¹,

$$h\nu = (E_{\varepsilon, \text{нач}} - E_{\varepsilon, \text{кон}}) + (E_{\kappa, \text{нач}} - E_{\kappa, \text{кон}}) + (E_{\rho, \text{нач}} - E_{\rho, \text{кон}}). \quad (5.2)$$

Частоты, соответствующие электронным, колебательным и ротационным переходам, обозначим через ν_{ε} , ν_{κ} и ν_{ρ} , тогда для линий полосатого спектра должно выполняться соотношение

$$h\nu = h\nu_{\varepsilon} + h\nu_{\kappa} + h\nu_{\rho} \quad (5.3)$$

или

$$\nu = \underbrace{\nu_{\varepsilon}}_{\text{ультрафиолетовый и видимый свет}} + \underbrace{\nu_{\kappa}}_{\text{инфракрасное излучение}} + \underbrace{\nu_{\rho}}_{\text{микроволновое излучение}}.$$

Линию, соответствующую ν_{ρ} , можно обнаружить отдельно, однако изменение колебательного состояния обычно сопровождается изменением ротационного состояния; частоты ν_{κ} наблюдаются только по таким линиям, которые соответствуют изменению состояний ротационной энергии.

Ротационный спектр представляет собой совокупность спектральных линий, возникающих при изменении ротационного состояния молекул. По ротационному спектру мы можем судить о моменте инерции и косвенно — о форме молекул, а также о расстоянии между атомами и их массе. Согласно квантовой теории, в линейных, жестко связанных молекулах возможны только ротационные состояния с энергией

$$E_{\rho} = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}, \quad (5.4)$$

¹ В действительности эти энергии незначительно влияют друг на друга. Возрастание электронной энергии ослабляет химическую связь и увеличивает объем молекулы, вследствие чего изменяются ротационная и колебательная энергии; увеличение ротационной энергии приводит к расширению молекулы под действием центробежной силы, при этом изменяется также колебательная энергия. Негармонические колебания изменяют межатомные расстояния, вследствие чего изменяется ротационная энергия. Все эти явления обнаруживаются в небольшом сдвиге спектральных линий — *тонкой структуре* спектра.

где I — момент инерции молекулы, а $J = 0, 1, 2, \dots$ — ротацiонное квантовое число. Различным значениям J соответствуют различные скорости вращения. Линии ротацiонного спектра возникают в результате переходов молекулы между двумя возможными ротацiонными состояниями. Однако ротацiонное квантовое число может изменяться только на $\Delta J = \pm 1$, поэтому с учетом того,

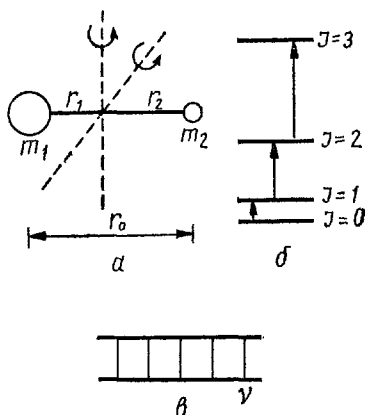


Рис. 55. Двухатомная молекула (а), уровни (б) и спектр (в) энергии вращения.

что ротацiонная энергия в противоположность электронной положительна, мы получаем следующее соотношение:

$$\nu_p = \frac{E_{p, \text{кон}} - E_{p, \text{нач}}}{h} = \frac{h}{4\pi^2 I}. \quad (5.5)$$

Как следует из этого выражения, линии ротацiонного спектра, соответствующие различным значениям J , расположены на равном расстоянии друг от друга. Чистые ротацiонные спектры, то есть спектральные линии, обусловленные исключительно изменением ротацiонного состояния, имеют только молекулы дипольного типа, практически эти спектры наблюдаются только при поглощении света.

Двухатомная (в первом приближении рассматриваемая как жесткая) молекула может вращаться вокруг оси, проходящей через ее центр тяжести (рис. 55), мо-

мент инерции этой молекулы равен

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} r_0^2, \quad (5.6)$$

где m_1 и m_2 — массы обоих атомов, а r_0 — расстояние между ними. По частотам линий ротационного спектра определяется момент инерции молекулы. Если массы атомов известны, то можно легко рассчитать межатомное расстояние. Например, определенное таким способом расстояние между атомными ядрами в молекуле HCl составляет 1,28 Å (табл. 14).

Таблица 14 Расстояние между ядрами и постоянная химической связи

Молекула	Форма	Расстояние между ядрами, Å	Угол валентности	Постоянная f , 10^{-5} г/с ²
H ₂		0,74		5,07
D ₂		0,74		5,24
O ₂		1,21		11,3
N ₂		1,10		22,2
Cl ₂		1,98		3,21
HCl		1,28		4,74
HJ		1,61		2,89
CO		1,15		18,6
CO ₂	Стержень	1,13	180°	C=O 15,3
H ₂ O	Треугольник	O—H 0,97	105°	7,0
Cl ₂ O	»	O—Cl 1,68	116°	
H ₂ S	»	S—H 1,35	92°20'	
NH ₃	Пирамида	N—H 1,01	HNH 108°	N—H 6,4
CH ₄	Тетраэдр	C—H 1,09	HCH 109°	C—H 5,0
CCl ₄	»	C—C 1,75	ClCCl 109°	C—Cl 3,5
C ₂ H ₆	»	C—C 1,54	HCC 109°3'	C—H 5,0
		C—H 1,09	HCH 111°3'	C—C 4,5
C ₂ H ₄	Плоская	C=C 1,33	HCH 120°	C=C 9
		C—H 1,09		C—H 5,0
C ₂ H ₂	Стержень	C≡C 1,20		C≡C 15,7
		C—H 1,09		C—H 5,9
C ₆ H ₆	Шестигонник	C—C 1,39	CCC 120°	C—C 7,6
		C—H 1,08	HCC 120°	

Ротационные спектры многоатомных молекул значительно сложнее, чем двухатомных, тем не менее во многих случаях по ним можно определять межатомные расстояния и форму молекулы. Так, по ротационному спек-

тру паров воды удалось установить, что в молекуле H_2O угол валентности между двумя $\text{O}-\text{H}$ -связями составляет 105° , а расстояние $\text{O}-\text{H}$ равно $0,97 \text{ \AA}$. Три водородных атома молекулы аммиака образуют равно-сторонний треугольник с длиной стороны $1,65 \text{ \AA}$, над центром которого на высоте $0,35 \text{ \AA}$ находится атом азота (см. рис. 76). Как явствует из этих примеров, анализ ротационных спектров дает ценную количественную информацию о структуре молекул.

Поскольку момент инерции является функцией атомной массы, при замене атома его изотопом изменяются уровни ротационной энергии и соответственно частоты спектра (*изотопный сдвиг или эффект изотопии*). Но так как обмен изотопами не изменяет в сколько-нибудь заметной степени ни строения электронной оболочки, ни вида химической связи, то расстояние между атомами также остается неизменным; путем замены одного вида атомов его изотопом и последующего наблюдения сдвига соответствующих линий ротационного спектра определяется атомная масса изотопа. По относительной интенсивности спектральных линий можно установить относительное содержание изотопов в исследуемом веществе. С появлением микроволновой спектроскопии точность таких измерений особенно возросла.

Длины волн линий ротационного спектра превышают 10 мкм , то есть они находятся в дальней инфракрасной и микроволновой областях спектра.

Наряду с вращением *всей* молекулы ее отдельные части также вращаются относительно друг друга; изменение состояния в результате такого *внутреннего вращения* проявляется в соответствующих спектральных линиях.

Колебательный спектр молекулы обусловлен тем, что она не является жестким образованием, атомы в ней колеблются около своих положений равновесия. В первом приближении эти колебания можно считать гармоническими, то есть принимать, что сила F , направленная к положению равновесия, строго пропорциональна отклонению r атома от этого положения:

$$F = -fr, \quad (5.7)$$

где f — постоянная, характеризующая жесткость химической связи. Согласно квантовой теории, амплитуда колебаний может иметь только дискретные значения. В двухатомных молекулах энергии колебательных квантовых состояний определяются из соотношения

$$E_k = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\omega, \quad (5.8)$$

где $v = 0, 1, 2, \dots$ — колебательные квантовые числа, ω — частота колебаний атома, не зависящая от v (то есть амплитуды). Частота колебаний двухатомной молекулы связана с постоянной f простым соотношением

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}}, \quad (5.9)$$

где m_1 и m_2 — массы атомов.

Частота ν_k линий колебательного спектра соответствует разности двух колебательных квантовых состояний

$$\nu_k = \frac{E_{k, \text{нач}} - E_{k, \text{кон}}}{h}. \quad (5.10)$$

Между колебательными состояниями двухатомной молекулы с заметной вероятностью осуществляются только такие переходы, при которых колебательное квантовое число изменяется на единицу (то есть здесь действует правило отбора $\Delta v = \pm 1$). Поэтому $\nu_k = \omega$, следовательно, молекула поглощает свет такой частоты, с которой она сама колеблется. Аналогичная картина наблюдается и в случае ангармонических колебаний атомов или атомных групп в многоатомных молекулах. Частота поглощаемого света, возбуждающего колебания, приблизительно равна собственной частоте колебаний соответствующих атомов или атомных групп.

Колебания в молекуле только тогда можно считать гармоническими, когда их амплитуда мала. Если же атом заметно отклоняется от своего равновесного положения, то вследствие асимметричной формы потенциальной кривой (рис. 50, в) противодействующая сила будет быстрее изменяться при приближении к соседнему атому, чем при удалении от него, и колебания станут ангармоническими. Поэтому энергетические уровни квантовых состояний располагаются не на равных расстояниях

друг от друга, а с увеличением v все более уплотняются (рис. 56). Если же колебательная энергия атома в двухатомной молекуле достигает энергии диссоциации D , то молекула распадается на два самостоятельных атома, которые удаляются друг от друга с произвольной скоростью. Соответственно линии колебательного спектра сближаются с возрастанием v , и, наконец, начиная с частоты $\nu_{\text{макс}}$, соответствующей значению $v_{\text{макс}}$ для диссоциации, линии колебательного спектра сливаются в не-

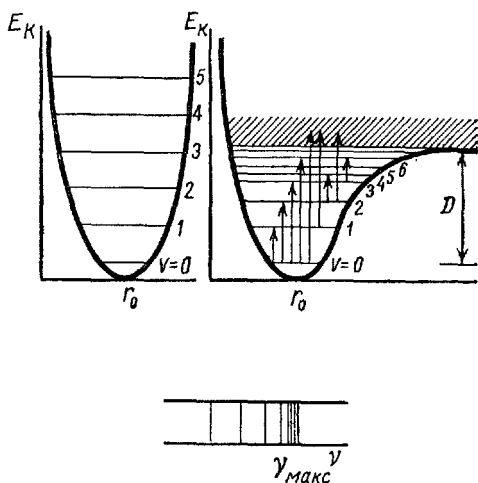


Рис. 56. Уровни колебательной энергии и кривая потенциальной энергии двухатомной молекулы (при гармонических и ангармонических колебаниях; внизу — схема колебательного спектра).

прерывный спектр. Таким образом, пока энергия возбуждения меньше $h\nu_{\text{макс}}$, молекула может воспринимать лишь определенные кванты энергии, то есть она способна поглощать излучение только такой частоты, которая соответствует одной из тонких линий спектра. При энергии возбуждения выше $h\nu_{\text{макс}}$ молекула диссоциирует и ее части могут воспринимать любое количество энергии, последняя преобразуется в кинетическую энергию молекулы. Следовательно, теплоту диссоциации $D = h\nu_{\text{макс}}$ мы можем определять спектроскопическим методом по границе непрерывного спектра, примыкающего непосредственно к колебательному спектру (границе

абсорбционного континуума). Это простейший пример *определения термодинамических величин спектроскопическим методом*. В настоящее время известны различные применения такого метода.

На квантовые переходы, соответствующие ангармоническим колебаниям, правила отбора не распространяются, тем не менее наиболее вероятны переходы, для которых $\Delta v = \pm 1$.

На основе уравнения (5.9) по колебательным спектрам двухатомной молекулы можно рассчитать *постоянную химической связи* (табл. 14), которая характеризует силу валентной связи.

Колебания многоатомной молекулы имеют значительно более сложный характер, чем двухатомной. Здесь атомы могут колебаться не только вдоль валентных связей (*валентные колебания*), но и по другим направлениям, например перпендикулярно к направлениям связей. Эти так называемые *деформационные колебания* приводят к изменению угла между валентными связями многоатомных молекул, по их величине мы можем судить о степени «жесткости» химических связей.

Поскольку частота колебаний зависит от массы атомов и действующих между ними сил, изучение колебательных спектров даст нам информацию о структуре молекул и типах химических связей. В различных молекулах одному и тому же типу связей соответствуют приблизительно одинаковые частоты, так как соседние связи почти не влияют друг на друга. Частота колебаний тем выше, чем сильнее связь и меньше масса рассматриваемого атома. Например, волновые числа валентных колебаний составляют C—H: 3000, N—H: 3300; O—H: 3600, C—C: 1000; C=C: 1600, C≡C: 1900 см⁻¹. Идентифицируя эти частоты в спектрах веществ неизвестной структуры, мы можем делать выводы о видах связей. С другой стороны, по наблюдаемым у различных молекул малым сдвигам валентных частот относительно нормального положения можно устанавливать влияние соседних, непосредственно не связанных атомов. Таким методом удастся выяснить различные тонкости химической связи. Во многих случаях по валентным частотам удастся распознавать нестабильные молекулы и свободные радикалы, которые необнаружимы обычными химическими методами. По относительной интенсивности

спектральных линий можно судить и о концентрациях соответствующих веществ, то есть осуществлять количественный анализ.

Как мы уже говорили, энергия колебаний зависит также от массы атомов, поэтому при замене в молекуле одного или нескольких атомов элемента их изотопами частоты линий колебательного спектра изменяются. Так как в этом случае структура молекулы, межатомные расстояния и сила химической связи практически не меняются, то по *изотопному сдвигу* спектральных линий (*изотопному эффекту*) определяют атомную массу и концентрацию изотопа, подобно тому как это делается по изотопному сдвигу ротационного спектра. В настоящее время спектроскопические методы по точности не уступают масс-спектрометрическим измерениям. На основе изучения спектров были, например, открыты изотопы водорода, углерода, азота и кислорода.

С изменением колебательного состояния молекулы, вообще говоря, изменяется и ее ротационное состояние, вследствие чего наблюдать чистый колебательный спектр невозможно. При квантовых переходах, соответствующих непосредственно наблюдаемым спектральным линиям, обычно изменяются как колебательные, так и ротационные квантовые числа. В результате возникает *ротационно-колебательный спектр*, из которого определенным способом выделяют колебательный спектр. Ротационные спектры можно непосредственно исследовать методами микроволновой спектроскопии.

Возбуждение колебательных и ротационных состояний происходит главным образом в результате тепловых соударений молекул. Чем выше температура, тем в более высоких колебательных и ротационных состояниях находятся в среднем молекулы. При очень низких температурах $v = 0$ и $J = 0$. Однако, как следует из формулы (5.8), даже при самых низких температурах энергия колебаний не равна нулю, а составляет $\hbar\omega/2$ (*нулевая энергия*), то есть атомы в молекуле никогда не находятся в абсолютном покое. Таким образом, и здесь движение неотделимо от материи.

Полный молекулярный (полосатый) спектр. Поглощение или испускание света может происходить также при изменении квантовых состояний электронов. Обобщенные электроны в молекуле, как и в атоме, дви-

жуются только по квантовым орбитам с определенной энергией. Однако электроны общей оболочки принадлежат двум (иногда даже нескольким) атомным ядрам и поэтому движутся в сферически несимметричном силовом поле. Вследствие этого обстоятельства поведение электронов в молекуле в некоторых частностях отличается от такового в свободном атоме, тем не менее излучение и поглощение света в обоих случаях в основном аналогично. Разности энергий электронных уровней

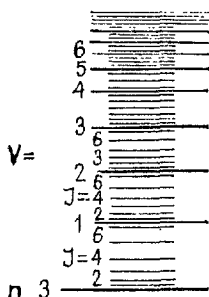


Рис. 57. Перекрывание электронного, ротационного и колебательного уровней.

в молекуле и свободном атоме имеют один и тот же порядок величины: спектральные линии, соответствующие электронным переходам, лежат в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Одновременно с изменением энергии электронов изменяются колебательная и ротационная энергии молекулы. Согласно уравнению (5.2), частота испускаемого света определяется комбинацией этих трех энергетических изменений. При большом числе молекул, испускающих или поглощающих свет, возникающие в каждой молекуле различные комбинации энергетических переходов в итоге приводят к образованию *полосатого спектра*. Поясним этот процесс на примере спектра двухатомной молекулы (рис. 57). Если бы мы могли исключить колебания и вращение, то получили бы линейчатый спектр, подобный спектру свободного атома. При исключении вращения и сохранении только колебания к каждой линии электронного спектра присоединится колебательный спектр, поскольку над каждым электронным термом над-

строятся колебательные термы. Следовательно, заданному электронному переходу принадлежат различные колебательные переходы. И наконец, если допустить также вращение, то к каждой отдельной линии колебательного спектра присоединится ротационный спектр, так как над каждым термом колебательного спектра надстроится терм ротации. Таким образом, всем данным электронным и колебательным переходам принадлежат также определенные ротационные переходы.

Итак, электронный спектр сдвигает колебательный и ротационный спектры из инфракрасной области в видимую и ультрафиолетовую и повторяет это так часто, что линии колебательного спектра как бы приумножаются электронным спектром. Этим и объясняется наличие большого числа линий в молекулярном спектре. Поскольку разность энергий ротационных уровней относительно мала, линии ротационного спектра лежат очень близко друг к другу и их наблюдение представляет значительные трудности.

Эта схематическая картина на самом деле усложняется еще тем, что изменение электронного состояния влияет на первоначальное строение молекулы, расстояние между атомами и силы их взаимодействия. Вследствие этого моменты инерции и соответственно ротационные и колебательные частоты молекул, находящихся в возбужденном и в основном состоянии, иногда настолько сильно отличаются друг от друга, что кажутся принадлежащими двум различным молекулам. Изменяются также правила отбора. Из всего этого явствует, что строение полосатого спектра очень сложно, его толкование с точки зрения молекулярной теории представляет значительные трудности и требует большого опыта.

5. Комбинационное рассеяние

(эффект Рамана — Мандельштама — Ландсберга)

При прохождении через материальную среду свет частично рассеивается по всем направлениям. Это рассеяние особенно сильно на границах поверхностей. Рассеянный свет в основном имеет ту же частоту, что и падающий (так называемое *рэлеевское рассеяние*). Но наряду с этим в спектре рассеянного света появляются также слабые линии, частоты которых отличаются от

частоты испускаемого света (Раман, а также Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам, 1928). Этот сдвиг частоты, названный *комбинационным рассеянием* или *раман-эффектом*, обусловлен тем, что при неупругом соударении фотонов падающего света с энергией $h\nu_0$ с молекулами колебательная или ротационная энергия последних изменяется. Эти энергии либо возрастают, либо, наоборот, молекула из возбужденного состояния переходит в более низкое ротационное или колебательное состояние, отдавая энергию световому кванту. Соответственно энергия рассеянного кванта либо уменьшается, либо возрастает. Если ν_0 — частота падающего, а ν_1 — частота рас-



Рис. 58. Ротационный спектр комбинационного рассеяния O_2 .

сеянного света, ν_k и ν_p — частоты, отвечающие возможным изменениям колебательной и ротационной энергии соответственно, то можно записать следующие соотношения:

$$h\nu_1 = h\nu_0 \pm h\nu_k \quad \text{или} \quad h\nu_1 = h\nu_0 \pm h\nu_p,$$

откуда

$$\nu_1 = \nu_0 \pm \nu_k \quad \text{или} \quad \nu_1 = \nu_0 \pm \nu_p. \quad (5.11)$$

Таким образом, в спектре рассеянного света рядом со спектральной линией падающего света (линией возбуждения) появляются с обеих сторон новые линии¹. Разности между частотой линии возбуждения и частотами линий-спутников соответствуют частоте каждой линии инфракрасного ротационного или колебательного спектров (рис. 58). Благодаря комбинационному рассеянию инфракрасный спектр переносится в видимую или ультрафиолетовую область.

Во всех случаях, когда, кроме комбинационных частот, наблюдается также инфракрасный колебательный

¹ Эти дополнительные линии называются обычно спутниками, а явление в целом — комбинационным рассеянием света. — *Прим. ред.*

спектр, частота колебательных линий в пределах точности эксперимента совпадает с разностью частот соответствующих линий-спутников и линии возбуждения.

Комбинационное рассеяние, подобно инфракрасному спектру, можно использовать для исследований структуры молекулы. Фактически достаточно легко измеряемые комбинационные частоты $\nu_1 - \nu_0$ соответствуют колебательным частотам молекул и, как таковые, зависят от массы атомов и силы связи между ними. В многоатомных молекулах каждой атомной связи отвечает приблизительно постоянная основная частота колебаний, так называемая характеристическая *комбинационная частота*, которая очень слабо зависит от других атомов молекулы.

Условия возбуждения комбинационного рассеяния иные, чем инфракрасного спектра. Инфракрасным излучением возбуждаются колебания только тех молекул, дипольный момент которых изменяется во время колебаний. Инфракрасные ротационные спектры излучаются лишь молекулами с постоянным дипольным моментом. При раман-эффекте возбуждаются колебания только тех молекул, поляризуемость которых изменяется во время колебаний. Ротационные комбинационные спектры обнаруживаются только у молекул, поляризуемость которых анизотропна и перпендикулярна к оси вращения. Поскольку эти свойства неразрывно связаны со структурой молекул, инфракрасная и комбинационная спектроскопии взаимно дополняют друг друга. Например, по комбинационным спектрам можно исследовать молекулы, состоящие из двух идентичных атомов, что практически невозможно с помощью инфракрасных спектров.

6. Микроволновая спектроскопия

Как мы уже отмечали, разности энергий, характерные для переходов между ротационными квантовыми состояниями молекулы, соответствуют главным образом микроволновой области спектра электромагнитного излучения (длины волн 1 мм — 1 см). Благодаря развитию электроники, в первую очередь радиолокационной техники, начиная с середины 40-х годов эта область стала доступной для молекулярной спектроскопии и за короткое время приобрела большое значение. Чрезвычайная

чувствительность метода *микроволновой радиоспектроскопии* позволяет очень точно определять энергетические уровни и обнаруживать значительно более тонкие различия между ними, чем это возможно с помощью оптической спектроскопии. Микроволновая радиоспектроскопия дает много ценных с химической точки зрения подробностей о структуре молекул и действующих в них силах, что весьма важно, например, для синтеза новых соединений с заданными свойствами.

В микроволновой спектроскопии ротационные спектры изучаются в основном по поглощению. Техника этого метода отличается от техники оптической спектроскопии. Микроволновый генератор (клизотрон) дает излучение только одной-единственной, строго определенной частоты, которую можно регулировать по желанию. Если это излучение пропускать через исследуемый газ, то по уменьшению его интенсивности можно установить, излучение какой частоты поглощается газом. Для измерения интенсивности микроволновой сигнал выпрямляют и регистрируют с помощью электронно-лучевого осциллографа и фотокамеры¹. При соответствующих условиях отклонение электронного пучка на экране осциллографа пропорционально интенсивности излучения. Изменяя длину волны, можно установить частоту поглощаемого веществом излучения. Уменьшение энергии излучения, обусловленное поглощением, на фотопленке регистрируется в виде пика поглощения (рис. 59). Такие пики поглощения соответствуют спектральным линиям оптического спектрографа.

Разрешающая способность микроволнового спектрографа в десятки тысяч раз превышает разрешающую способность инфракрасного спектрографа, что позволяет измерять частоту с точностью до 0,0001%. Этим методом удастся определять, например, расстояние между атомами в двухатомной молекуле с точностью 10^{-6} (это много выше, чем точность рентгенографического и электронографического методов). Однако при исследованиях многоатомных молекул такая высокая точность пока

¹ В последние годы в СССР разработаны также специальные фотопленки, основанные на люминесценции, в которых микроволновое излучение сначала преобразуется в оптическое, а затем последно вызывает почернение фотопленки. — *Прим. ред.*

недостижима и расшифровка микроволновых спектрограмм многоатомных молекул представляет большие трудности.

Микроволновые спектры свойственны только молекулам, обладающим электрическим дипольным моментом. По этим спектрам можно рассчитать величину дипольного момента молекулы, впрочем, это можно сделать и по расщеплению спектральных линий в электрическом или магнитном поле.

Способы применения микроволновой спектроскопии для исследования структуры молекул весьма разнообразны. Путем измерения изотопного сдвига удастся вы-

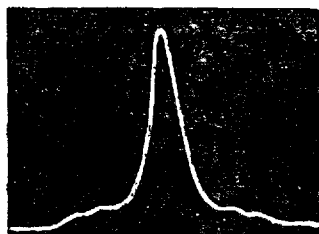


Рис. 59. Пик микроволнового поглощения для ротационного спектра NH_3 .

Небольшая волнистость кривой вблизи пика обусловлена электрическим квадрупольным моментом ядра азота.

числить момент инерции молекулы и очень точно определить атомный вес или концентрацию изотопов. По линиям, соответствующим переходам между внутренними ротационными квантовыми состояниями частей молекулы, можно изучать внутреннее вращение и определять энергетические барьеры, затрудняющие его.

Микроволновая спектроскопия дает важную информацию о взаимодействии атомных ядер с электронами оболочек. Если ядро имеет магнитный момент, то под действием создаваемого им магнитного поля энергетические уровни электронов несколько изменяются. Здесь наблюдается явление, аналогичное эффекту Зеемана (см. разд. II, 5), создаваемому внешним магнитным полем: под влиянием внутреннего магнитного поля энергетические уровни молекулы расщепляются на многие подуровни, что в свою очередь приводит к соответствующим

щему расщеплению спектральных линий ротационного и колебательного спектров. В результате возникает сверхтонкая структура спектральных линий, по которой можно определить магнитный момент ядра, а это позволяет делать определенные выводы о деталях строения электронной оболочки или химической связи.

Если атомное ядро в молекуле имеет *электрический квадрупольный момент*, то создаваемое им в атоме электрическое поле хотя и очень мало по сравнению с электрическим полем, создаваемым электронами, но достаточно, чтобы несколько сдвинуть электронные уровни¹. Влияние квадрупольного момента сказывается главным образом на валентных электронах, не обладающих сферической симметрией (*p*-электронах). Возникающая при этом сверхтонкая структура позволяет вычислить квадрупольный момент ядра, а зная его, мы можем судить о *характере химической связи*. Более того, в этом случае удастся установить тонкие различия в химической связи, обусловленные влиянием других атомов. Например, квадрупольное расщепление ротационных спектральных линий в молекуле CH_3Cl много больше, чем в молекуле NaCl в газообразном состоянии; это означает, что при ковалентной связи электронная оболочка значительно больше отличается от сферически симметричной, чем при ионной. Исследование молекулы $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ показало, что распределение заряда вдоль линии связи $\text{C}-\text{Cl}$ не обладает цилиндрической симметрией, следовательно, эта связь не может быть простой σ -связью (см. разд. VI.6), в ней должны принимать участие также π -электроны, то есть она частично носит характер двойной связи.

7. Магнитная резонансная спектроскопия

Начиная с середины 40-х годов нашего столетия появились и успешно развиваются новые методы исследования магнитных свойств атомных ядер и электронных

¹ Энергия квантовых состояний электронов изменяется также под влиянием внешнего электрического поля, это проявляется в расщеплении спектральных линий (*эффект Штарка*). Расщепление энергетических уровней под действием квадрупольного момента ядра настолько незначительно, что практически его можно наблюдать только в радиодиапазоне.

оболочек атомов, которые значительно расширили возможности изучения структуры вещества.

Если в магнитном поле напряженности H находится частица (атомное ядро, атом или молекула), обладающая магнитным моментом, то ее магнитная энергия зависит от угла между направлениями магнитного момента μ и силовых линий поля. Согласно квантовой теории, для частиц с результирующим спиновым квантовым числом $S = 1/2$ (атомные ядра ^1H , ^{19}F и др.) возможны только два положения спина (см. разд. II, 5). Собственный момент количества движения такой частицы может быть направлен либо параллельно, либо антипараллельно силовым линиям магнитного поля. В первом случае магнитная энергия равна $-\mu_z H$, во втором $+\mu_z H$, разность энергетических уровней этих двух возможных состояний составляет $\Delta E = 2\mu_z H$. Величина μ_z является z -компонентой магнитного момента (принимается, что магнитное поле H направлено параллельно оси z). Такая энергия необходима для «опрокидывания» магнитного момента, то есть изменения его ориентации из параллельной в антипараллельную и наоборот. Когда же на частицу, кроме постоянного магнитного поля H , действует слабое переменное электромагнитное поле, силовые линии которого перпендикулярны линиям постоянного поля, а направление изменяется с частотой ν , то оно стремится изменить ориентацию частицы, точнее, ее магнитного момента. Но, поскольку для частиц с $S = 1/2$ в магнитном поле возможны только две ориентации, эти частицы «воспринимают» энергию $h\nu$ кванта высокочастотного электромагнитного поля [см. уравнение (1.5)] только в том случае, когда она точно равна энергии, необходимой для изменения направления магнитного момента частицы

$$h\nu = 2\mu_z H. \quad (5.12)$$

Если частица (и соответственно макроскопическое количество вещества, состоящего из таких частиц) получает от магнитного поля энергию, точно соответствующую этому уравнению, то произойдет *магнитный резонанс*, который проявляется в поглощении частицей энергии поля (то есть электромагнитного излучения). Зная ве-

личины резонансной частоты и поля H , можно вычислить магнитный момент частицы¹.

В общем случае для частиц со спиновыми числами $S = 1/2, 1, 3/2 \dots$ существует $2S + 1$ возможных ориентаций в магнитном поле H (см. разд. II, 5), каждой из которых соответствует своя энергия. Таким образом, единый энергетический уровень в магнитном поле расщепляется на $2S + 1$ подуровней (эффект Зеемана, рис. 60).

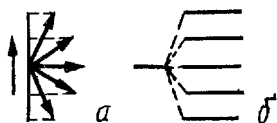


Рис. 60. Возможные положения магнитного момента в магнитном поле при $S = 2$ (a) и расщепление энергетических уровней атома в магнитном поле (б).

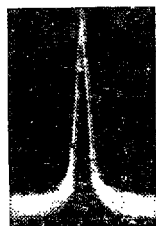


Рис. 61. Резонансная кривая поглощения.

Разность энергий для двух соседних подуровней составляет $\mu_z H/S$. Согласно квантовой теории, электромагнитное излучение может вызвать переход только между соседними уровнями, поэтому поглощение электромагнитного излучения, а следовательно, и магнитный ре-

¹ На самом деле это явление много сложнее. При воздействии электромагнитного переменного поля с частотой, соответствующей условию резонанса (5.12), переход частиц с нижнего энергетического уровня на более высокий осуществляется с той же вероятностью, что и обратный переход из высокого в низкоэнергетическое состояние. Поглощение энергии в макроскопическом отношении происходит только тогда, когда число вакансий на нижнем уровне меньше, чем на верхнем уровне. Это выполняется при условии, если ядра находятся в тепловом равновесии со своим молекулярным окружением. Далее, при резонансных исследованиях весьма существенную роль играет явление релаксации, то есть продолжительность времени, необходимого для восстановления теплового равновесия, после того как изучаемая система под действием какой-либо помехи выведена из этого равновесия.

зонанс происходят, когда

$$h\nu = \frac{\mu_z H}{S} \quad \text{или} \quad \nu = \frac{\mu_z H}{hS}. \quad (5.13)$$

Экспериментальный метод *магнитной резонансной спектроскопии*, основанной на описанном явлении, состоит в следующем. Исследуемое вещество помещают в постоянное магнитное поле H и подвергают воздействию электромагнитного излучения с изменяющейся частотой ν , направленного перпендикулярно силовым линиям магнитного поля. Интенсивность прошедшего через образец излучения регистрируется с помощью фотокамеры или самопишущего прибора. На полученной кривой при соответствующей частоте мы наблюдаем пик поглощения (рис. 61), который можно сравнить с пиком оптического абсорбционного спектра. Можно поступить иначе: используя генератор постоянной частоты, добиться резонанса путем изменения напряженности магнитного поля.

Методы магнитного резонанса позволяют определять магнитные моменты как *атомных ядер*, так и *атомов и молекул* (то есть электронных оболочек). Последние существенно больше ядерных моментов (см. разд. III. 13), так что при одинаковом магнитном поле H магнитному резонансу электронов соответствуют значительно более высокие частоты, чем ядерному магнитному резонансу; поэтому оба эти явления хорошо различимы.

С помощью магнитной резонансной спектроскопии магнитные моменты атомных ядер определяются с высокой точностью (выше 0,01 %).

Ядерная магнитно-резонансная спектроскопия, или ЯМР-спектроскопия (Блох и Пурцелл, 1946). Частота магнитного резонанса атомного ядра в молекуле зависит от структуры электронной оболочки, иначе, от характера химической связи. На «ядерные магниты» действует также внутреннее магнитное поле, создаваемое электронами. Таким образом, положение резонансного пика зависит и от структуры электронной оболочки. Резонансные частоты для атомных ядер одного и того же вида, но участвующих в различных химических связях, несколько отличаются друг от друга (*химический сдвиг*). Интенсивности резонансных линий, относящихся к атомным группам, содержащим разное число ядер одного и

того же вида, также различны. Поэтому излучение ядерного магнитного резонанса дает нам важную информацию о строении молекул. Например, три различных резонансных максимума, относящиеся к протонам в соединении $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ (рис. 62, а), обусловлены тремя видами связи протонов в группах CH_3 , CH_2 и OH , которые по своему окружению несколько отличаются друг от друга. Благодаря чрезвычайно высокой чувствительности методов ядерного магнитного резонанса наблюдае-

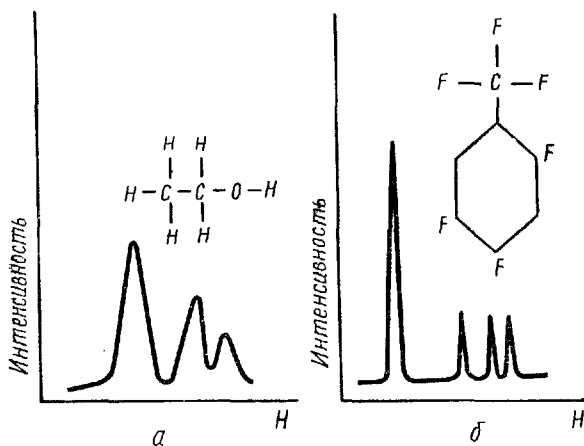


Рис. 62. Химическое смещение линий магнитного Н-резонанса для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (а) и F-резонанса для $\text{F}_3\text{C—C}_6\text{H}_2\text{F}_3$ (б).

мые при этом различия в резонансных частотах можно достаточно точно измерить.

Площадь, ограниченная резонансной кривой («интенсивность поглощения»), пропорциональна числу атомов, участвующих в идентичных связях. Например, интенсивности четырех резонансных максимумов в спектре 2,4,5-трифторбензотрифторида относятся друг к другу, как 3:1:1:1 (рис. 62, б). Спектр показывает, что наиболее интенсивное поглощение вызвано атомами фтора в группе CF_3 ; другие три пика обусловлены атомами, непосредственно связанными в бензольном кольце, причем все эти четыре связи имеют разный характер. По величине химических сдвигов (в магнитном поле заданной величины H или заданной частоты), соответствующих

различно связанным ядрам фтора, можно установить характер связей в молекуле фторсодержащего вещества неизвестного строения.

Вследствие наличия магнитного момента атомное ядро может служить своеобразным зондом для исследования электронного распределения в молекуле, а это дает важные сведения о химических связях и химических свойствах вещества. Для исследования ядерного магнитного резонанса очень хорошо подходят атомные ядра ^1H , ^{19}F и ^{31}P , так как они имеют относительно большой магнитный момент и сравнительно малый электрический квадрупольный момент; последний способствует расширению резонансной кривой, снижая тем самым точность измерений. Поскольку каждому связанному состоянию атома соответствует свой собственный резонансный пик, можно подробнейшим образом исследовать химические связи в молекуле.

По химическому сдвигу различают изомеры, и вообще ядерный магнитный резонанс применяется для аналитических целей.

Замена отдельных атомов их изотопами вызывает хорошо измеряемый сдвиг резонансной частоты. (Например, этим методом можно обнаружить изотопы ^3T или ^{18}O с концентрацией 10^{-4} .)

Метод ядерного магнитного резонанса применяется также для исследований структуры твердых и жидких тел, хотя вследствие расширения резонансной кривой химический сдвиг для твердых тел в большинстве случаев неизмерим. Данным методом можно также определять положение атомов водорода в молекуле.

Магнитный резонанс электронных оболочек, или электронный парамагнитный резонанс, ЭПР (Завойский, 1945). Метод ЭПР позволяет определять магнитные моменты электронных оболочек. Магнитным моментом обладают только те атомы или молекулы, которые не имеют спаренных электронов (пар электронов с противоположными спинами), поскольку таковые не создают магнитного момента. Частицы, обладающие магнитным моментом, называются *парамагнитными*¹.

¹ Иногда молекулы с четным числом электронов содержат также электроны с параллельными спинами. Такая молекула (например, O_2) является парамагнитной, хотя и имеет четное число электронов.

Неспаренные электроны стремятся объединиться с такими же неспаренными электронами других атомов и молекул в пары с противоположными и равными по величине спинами. Этот процесс сопровождается уменьшением потенциальной энергии, то есть приводит к более стабильному состоянию. Поэтому неспаренный электрон соответствует одной *свободной валентности*. Метод ЭПР широко используется для исследования *свободных радикалов*, так как они имеют неспаренные электроны. Благодаря чрезвычайной чувствительности этого метода с его помощью можно обнаруживать очень малые концентрации (10^{-12} моль/мл), поэтому он применяется при изучении короткоживущих свободных радикалов, возникающих в ходе химических реакций. Это тем более существенно, что, согласно новейшим исследованиям, самые малые концентрации свободных радикалов играют важную роль в химических и биологических процессах. Методом ЭПР свободные радикалы были открыты и в живых организмах, где они, по-видимому, принимают участие в процессах обмена веществ, роста, фотосинтеза и т. д.

Строение электронной оболочки оказывает влияние и на ее парамагнитный момент. Изучение этого эффекта также вносит свой вклад в наши знания о химических связях и структуре молекул.

8. Индуцированное излучение и квантовые усилители (лазер и мазер)

Возбужденные атомы и молекулы рано или поздно, в зависимости от средней продолжительности жизни, переходят в свое основное состояние, испуская при этом фотоны с энергией $h\nu$, равной энергии возбуждения. Помимо этого спонтанного излучения, и переход в основное состояние и соответственно излучение света возможны также в том случае, если возбужденный атом или молекула сталкиваются с фотоном той же энергии. Тогда число фотонов удваивается: столкнувшийся фотон продолжает двигаться с неизменной энергией, а в результате перехода возбужденного атома (или молекулы) в основное состояние возникает еще один фотон с той же энергией. Для этого так называемого *индуцированного излучения*, теоретически предсказанного Эйнштей-

ном (1918), характерно следующее: испущенный фотон не только имеет такую же частоту, что и индуцирующий, но и когерентен ему (то есть соответствующие им электромагнитные волны совпадают и по фазе)¹ в противоположность спонтанному испусканию, при котором возникают некогерентные фотоны.

Индуцированное излучение приобрело большое значение начиная с 1954 г., когда выяснилось, что индуцированные квантовые переходы могут быть применены для усиления, а также генерации излучения в видимой и микроволновой областях спектра. В квантовых усилителях (и квантовых генераторах), основанных на использовании индуцированного излучения, большая часть атомов или молекул соответствующим образом переводится в возбужденное состояние. Если возбужденный атом встретится с фотоном, энергия которого равна энергии квантового перехода, то возникает индуцированное излучение. Два фотона (первоначальный и испущенный), двигаясь дальше, при благоприятных условиях вызывают излучение еще двух атомов или молекул. В результате число фотонов увеличивается до четырех и т. д. Если воспрепятствовать немедленному вылету фотонов из возбужденной системы (например, с помощью зеркал или резонаторов), то число испускаемых фотонов будет увеличиваться лавинообразно. Устройство такого рода действует как усилитель: под действием падающего света малой интенсивности оно испускает когерентный свет большей интенсивности и точно такой же частоты. Но поскольку индуцированное излучение может возникнуть и в результате одного спонтанного перехода, то подобное устройство может служить и источником излучения, создающим строго монохроматичный когерентный свет большой интенсивности.

Однако достигнуть таким путем большого усиления или получить источник излучения значительной интенсивности можно только в том случае, если в возбужденном состоянии находится существенно больше атомов, чем в основном состоянии. Между тем в обычных условиях атомы, как правило, находятся в основном со-

¹ Помимо совпадения фаз имеет место и совпадение направлений, иначе говоря, испущенный фотон обладает тем же волновым вектором. — *Прим. ред.*

стоянии и только относительно небольшая часть их возбуждена (на рис. 63, *а* линия 1 показывает основное состояние, 2 — возбужденное, кружки же изображают атомы или молекулы). Если систему подвергнуть действию излучения достаточно большей интенсивности, энергия которого $h\nu$ равна разности между энергетическими уровнями, то и другие атомы перейдут на верхний уровень. Однако таким способом мы можем, самое большее, добиться того, что оба уровня окажутся равно «заселенными» (рис. 63, *б*), так как одновременно с возбуждением будет происходить индуцированное излучение. Вскоре же наступит стационарное состояние, при

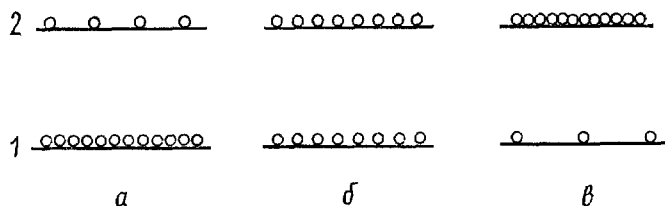


Рис. 63. Схема различного относительного заполнения основного и возбужденного состояний.

котором каждую секунду возбуждается столько же атомов, сколько их вследствие индуцированного излучения возвращается в основное состояние. Между тем для квантового усиления требуется, чтобы на более высоком энергетическом уровне находилось больше атомов, чем на более низком (рис. 63, *в*). Такая *инверсная заселенность* достигается различными путями.

В *лазерах*¹, оптических квантовых генераторах (усилителях), которые излучают в видимой области (Шавлов и Таунс, 1958), инверсия заселенности осуществляется путем привлечения многих энергетических уровней возбужденного атома и учета того, что вероятность переходов (и соответственно средняя продолжительность жизни в том или ином состоянии) между отдельными энергетическими уровнями различна.

¹ Слово «лазер» является сокращением английского Light amplification by stimulated emission of radiation (усиление света путем индуцированного испускания излучения).

В лазерах одного типа инверсная заселенность достигается при участии трех энергетических уровней. Здесь условия возбуждения таковы (рис. 64, а), что вероятность спонтанного перехода $2 \rightarrow 3$ велика, а спонтанного перехода $3 \rightarrow 1$ мала; это означает, что средняя продолжительность жизни возбужденного состояния на энергетическом уровне 2 мала, а на 3 — велика, поэтому на последнем может накопиться большое число атомов. Если система облучается сильным светом, энергия фотонов которого $h\nu$ соответствует переходу $1 \rightarrow 2$, то значительная часть способных к возбуждению атомов переходит в состояние 2 (оптическая накачка), откуда больш-

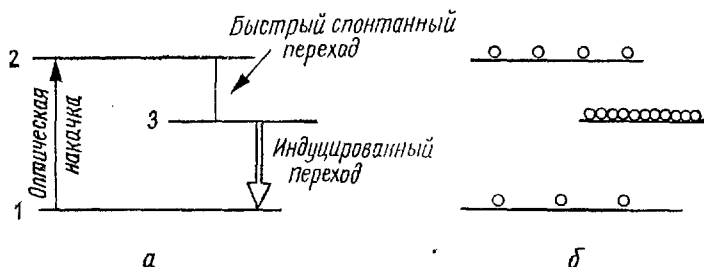


Рис. 64. Принцип действия квантового усилителя с тремя уровнями.

шая часть их переходит на уровень 3 спонтанно, а не в результате когерентного испускания света меньшей энергии (рис. 64, а). На уровне 3, вследствие его относительно большой продолжительности жизни, в известной степени накапливаются атомы, то есть здесь по сравнению с уровнем 1 достигается инверсная заселенность (рис. 64, б). Индуцированное излучение, вызванное фотоном с энергией, соответствующей переходу $3 \rightarrow 1$, в результате лавинообразного процесса приводит к возникновению когерентного излучения очень большой интенсивности.

Возможен также лазер, основанный на использовании четырех энергетических уровней возбуждаемого атома. Например, рис. 65 иллюстрирует процесс, при котором оптически подкачиваемые до высокого уровня атомы собираются на уровне 3, а индуцированное излучение соответствует переходу $3 \rightarrow 4$.

Обычно лазеры работают в импульсном режиме: газоразрядная трубка, испускающая свет определенной

частоты и большой интенсивности, через короткие промежутки времени ($10^{-3} - 10^{-4}$ с) «накачивает» атомы до высокого уровня, в паузах происходит импульсное индуцированное излучение, возникающее под действием слабого света или спонтанного излучения. Например, в *рубиновом лазере* имеется три уровня; в нем активны ионы Cr^{3+} , присутствующие в малых количествах (0,01—0,1%) в кристаллической решетке Al_2O_3 . Здесь процесс накачки на уровень 2 происходит под действием света с длиной волны 5600 Å, средняя продолжительность жизни для этого уровня составляет 10^{-8} с. Инверсная заселенность достигается на уровне, продолжительность

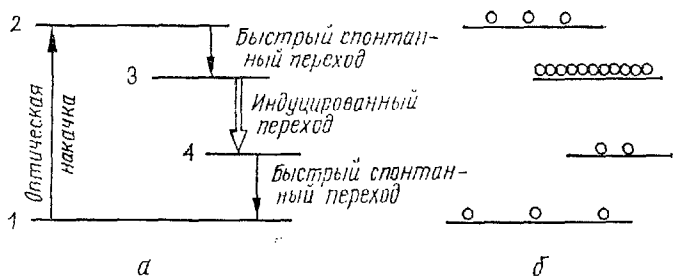


Рис. 65. Принцип действия квантового усилителя с четырьмя уровнями.

жизни которого равна $4 \cdot 10^{-8}$ с, с него же происходит индуцированное излучение с длиной волны 6943 Å. Обе торцевые поверхности стержня из кристалла рубина отшлифованы строго параллельно, причем одна из них полностью отражает свет, а другая полупрозрачна. Кристалл освещается ксеноновой газоразрядной трубкой, окружающей его в виде спирали. В результате многократного отражения от зеркальных поверхностей большинство фотонов индуцированного излучения остается в кристалле и вызывает интенсивное лавинообразное излучение, которое выходит из кристалла через полупрозрачную торцевую поверхность.

Лазеры изготавливают также из других веществ, например флюорита (CaF_2) или стекла, содержащего в качестве активных ионов Sm^{2+} или U^{3+} . Кроме того, существуют полупроводниковые лазеры (например, на арсениде галлия GaAs), в них инверсная заселенность может

вызываться импульсами тока. Созданы также газовые лазеры (например, на смеси гелия и неона)¹.

*Мазерами*² называются квантовые усилители, которые усиливают или генерируют микроволны сантиметрового диапазона (Н. Г. Басов и А. М. Прохоров, а также Гордон, Цейгер и Таунс, 1954). В мазерах индуцированное излучение возникает преимущественно вследствие переходов между квантовыми колебательными уровнями атомов в молекулах; этот процесс в основном подобен тому, что происходит в лазерах. Кроме мазеров, действующих на молекулярном уровне (*молекулярные генераторы*), существуют мазеры, работающие на атомном уровне (так называемые *атомные генераторы*). Например, мазер на водороде генерирует излучение с длиной волны 21 см, которая соответствует переходу спинового протона и электрона из параллельного в антипараллельное положение.

Инверсная заселенность высших энергетических уровней здесь осуществляется иным путем, чем в твердотельных лазерах. Например, в газовых мазерах пространственное разделение молекул, возбужденных до уровня 2 (см. рис. 64), и молекул, находящихся в основном состоянии, обусловлено различием их электрических свойств. Если газ, содержащий возбужденные молекулы, протекает через неоднородное электрическое или магнитное поле, то возбужденные молекулы отклоняются в одном направлении, а молекулы, находящиеся в основном состоянии, — в другом, вследствие чего они разделяются. В отделенной таким способом части газа присутствуют энергетические уровни с инверсной заселенностью.

Важное свойство лазеров и мазеров состоит в том, что они излучают строго когерентный свет постоянной частоты. Но это благоприятное свойство приобретает свое значение только тогда, когда в устройстве устранено испускание некогерентного и соответственно немонахроматического излучения. Некогерентные спонтанные

¹ По-видимому, наиболее распространен сейчас газовый лазер, в котором в качестве рабочего вещества используется смесь CO_2 с N_2 . — *Прим. ред.*

² Название «мазер» является сокращением английского *microwave amplification by stimulated emission of radiation* (микроволновое усиление путем индуцированного излучения).

переходы вызывают мешающие «оптические шумы» («фоновое излучение»). Вероятность спонтанных переходов можно, в частности, снизить путем охлаждения прибора.

Значение лазеров и мазеров для научных исследований и практического применения непрерывно возрастает. Они очень стабильны в эксплуатации, испускаемый ими свет не только когерентен, но и строго монохроматичен: естественная ширина его спектральных линий меньше, чем у любых других источников излучения. Они создают почти не расходящиеся пучки лучей малого поперечного сечения и обладающие очень высокой плотностью энергии. Узкий лазерный луч несет энергию, которая соответствует излучению тела с температурой 10^{10} — 10^{13} К (это во много миллионов раз выше температуры солнечной короны). С помощью лазера можно расплавлять в заданных почти точечных участках предметы, удаленные на огромные расстояния. Благодаря направленности и высокой интенсивности лазерное излучение используется для телеуправления и передачи сигналов на большие расстояния, а также для космической связи. Например, лазерным лучом, посылаемым с Земли, на поверхности Луны можно осветить площадь диаметром всего лишь около 3 км¹. Поскольку световое излучение, генерируемое посредством лазеров и мазеров, когерентно в той же степени, что и радиоволны, его можно использовать и для передачи сообщений. При этом вследствие большой частоты света возможна одновременная передача по значительно большему числу каналов, чем это допускают радиоволны.

Лазерное и мазерное излучения благодаря своей высокой монохроматичности, когерентности и стабильности служат также стандартами для измерений частоты, времени и длины; они обеспечивают такую точность измерения, которая недостижима другими методами². Под

¹ Именно подобного рода эффект использовался при работе советского лунхода, на котором были установлены специальные отражатели, изготовленные во Франции. — *Прим. ред.*

² Следует отметить также многочисленные применения лазеров для инженерно-геодезических целей, где необходимо с большой точностью выдерживать (или измерять) заданное направление (например, лазеры использовались при строительстве Останкинской телевизионной башни). — *Прим. ред.*

действием лазерного и мазерного излучений в молекулах и атомах возникают процессы, никогда прежде не наблюдавшиеся. Применение лазеров и мазеров как источников монохроматического излучения высокой интенсивности в спектроскопии, например при исследовании комбинационного рассеяния, весьма перспективно.

9. Основные магнитные свойства вещества

В макроскопических количествах вещества, как правило, не обнаруживают магнетизма. Однако во внешнем магнитном поле все тела намагничиваются. Намагниченность одних направлена по силовым линиям магнитного поля (*парамагнитные и ферромагнитные вещества*), других — противоположно направлению поля (*диамагнитные вещества*).

Действие магнитного поля на вещества объясняется вращением электронов в атомах или молекулах. Согласно представлениям классической физики, магнитные свойства электрона эквивалентны свойствам магнита, находящегося в центре электронной орбиты и направленного перпендикулярно ее плоскости. Магнитный момент каждого такого магнита равен произведению силы тока, вызываемого движением электрона, на площадь, ограниченную его орбитой¹. Однако если рассматривать макроскопические количества веществ, находящихся в обычном состоянии, то в них действие таких элементарных магнитов взаимно скомпенсировано. Под влиянием же внешнего магнитного поля движение электронов, а вместе с ним и положение магнитных моментов атомов и молекул, изменяются; в результате проявляются макроскопические магнитные свойства.

Магнитный момент, индуцированный внешним магнитным полем напряженностью H в объеме атома или молекулы $J_{\text{ат}}$ или $J_{\text{мо.л.}}$, составляет

$$J_{\text{ат}} = \chi H \quad \text{или} \quad J_{\text{мо.л.}} = \chi H, \quad (5.14)$$

где χ — атомная или молярная восприимчивость. Последняя представляет собой магнитный момент ($\text{Дж} \cdot \text{Т}^{-1}$),

¹ Такая классическая концепция представляет собой лишь грубое приближение. В действительности электронные орбиты не являются плоскими, и вообще на основе классической электродинамики нельзя вычислить магнитный момент электрона.

индуцированный атомным или молярным объемом вещества под действием магнитного поля напряженностью 1Т.

В диамагнетике направление индуцированного магнитного момента противоположно направлению магнитных силовых линий, то есть их *диамагнитная восприимчивость отрицательна* (по порядку величины молярная восприимчивость составляет $10^{-9} \div 10^{-8}$). *Восприимчивость парамагнитных веществ* (парамагнетиков) положительна и имеет величину порядка $10^{-8} — 10^{-6}$. Магнитный момент парамагнетиков в магнитном поле ориентируется по его силовым линиям. Восприимчивость *ферромагнитных веществ* (ферромагнетиков) также положительна, но она во много раз больше, чем у парамагнетиков.

Восприимчивость диамагнитных веществ не зависит от температуры; для парамагнитных веществ она обратно пропорциональна абсолютной температуре (закон Кюри). Диамагнитная восприимчивость не зависит также и от напряженности магнитного поля, между тем как парамагнитная восприимчивость для очень сильных полей при низкой температуре уменьшается с повышением напряженности магнитного поля.

Диамагнетики не содержат перманентного магнитного момента, то есть в их атомах или молекулах электронные орбиты настолько симметричны, что магнитные моменты отдельных электронов компенсируют друг друга. При наложении внешнего магнитного поля скорость электронов изменяется, и вследствие этого результирующий магнитный момент электронов становится отличным от нуля. Если действие поля прекращается, то восстанавливается первоначальное состояние.

Индукцированный диамагнитный момент прямо пропорционален числу электронов, квадрату радиуса электронных орбит и напряженности внешнего магнитного поля (закон Ланжевена). По величине диамагнитного момента можно определять *радиусы электронных орбит*, а следовательно, и *размеры атомов или молекул*. Диамагнетизм представляет собой общее свойство всех элементов и соединений (внешнее магнитное поле изменяет скорость электронов всех атомов), но у пара- и ферромагнитных веществ диамагнетизм оказывается подавленным другими свойствами.

К диамагнитным веществам принадлежат атомы и молекулы с завершенными электронными оболочками, а также большинство таких, которые содержат четное число электронов (инертные газы, неметаллические элементы, за исключением O_2 и S_2 , а также часть металлов). Результирующий магнитный момент пары электронов с противоположными и равными спинами, а в остальном находящихся в идентичных квантовых состояниях, равен нулю.

Диамагнитная восприимчивость соединений приблизительно *аддитивна* по отношению к восприимчивости атомов $\chi_{ат}$, составляющих соединения (так называемые *атомные инкременты*). Структурные особенности соединения учитываются путем введения особого члена χ

$$\chi_{мол} = \sum \nu_k \chi_{ат, k} + \chi, \quad (5.15)$$

где ν_k — число k -х атомов в молекуле. Атомные инкременты, которые также зависят от вида химической связи, и структурные члены определены для очень большого числа комбинаций атомов, и их значения представлены в соответствующих таблицах. Приведенная формула позволяет использовать данные диамагнитной молярной восприимчивости соединений при изучении их химической структуры. В частности, путем экспериментального определения восприимчивости вещества с известной общей формулой по атомным инкрементам удастся установить, при каком виде связей и с учетом каких структурных членов может быть получено измеренное значение, а таким образом выяснить, насколько предполагаемая химическая структура отвечает действительности.

Парамагнетики имеют независимый от внешнего магнитного поля *постоянный магнитный момент*. Иными словами, их моменты представляют собой постоянные магниты, в которых результирующая магнитных моментов отдельных электронов отлична от нуля. Однако в обычных условиях макроскопические количества парамагнитных веществ не обладают магнетизмом, так как вследствие теплового движения магнитные оси атомов или молекул совершенно неупорядоченны и их действие в среднем скомпенсировано. Во внешнем магнитном поле магнитные оси молекул ориентируются параллельно силовым линиям так, что магнетизм тела, со-

стоящего из многих молекул, становится заметным. Чем ниже температура (то есть чем меньше средняя энергия теплового движения) и чем выше напряженность магнитного поля, тем большее число молекул ориентируется в направлении силовых линий, и измеряемый магнитный момент макроскопического количества вещества возрастает. Этим и объясняется тот экспериментальный факт, что парамагнитная восприимчивость обратно пропорциональна абсолютной температуре.

Согласно теории намагничивания, парамагнитная молярная восприимчивость связана с парамагнитным моментом μ атома или молекулы следующим образом:

$$\chi_{\text{мол}} = \frac{N_A \mu^2}{3kT}, \quad (5.16)$$

где T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана. Таким образом, по экспериментально найденной восприимчивости можно вычислить магнитный момент отдельных атомов или молекул. Более точно последний определяется методом магнитной резонансной спектроскопии (см. разд. V, 7).

Парамагнитными являются многие вещества, к ним принадлежит также часть металлов. В преобладающем большинстве парамагнитные вещества состоят из молекул, в которых имеется неспаренный электрон. Вообще говоря, парамагнетизм указывает на химическую ненасыщенность, во многих случаях — на наличие свободных валентностей, что характерно для свободных радикалов (см. разд. V, 7 и VI, 3). По изменениям парамагнитной восприимчивости можно судить об объединении или возникновении свободных радикалов (ассоциации или диссоциации).

В химических исследованиях изучение магнитной восприимчивости не только дает нам информацию о строении молекул, но оказывается плодотворным и в других отношениях, в частности при изучении катализаторов, так как каталитическая эффективность веществ часто изменяется параллельно их магнитной восприимчивости. Далее, например, из диамагнетизма хлористой ртути (I) следует, что ее молекулой является Hg_2Cl_2 , а не HgCl , так как последняя содержит нечетное число электронов и поэтому должна быть парамагнитной. Вопросами взаимосвязи между химической структурой

и магнитными свойствами соединений занимается *магнетохимия*.

Ферромагнитные вещества намагничиваются даже при очень слабом магнитном поле (их магнитная восприимчивость в некоторых случаях примерно в 10^8 раз превышает восприимчивость обычных парамагнитных тел), но при дальнейшем повышении напряженности поля очень быстро наступает явление магнитного насыщения (намагниченность остается постоянной при увеличении напряженности поля). Важное отличие ферромагнетиков от других веществ состоит в том, что они даже после прекращения действия внешнего поля остаются намагниченными, то есть и в макроскопических количествах они являются постоянными магнитами. Некоторые ферромагнитные вещества, например магнетит, являются природными магнитами. Ферромагнитные вещества (наиболее известны среди них различные стальные сплавы) состоят из парамагнитных атомов; особое поведение ферромагнетиков можно объяснить тем, что в микроскопических областях (доменах. — *Ред.*) объемом около 10^{-3} см³ магнитные моменты их атомов направлены параллельно друг другу. В обычном состоянии домены расположены совершенно беспорядочно, поэтому большинство ферромагнитных веществ в начальном состоянии не намагничено. При включении внешнего магнитного поля магнитные моменты доменов быстро ориентируются параллельно силовым линиям и остаются в этом положении после прекращения действия поля. Поэтому ферромагнитные вещества легко намагничиваются. Однако с повышением температуры упорядоченность доменов нарушается и при так называемой *температурной точке Кюри* совершенно исчезает. При этой температуре вещество полностью теряет свои ферромагнитные свойства и начинает вести себя как обычное парамагнитное вещество. Ферромагнитные вещества играют чрезвычайно важную роль в электротехнике.

Некоторые вещества, состоящие из парамагнитных атомов или ионов, при обычных температурах проявляют диамагнитные свойства. К ним принадлежат, например, MnO , $\alpha-Fe_2O_3$. В этих так называемых *антиферромагнитных* веществах атомы или ионы кристаллической решетки с противоположно направленными маг-

питными моментами соседствуют друг с другом, поэтому моменты попарно скомпенсированы. При температуре, превышающей антиферромагнитную точку Кюри, этот порядок разрушается вследствие теплового движения и вещество становится парамагнитным.

10. Диэлектрическая постоянная и молярная поляризация

Взаимные притяжения и отталкивания электрических зарядов наиболее сильно проявляются в вакууме; если же между ними ввести диэлектрик, то сила взаимодействия уменьшается. Степень уменьшения характеризуется *диэлектрической постоянной* ϵ среды. Эта величина представляет собой частное от деления силы K_0 , действующей в вакууме¹, на силу K_d , действующую в диэлектрике: $\epsilon = K_0/K_d$. Диэлектрическая постоянная зависит от вида вещества; для большинства веществ она меньше 100 (например, для воды при 25 °C она составляет 78,5, для метанола — 32,6, хлорбензола — 5,6 и бензола — 2,3). Уменьшение электрической силы в диэлектрике можно объяснить деформацией, а в некоторых случаях ориентацией его молекул. Под действием электрического поля положительно заряженные атомные ядра и отрицательные электроны сдвигаются в противоположных направлениях; центры тяжести положительных и отрицательных электрических зарядов смещаются относительно друг друга (*диэлектрическая поляризация*). Молекулы становятся *диполями*. *Индукцированный дипольный момент* μ равен произведению величины Q зарядов, появившихся в центрах тяжести положительного и отрицательного электричества, на расстояние d между этими центрами, то есть $\mu = Qd$. Диэлектрическая поляризация уменьшает силу, действующую между электрическими зарядами, так как первоначальный заряд оказывается частично скомпенсированным индуцированными диполями. Если, например, заряды на обкладках конденсатора составляют $-Q_c$ и $+Q_c$ (рис. 66), а индуцированный заряд на поверхностях диэлектрика, находящегося между обкладками конденсатора, равен

¹ По-видимому, имеется в виду сила, действующая на единичный электрический заряд, то есть напряженность электрического поля.—
Прим. ред.

$-Q_i$ и $+Q_i$, то эффективное действие оказывает лишь разностный заряд $Q_e - Q_i$; в результате сила электрического взаимодействия уменьшается.

У многих молекул центры тяжести положительного и отрицательного электричества независимо от наличия или отсутствия внешнего электрического поля не совпадают (*дипольные* или *полярные молекулы*). Но при наложении внешнего поля их постоянный дипольный момент увеличивается. Это возрастание соответствует *индуцированному электрическому моменту*, равному общему дипольному моменту только для симметричных

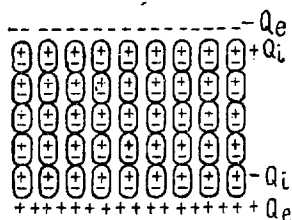


Рис. 66. Поляризация диэлектрика между обкладками конденсатора

молекул. Так как величина электрического момента зависит не только от индуцирующей силы, но и от *структуры молекул*, то определение индуцированного и перманентного моментов открывает перед нами возможности исследования химического строения веществ.

Электрическое поле оказывает воздействие на молекулы различных видов; соответственно диэлектрическая поляризация складывается из многих составляющих.

1. Электронная оболочка атома или молекулы смещается по отношению к атомным ядрам, но внутри молекулы положение атомных ядер относительно друг друга остается неизменным: *электронная поляризация*.

2. Если молекула состоит из ионов или имеет полярное строение, то внутри молекулы под действием электрического силового поля ионы или атомы (вместе с атомными ядрами) сдвигаются относительно друг друга, в результате дипольный момент увеличивается: *ионная* или *атомная поляризация*.

3. Вещества, состоящие из полярных молекул, в естественном состоянии в макроскопических количествах не

проявляют электрического заряда, так как вследствие теплового движения дипольные молекулы ориентированы беспорядочно и в среднем их электрические моменты взаимно скомпенсированы. Внешнее электрическое поле стремится сориентировать молекулы параллельно друг другу, и это достигается тем полнее, чем сильнее напряженность поля и ниже температура. Дипольные свойства проявляют и макроскопические количества веществ, состоящих из многих молекул, то есть такое явление вносит свой вклад в диэлектрическую поляризацию: *ориентационная или релаксационная поляризация*¹. Ориентационная и ионная поляризации связаны между собой, так как одновременно с изменением направления диполей сдвигаются относительно друг друга и атомные ядра.

Электронная и ионная поляризации в сумме создают так называемую *сдвиговую (или упругую) поляризацию*, которая не зависит от температуры; ориентационная же поляризация обратно пропорциональна абсолютной температуре.

При включении электрического поля упругая поляризация наступает мгновенно, тогда как для возникновения ориентационной поляризации (или для ее прекращения после отключения электрического поля, то есть для *деполяризации*) требуется вполне измеримое время. Это время, поскольку тепловое движение и соответственно инерционность молекул замедляют процесс их ориентации, называется *временем релаксации*. Его значение зависит от структуры данного вещества, в первую очередь от электрического взаимодействия составляющих его частиц и внутреннего трения, затрудняющего их вращение. Для жидкостей, состоящих из полярных молекул, время релаксации лежит в пределах $10^{-2} — 10^{-11}$ с. У большинства веществ в твердом агрегатном состоянии ориентационная поляризация отсутствует, так как молекулы в кристаллической решетке не имеют вращательных степеней свободы; для тех же кристаллов, у которых ориентационная поляризация

¹ Строго говоря, помимо ориентации дипольных молекул в релаксационную или тепловую поляризацию в ряде веществ (ионные кристаллы) вносят свой вклад ионы, слабо связанные из-за дефектов кристаллической решетки (эта часть называется ионной тепловой поляризацией). — *Прим. ред.*

обнаруживается (см. разд. VII, 9), время релаксации обычно имеет тот же порядок величины, а в отдельных случаях и существенно больше.

Вообще говоря, диэлектрическая поляризация исчезает довольно быстро после отключения электрического поля. Однако можно приготовить тела, которые, подобно постоянным магнитам, имеют постоянную электрическую поляризацию (так называемые *электреты*). Электреты, в частности, получают путем нагревания в электрическом поле шайб, изготовленных из соответствующих веществ (например, смеси некоторых видов воска и высокополимеров, керамических веществ, кристаллического CaTiO_3 и т. д.). В процессе нагревания дипольные моменты молекул или ионов вещества в той или иной мере ориентируются в направлении электрических силовых линий. Последующее охлаждение до низкой температуры очень сильно затрудняет их вращение. При этих условиях тело сохраняет свое поляризованное состояние еще долгое время после отключения электрического поля. Так возникает постоянный электрический диполь макроскопических размеров, у которого две противоположные плоскости имеют противоположные электрические заряды.

Неполярные молекулы. Клаузиус и Мозотти теоретически получили соотношение, связывающее дипольный момент α , индуцированный электрическим полем единичной напряженности, и диэлектрическую постоянную:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V = \frac{4\pi N_A}{3} \alpha = 2,54 \cdot 10^{24} \alpha = P_m, \quad (5.17)$$

где V — молярный объем вещества, N_A — число Авогадро. Величину P_m , определяемую этой формулой, называют *молярной поляризацией*, а α — *поляризуемостью*. Так как диэлектрическая постоянная есть безразмерная величина, молярная поляризация имеет размерность $[\text{см}^3]$.

Поляризуемость α , которая может быть вычислена по приведенной формуле из диэлектрической постоянной и молярного объема, с химической точки зрения является также важной числовой характеристикой электрической структуры молекулы; она показывает, *насколько легко может деформироваться электронная оболочка*. По порядку величины α составляет 10^{-25} — 10^{-23} см^3 (например,

поляризуемость F^- равна $0,97 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, $I^- — 7,55 \times 10^{-24} \text{ см}^3$, $Na^+ — 0,19 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, $Cs^+ — 2,56 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$). В основном поляризуемость сходных ионов тем выше, чем больше их порядковый номер и радиус. Вообще говоря, поляризуемость аниона превосходит поляризуемость ближайшего к нему катиона.

Полярные молекулы. Формула Клаузиуса — Мозотти пригодна лишь для веществ, состоящих из неполярных молекул. В этом случае молярная поляризация не зависит от температуры. Между тем экспериментальным путем установлено, что молярная поляризация многочисленных веществ зависит от температуры; это обстоятельство объясняется наличием у молекул этих веществ постоянного дипольного момента (Дебай, 1912). В результате теплового движения оси диполей беспорядочно расположены в пространстве, однако электрическое поле стремится ориентировать их параллельно силовым линиям. Такая направленность тем больше, чем ниже температура и выше напряженность поля. Расчеты, проведенные на основе молекулярной статистики, показывают, что при единичной напряженности электрического поля средняя величина составляющей момента в направлении силовых линий равна $\mu^2/3kT$ (где k — постоянная Больцмана). Тогда при напряженности электрического поля E средний момент составляет $\mu^2 E/3kT$, где μ — постоянный электрический дипольный момент молекулы.

Молярная поляризация веществ, состоящих из дипольных молекул, складывается из двух составляющих: поляризации сдвига P_c , представляющей собой сумму электронной и атомной поляризации, и ориентационной поляризации P_o :

$$P_c = \frac{4\pi N_A}{3} \alpha \quad \text{и} \quad P_o = \frac{4\pi N_A}{3} \cdot \frac{\mu^2}{3kT}. \quad (5.18)$$

Общая молярная поляризация составляет

$$P_m = P_c + P_o = \frac{4\pi N_A}{3} \left[\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right] = 2,54 \cdot 10^{24} \left[\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right]. \quad (5.19)$$

Как видно из формулы, молярная поляризация полярных веществ обратно пропорциональна абсолютной

температуре, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами. По температурной зависимости молярной поляризации можно вычислять постоянные дипольные моменты молекул.

Из сопоставления формул (5.17) и (5.19) следует, что диэлектрические постоянные веществ (в газообразном и жидком состояниях), состоящих из полярных молекул, существенно больше, чем веществ, состоящих только из неполярных молекул. Для кристаллического состояния вещества это различие в большинстве случаев не так существенно, поскольку здесь свободное вращение молекул, как правило, подавлено силами, действующими в кристаллических решетках (см. разд. VII, 9), и поэтому внешнее силовое поле не оказывает ориентирующего действия ($P_0 = 0$). Разность между значениями молярной поляризации вещества в газообразном или жидком состоянии и в кристаллическом состоянии дает величину ориентационной поляризации; на основании последней мы можем вычислить постоянный дипольный момент¹.

Порядок величины дипольных моментов полярных молекул составляет в основном 10^{-18} ед. CGSE (это так называемая единица Дебая, обозначаемая D).

Величина постоянного дипольного момента в значительной мере зависит от *структуры молекулы* (табл. 15). Атомы и молекулы с симметричным строением не имеют дипольных моментов. Если же дипольный момент вещества отличен от нуля, то, следовательно, оно состоит из полярных молекул. Например, дипольный момент CO_2 равен нулю; из этого следует, что оба атома кислорода лежат на одной прямой с атомом углерода и расположены на равном расстоянии от него. Только в этом случае моменты, соответствующие двум связям C—O (каждый из этих моментов не равен нулю из-за различия обоих атомов, вследствие различия связей не равен нулю также момент молекулы CO), равны по величине и направлены противоположно друг к другу; поэтому их результирующая равна нулю. Относительно большой ди-

¹ В некоторых относительно редких случаях, например, когда в твердом агрегатном состоянии происходят ротационные превращения или когда жидкость имеет кристаллическую структуру, ориентационную поляризацию не удается определить указанным способом.

польный момент H_2O , напротив, служит доказательством того, что эти три атома в молекуле расположены не на одной прямой и угол между направлениями валентности OH отличен от 180° (как показали расчеты на основе ротационного спектра, угол валентности здесь составляет 105°). Дипольные моменты NH_3 , PCl_3 и т. д. в равной степени говорят об асимметричном строении (пирамидальная форма) молекул (см. разд. V, 4 и VI, 6). Метан не имеет дипольного момента, что согласуется с тетраэдрической симметрией его молекулы; насыщенные углеводороды (как с простыми, так и с разветвленными цепями) также не обладают дипольным моментом; это является доказательством того, что в случае тетраэдрической симметрии алифатическая связь $\text{C}-\text{H}$ равнозначна связи $\text{C}-\text{CH}_3$ в отношении момента.

Таблица 15 Электрические дипольные моменты некоторых молекул

Вещество	μ, D	Вещество	μ, D	Вещество	μ, D
$\text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$	0,00	$\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6$	0,00	CH_3COOH	1,40
CO	0,11	CH_3Cl	1,87	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	1,40
CO_2	0,00	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	2,03	<i>цис</i> - $\text{ClHC}=\text{CHCl}$	1,75
H_2O	1,85	CHCl_3	0,95	<i>транс</i> - $\text{ClCH}=\text{CHCl}$	0,00
H_2S	1,02	CCl_4	0,00	C_6H_6	0,00
H_2O_2	2,1	CH_3CO_2	3,42	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0,45
NH_3	1,47	CH_3OH	1,64	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1,55
ND_3	1,51	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,72	<i>о</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	2,2
HCl	1,05	$\text{C}_2\text{H}_7\text{OH}$	1,65	<i>м</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	1,4
HJ	0,42	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	2,72	<i>п</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	0,00

Если атом водорода в углеводородах заменен другим атомом или атомной группой, то дипольный момент зависит только от вида заместителя, но не зависит от длины углеводородной цепи. Это видно, в частности, на примере сопоставления спирта и карбоновых кислот (табл. 15).

В некоторых случаях по величине дипольного момента можно судить и о том, состоит ли молекула из ионов. Например, в HCl расстояние между атомными ядрами составляет, по данным молекулярного спектра, $1,28 \text{ \AA}$. Если бы молекула HCl состояла из ионов, то ее диполь-

ный момент был бы равен $1,28 \cdot 10^{-8} \cdot 4,80 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE} = 6,14 D$. Однако в действительности он составляет всего только $1,034 D$; это доказывает, что молекула HCl состоит не из ионов H^+ и Cl^- , а представляет собой ковалентное соединение.

Дипольные моменты дают нам и другую информацию о форме и размерах молекул, поэтому определение диэлектрических постоянных является важной составной частью современных исследований химической структуры.

Сегнетоэлектричество. Во многих веществах электрическая поляризация возникает исключительно под действием внешнего электрического поля; однако существуют твердые диэлектрики, которые поляризуются спонтанно, то есть независимо от внешнего поля. В этих веществах электрические дипольные моменты молекул или ионов (подобно магнитным диполям в ферромагнитных веществах) под действием внутреннего электрического поля в малых областях ориентированы параллельно друг другу. В отсутствие внешнего электрического поля ориентации этих областей в своей совокупности беспорядочны, но уже под действием относительно слабого внешнего электрического поля они устанавливаются в направлении силовых линий поля так, что макроскопическое тело поляризуется. Диэлектрическая постоянная сегнетоэлектрика весьма значительна (иногда достигает нескольких тысяч). С повышением температуры спонтанный порядок дипольных моментов нарушается и — при так называемой *сегнетоэлектрической точке Кюри* — совершенно исчезает. Подобными свойствами обладают, в частности, сегнетовая соль (отсюда явление и получило название *сегнетоэлектричества*), титанат бария (BaTiO_3) и дигидрофосфат калия (KH_2PO_4). Благодаря высоким значениям диэлектрической постоянной сегнетоэлектрики представляют большую ценность для современной электротехники.

В некоторых веществах дипольные моменты молекул тоже спонтанно упорядочены, но попарно противоположно направлены. Это *антисегнетоэлектрики*; результирующий дипольный момент их полярных молекул равен нулю. В процессе нагревания при определенной температуре (в *антисегнетоэлектрической точке Кюри*) антисегнетоэлектричество исчезает.

11. Молярная рефракция

Согласно электромагнитной теории света, показатель преломления n равен квадратному корню из диэлектрической постоянной¹ $n = \sqrt{\epsilon}$. Опыт показывает, что это соотношение точно выполняется для молекул с симметричной структурой, чего нельзя сказать об асимметрично построенных молекулах (например, NH_3). Путем сравнения диэлектрической постоянной с показателем преломления можно однозначно установить, являются ли молекулы исследуемого вещества полярными или нет.

Для веществ, состоящих из неполярных молекул, уравнение (5.17) сохраняется в неизменном виде, если замесить в нем диэлектрическую постоянную квадратом показателя преломления. Вероятно, высокочастотное электромагнитное поле света оказывает на неполярные молекулы действие, аналогичное действию на них постоянного электрического поля, в присутствии которого измеряется диэлектрическая постоянная. Поляризация, возникающая под влиянием внешнего поля, связана с деформацией электронной оболочки. Поскольку инерционность электронов из-за их малой массы чрезвычайно мала, дипольный момент, индуцированный в постоянном или переменном поле низкой частоты, имеет (при соответствующих условиях) ту же величину, что и в высокочастотном поле света. Однако к полярным веществам это положение неприменимо. Дипольные молекулы вследствие своей относительно большой инерционности не могут следовать за высокочастотными световыми колебаниями. Под действием света в дипольных молекулах деформируются только электронные оболочки, но молекула в целом не поляризуется, то есть имеет место только электронная поляризация. Таким образом можно выделить электронную поляризацию из других составляющих молярной поляризации (разд. V, 10) и определить поляризуемость молекул, обусловленную деформацией их электронных оболочек.

Электронная поляризация может быть вычислена по показателю преломления видимого света. Найденную

¹ Это утверждение справедливо, собственно, только для показателя преломления, экстраполированного к бесконечной длине волны. Однако, используя его применительно к видимому свету, мы делаем сравнительно небольшую ошибку.

таким способом электронную поляризацию называют *молярной рефракцией* (R_m). Согласно формуле Клаузиуса — Мозотти (5.17),

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V = \frac{4\pi N_A}{3} \alpha_e = 2,54 \cdot 10^{24} \alpha_e. \quad (5.20)$$

Здесь α_e — *мера деформируемости (поляризуемости) электронной оболочки*, то есть величина дипольного момента, возникающего в результате деформации электронной оболочки под действием электрического поля единичной напряженности. Поляризуемость («рыхлость») электронной оболочки является одним из факторов, влияющих на химическую связь атома.

Молярная рефракция представляет меру жесткости связи электронов внутри молекулы и зависит исключительно от структуры молекулы, взаимодействия же с соседними молекулами почти не сказываются на ее величине. Поэтому молярная рефракция *лишь слабо зависит от агрегатного состояния*.

Поляризуемость тем меньше, чем больше объем молекулы. Молярная рефракция дает приблизительные сведения об объеме, фактически занимаемом молекулами в одном моле вещества. Радиус молекулы, рассчитанный по величине поляризуемости, довольно хорошо согласуется с его значениями, найденными другими способами (табл. 16).

Если атомы соединяются в молекулы, то жесткость связи внешних электронов частично изменяется, степень такого изменения зависит от вида связи. Однако жесткость связи электронов у атомов данного типа приблизительно независима от других атомов, находящихся в молекуле. Поэтому поляризуемость молекулы, или молярная рефракция вещества, как мера жесткости связи электронов складывается приблизительно аддитивно из составляющих, обусловленных отдельными атомами молекулы. Эти составляющие называются атомными рефракциями. Итак, *молярная рефракция является суммой атомных рефракций*; если в молекуле находится v_k атомов k -го вида, обладающих атомной рефракцией R_{A_k} , то

$$R_m = \sum v_k R_{A_k}. \quad (5.21)$$

Таблица 16 **Радиусы одно- и многоатомных молекул,
вычисленные различными способами**

Вещество	Радиус молекулы, Å		
	по величине R_m	по величине внутреннего трения	из постоянной b в уравнении Ван-дер-Ваальса
Гелий	0,59	0,35	1,32
Аргон	1,18	1,43	1,46
Ксенон	1,60	1,75	1,71
Водород	0,93	1,19	1,25
Азот	1,23	1,55	1,42
Хлор	1,65	1,85	1,64
Бром	2,29	2,92	—
Кислород	1,30	1,49	1,50
Оксись углерода	1,30	1,60	1,60
Двуокись углерода	1,40	1,66	1,65
Метан	1,49	1,67	1,60
Этан	2,10	2,95	—
Вода	1,14	1,36	1,08
Метиловый спирт	1,50	—	1,45

Следует, однако, подчеркнуть, что указанные здесь атомные рефракции относятся *не к свободным*, а только к связанным в молекуле атомам, так как вследствие химической связи их электронная структура отличается от электронной структуры свободных атомов и зависит от вида связи. Поэтому атомная рефракция характеризует атомы, находящиеся в *определенном виде связи*. Поскольку в обычных органических соединениях число видов связей относительно невелико, их молярные рефракции можно вычислить из относительно небольшого числа атомных рефракций.

Связи, действующие в молекуле, абсолютно независимы друг от друга. Поэтому, например, при наличии сопряженных двойных связей наблюдается отклонение от строгой аддитивности. Наличие разности между экспериментальными и расчетными значениями молярной рефракции (так называемая *экзальтация*) является свидетельством того, что структура молекулы обладает теми или иными особенностями.

Таким образом, определение рефракции представляет в органической химии ценное вспомогательное средство исследования структуры молекул. Для подтверждения

предполагаемой химической структуры по показателю преломления исследуемого вещества вычисляют молярную рефракцию. Ее сравнивают со значением, рассчитанным на основе предполагаемой структуры по величине атомных рефракций. Если молярные рефракции в обоих случаях хорошо соответствуют друг другу, то предполагаемая структура молекулы правильна, если же нет, то следует искать новую комбинацию рефракций и экзальтаций, которая отвечала бы найденному экспериментальному значению молярной рефракции. Структура, соответствующая такой комбинации, может считаться правильной в тех пределах, где молярная рефракция аддитивна. Такой способ аналогичен методу определения диамагнитной восприимчивости (см. разд. V, 9); однако измерять показатель преломления значительно проще, чем восприимчивость. Методы магнетохимии применимы и для исследования непрозрачных веществ.

Химическая связь (основы квантовой химии)

1. Введение

Для изучения структуры молекул разработаны многочисленные методы, важнейшие из которых мы рассмотрели в предыдущей главе. С их помощью удастся точно определять пространственное расположение атомов и межатомные расстояния в молекулах и кристаллах, величину сил, действующих между атомами, валентные углы (см. табл. 14), деформируемость молекул или их отдельных частей, а также распределение заряда в молекулах. Эти методы позволяют устанавливать, в какой мере влияют на химическую связь отдаленные атомы, находящиеся в молекуле. Многочисленные детали химических свойств веществ удастся выражать через численные значения их физических характеристик.

Различные методы структурных исследований дополняют друг друга. Ни один из химических или физических методов сам по себе не даст более или менее полного описания структуры молекулы. Для получения полной, отвечающей современному уровню наших знаний картины строения молекулы требуется комбинация многих методов. Определение структуры сложных молекул — трудная задача, ее можно решить только на основе глубокого теоретического анализа результатов различных экспериментальных исследований.

Различные методы определения структуры не только дополняют друг друга, но и служат для контроля результатов, получаемых другими методами. Соответ-

ствие результатов химических и физических структурных исследований является надежным доказательством того, что сконструированная на основе экспериментальных данных структура представляет собой приблизительно правильную картину действительного строения молекулы. Таким образом, молекулы являются реальными объектами и все их свойства *познаваемы*.

Исследование молекул и кристаллов помогает познать характер сил, действующих между атомами, и вид химической связи. На основе экспериментальных результатов и их теоретической интерпретации было установлено, что природа химической связи не только определяется видом непосредственно соединенных друг с другом атомов, а подвержена также большому или меньшему влиянию со стороны других атомов молекулы. Это влияние в количественном и качественном отношениях весьма разносторонне, что приводит к неисчерпаемому богатству химических свойств. Только основные свойства, обусловленные идентичными типами связей, одинаковы; в действительности же обнаруживаются многочисленные нюансы, которые зависят от того, в какой молекуле и в каком ближнем и дальнем окружении находится связь. Далее мы рассмотрим некоторые характерные свойства важнейших типов связи.

В основе современной теории химической связи лежит квантовая механика, на ней построена *квантовая химия*. Пока еще квантовая химия в состоянии точно описать химические свойства лишь в простейших случаях. Однако она позволяет объяснять наблюдаемые явления, намечает пути исследования свойств веществ, поиска новых явлений и создания новых веществ с заранее заданными свойствами. Квантовая химия использует обширный математический аппарат, которым большинство химиков не владеют. Поэтому здесь мы остановимся только на некоторых существенных теоретических положениях, касающихся важнейших типов связей.

2. Ионная связь

Ионные соединения (см. разд. V, 1) возникают тогда, когда один атом передает другому электрон (или несколько электронов), при этом образуются положительный и отрицательный ионы, связанные электростатиче-

ским притяжением. Рассмотрим электронные конфигурации и валентности некоторых элементов:

	O	F	Ne	Na	Mg	Al
Электронная конфигурация	2+6	2+7	2+8	2+8+1	2+8+2	2+8+3
Валентность	-2	-1	0	+1	+2	+3

Очевидно, что ионная связь осуществляется путем получения или отдачи такого числа электронов, которого не хватает внешней электронной оболочке для того, чтобы она приобрела конфигурацию, соответствующую ближайшему инертному газу. Инертные газы химически индифферентны, и их валентность равна нулю¹. Внешние электронные оболочки инертных газов очень стабильны, и атомы элементов, находящихся в периодической системе вблизи инертных газов, в результате ионной связи отдают (или получают) из своих внешних электронных оболочек столько электронов, сколько необходимо для образования *конфигурации инертного газа*. Число отданных или полученных электронов определяет валентность элемента. *Таким образом, ионная валентность равна числу свободных зарядов ионов* (Коссель, 1917).

Образование положительных ионов требует затрат *энергии ионизации* (см. табл. 3). У части одновалентных элементов образование отрицательных ионов, например ионов галогенов, сопровождается выделением энергии (*средство к электрону*). При образовании молекул с ионной связью работа, совершаемая силами электростатического притяжения противоположно заряженных ионов, больше алгебраической суммы энергии ионизации и средства к электрону. Разность определяет тепловой эффект реакции.

Ионы с конфигурацией инертных газов образуются только из атомов элементов, находящихся в периодической системе вблизи инертных газов; такие атомы должны принять или отдать лишь небольшое число электро-

¹ Тем не менее удается получать соединения ксенона и криптона с фтором и кислородом.

нов, чтобы приобрести конфигурацию инертного газа. Значения энергии ионизации показывают, что для отдачи каждого последующего электрона положительным ионом необходима все более высокая энергия (в какой-то мере это обусловлено возрастанием заряда иона), а получение отрицательным ионом новых электронов становится все более трудным (частично вследствие возрастания отталкивания со стороны увеличивающегося отрицательного заряда иона). Поэтому из элементов, принадлежащих к серединам малых периодов периодической системы, обычно не возникают ионы с конфигурацией инертного газа, атомы этих элементов образуют молекулы в основном путем ковалентных связей. Из элементов, не относящихся к большим периодам, возникают ионы, не обладающие конфигурацией инертного газа.

Размер ионов зависит главным образом от числа содержащихся в них электронов и свободных связей (рис. 67). При прочих равных условиях, чем крупнее ион, тем больше содержится в нем электронов и тем больше его отрицательный заряд. Напротив, чем больше положительный заряд, тем ион меньше. Из-за присутствия дополнительного отрицательного заряда анионы, как правило, больше, чем близкие к ним по порядковому номеру катионы.

Итак, ионные соединения существуют благодаря действию электростатических сил, и связи между ионами не носят «химического» (то есть квантовомеханического) характера. Этот факт выражается в том, что ионные растворы и кристаллы не содержат отдельных молекул, а состоят из стехиометрического скопления относительно самостоятельных ионов противоположного знака. Ионные соединения в твердом состоянии имеют упорядоченную пространственную решетку, в узлах которой, чередуясь в определенном порядке, расположены положительные и отрицательные ионы (*ионная решетка*). В расплавах ионы не привязаны к определенным точкам. При испарении положительные и отрицательные ионы покидают конденсированную фазу попарно (в этом случае затраты энергии меньше, чем если бы ионы вылетали поодиночке). В газообразном состоянии ионные пары образуют настоящие молекулы ионной связи.

В кристаллах и молекулах с ионной связью положение ионов определяется равнодействующей силы притяжения ионов противоположного знака и силы отталкивания их электронных оболочек. Обычно соседние ионы сближаются настолько, что их электронные оболочки «соприкасаются»; таким образом, расстояние между

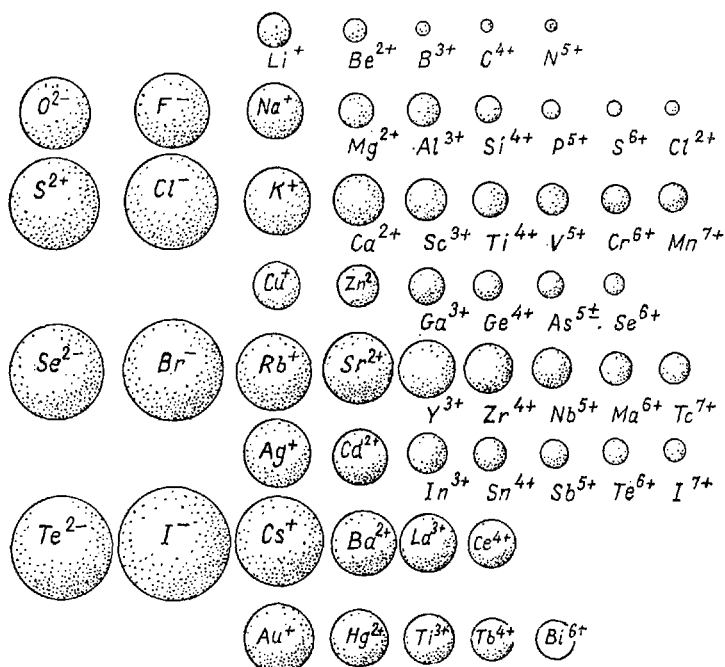


Рис. 67. Относительные размеры ионов.

атомными ядрами двух соседних ионов равно сумме двух ионных радиусов (см. табл.). В результате взаимодействия ионы в молекуле или кристалле деформированы в той или иной степени. Поэтому структура молекул и кристаллов зависит от условных «радиусов», за которые приняты расстояния между связанными атомами. При ковалентной связи атомные ядра располагаются значительно ближе друг к другу, чем при ионной (рис. 68). В кристаллах сложной структуры иногда образуются регулярные пустоты размеров молекулы (см. разд. VII, 3).

Ионные соединения возникают не только из ионов атомов, но также из *сложных (комплексных) ионов* (SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , NH_4^+), образованных несколькими атомами (разд. VI, 3). Атомы в таких ионах связаны ковалентно, а заряд иона равен разности зарядов атомного ядра и электронной оболочки. Для связей, однако, в основном важен заряд. В молекуле и кристаллической решетке комплексные ионы играют роль единственного иона.

Ионы с электронной конфигурацией, отличающейся от конфигурации инертных газов, образуются из так называемых *переходных элементов*, атомы которых, согласно теории периодической системы (см. разд. II, 10),

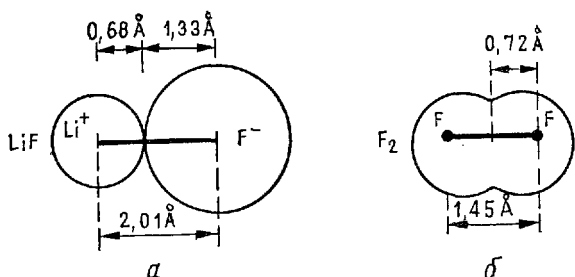


Рис. 68. Ионный (а) и атомный при ковалентной связи (б) радиусы фтора.

находятся в процессе дополнительного построения внутренней оболочки. Часть внешних электронов этих атомов отделяется достаточно легко, хотя остаток не имеет конфигурации оболочки инертного газа. Так, элементы IV периода, К, Са и даже Se, образуют ионы с конфигурацией инертного газа (см. табл. 6). В Se третий валентный электрон осуществляет дальнейшее построение внутренней *М*-оболочки, хотя он все еще достаточно сильно связан с двумя внешними электронами; поэтому Se трехвалентен. Однако Ti уже не образует четырехвалентного иона с конфигурацией инертного газа, а выступает только как двух- и трехвалентный элемент. Четвертый электрон тоже может играть роль валентного электрона, но лишь в ковалентной связи. Подобное положение возникает в атомах V, Cr, Mn и Fe, образующих двух- и трехвалентные ионы. Остальные электроны *М*-оболочки могут вступать только в ковалентные связи,

поэтому в ковалентных соединениях эти элементы могут иметь валентность три и больше. Элементы, образующие ионы с конфигурацией оболочки, отличной от конфигурации инертных газов, обычно имеют переменную валентность, поскольку после отделения одного или двух электронов электронная конфигурация не так стабильна, как в инертных газах: она легко может быть нарушена вышеупомянутыми электронами, которые выступают в качестве валентных. Незамкнутые оболочки обычно более рыхлые, чем замкнутые, так как первый возбужденный уровень у них расположен близко к основному. По-

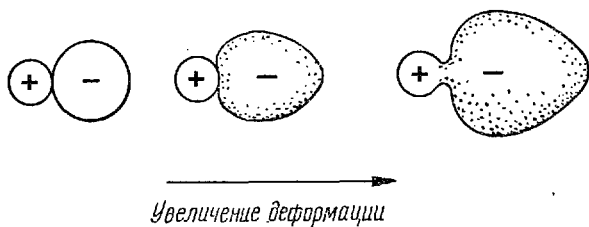


Рис. 69. Деформация аниона при взаимодействии с катионом.

этому ионы с незамкнутой оболочкой, как правило, могут возбуждаться уже видимым светом, то есть они окрашены. Например, соединения с Cu^+ бесцветны (ион Cu^+ имеет замкнутую оболочку), а соединения с Ca^{2+} , обладающим незамкнутой оболочкой, окрашены.

Ионы с незамкнутой оболочкой не обладают сферической симметрией и поэтому имеют магнитный момент, тогда как магнитный момент ионов с электронной конфигурацией инертных газов равен нулю.

Как мы уже говорили, в ионных соединениях ионы в большей или меньшей степени *деформированы* (рис. 69). Это, в частности, следует из изменения молярной рефракции и из того факта, что в ионных молекулах (где взаимодействие ионов обычно несимметрично) атомы расположены ближе друг к другу, чем в кристаллической решетке (где взаимодействие ионов в значительной степени симметрично). Действуя на электронную оболочку и ядро в противоположных направлениях, ионы растягивают друг друга (взаимно *поляризуются*), вследствие этого атомные ядра перемещаются к электронным оболочкам, изменяя форму последних.

Деформация ионов возникает вследствие действия на электроны не только собственного атомного остова¹, но и остова связанного с ним партнера. Таким образом, внешняя электронная оболочка находится под действием двух атомных остовов, значит, от деформированных ионов возможен переход и к ковалентным связям.

Говоря о деформации ионов, обычно различают поляризационное действие и поляризуемость, хотя они и не независимы друг от друга. Оказываемое на соседние ионы *поляризационное действие* тем больше, чем больше электрический заряд иона и чем меньше его радиус. Самую большую поляризацию вызывают те ионы, радиус которых относительно невелик и которые сами поляризуются слабо (то есть почти не деформируются). Ионы больших размеров, главным образом сложные ионы, *поляризуются* сильно (то есть деформируются относительно легко), а их поляризующее действие, наоборот, мало. Поляризующее действие анионов на катионы обычно невелико, и в первом приближении им можно пренебречь (см. рис. 69). Следует заметить, что вызывающие поляризацию электрические силы вблизи иона довольно велики: например, напряженность электрического поля на расстоянии 10 Å от одновалентного иона, который можно рассматривать как точечный заряд, составляет $14 \cdot 10^6$ В/см. *Поляризуемость*, степень которой определяется величиной α (см. разд. V, 10), тем больше, чем больше размеры иона и чем слабее связаны с ним внешние электроны. Так как внутренние электроны связаны сильно, достаточно учитывать деформацию только внешней электронной оболочки. При условии одинаковых заряда и радиуса наименьшей поляризацией обладают ионы с конфигурацией инертного газа, а наибольшей — ионы, содержащие во внешней оболочке 18 электронов; здесь играет свою роль и взаимное отталкивание электронов. Поляризуемость зависит не только от числа электронов, находящихся на внешней оболочке, и их удаленности от атомного ядра, но и от структуры внешней электронной оболочки. Поляризуемость отрицательных ионов больше, чем положительных

¹ Атомный остов — это часть атома, которая остается после удаления внешней оболочки (атомное ядро + замкнутая внутренняя оболочка).

ионов близких размеров; это связано с разрыхлением оболочки от взаимного отталкивания внешних электронов.

3. Ковалентная связь

Молекулы значительной части соединений, в первую очередь углеводородных, состоят не из ионов, и атомы в них связаны неэлектростатическими силами. Об этом, в частности, свидетельствует то, что их расплавы не проводят электрического тока. Это соединение с так называемой *ковалентной* (или атомной) *связью*.

Пронлюстрируем некоторые особенности ковалентной связи на примере образования молекулы H_2 . Если два атома H расположены далеко друг от друга, каждый из двух электронов принадлежит одному-единственному протону (ядру водородного атома). Однако, как только два протона приблизятся на расстояние меньше радиуса электронной орбиты, каждый из электронов оказывается под влиянием обоих протонов. Дальнейшее состояние такой системы зависит от направления спинов электронов. Если спины антипараллельны, орбиты двух электронов изменяются таким образом, что каждая из них охватывает сразу два протона. Возникает молекула водорода, в которой два протона (относительно тяжелые частицы) непрерывно обмениваются электронами (относительно легкими частицами). Согласно квантовой механике, в результате такого обмена возникают силы притяжения (см. разд. III, 13), и эти квантовые силы создают молекулу водорода. Плотность электронного облака максимальна в пространстве между двумя протонами (рис. 70, а), причем она превышает плотность, полученную простым сложением электронных оболочек двух отдельных атомов. В процессе образования ковалентной связи два электронных облака как бы притягивают друг друга, и плотность отрицательного заряда в них возрастает.

После образования молекулы H_2 оба электрона в равной мере принадлежат двум протонам. Молекула скреплена *двумя коллективизированными электронами с противоположными спинами*. (Если бы электроны обладали одинаковыми спинами, то в электронной оболочке оказались бы два тождественных электрона, что, со-

гласно принципу Паули, невозможно.) Электроны в молекуле H_2 образуют общую оболочку вокруг двух атомных ядер. Распределение плотности заряда в этой оболочке схематически показано на рис. 70, б. Линии связывают точки с одинаковой средней статистической плотностью заряда, числа обозначают относительную плотность, выраженную в произвольных единицах. Образование молекулы H_2 и других ковалентных молекул невозможно объяснить на основе классической электро-

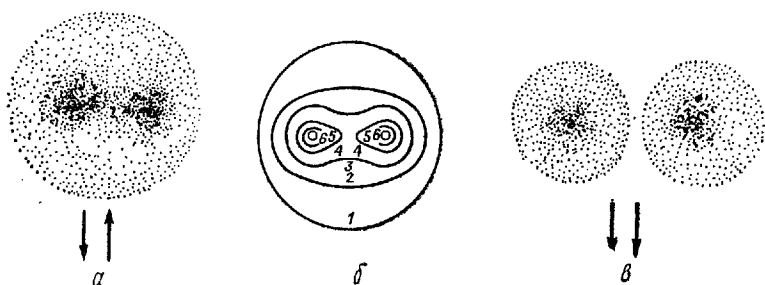


Рис. 70. Схематическое изображение электронного облака (а) и кривые равной плотности заряда (б) в молекуле H_2 с антипараллельными спинами. Случай параллельных спинов (в).

статики и электродинамики. Здесь действуют закономерности атомной физики, в корне отличные от закономерностей физики макромира.

Если спины электронов двух сблизившихся водородных атомов параллельны, то обмена электронами между ними не происходит, два электронных облака взаимно отталкиваются (рис. 70, в) и ковалентной связи не образуется. По той же причине невозможно образование молекулы H_3 : в ней спины, по крайней мере двух электронов, должны быть параллельны. Молекула H_2 отталкивает приближающийся к ней третий атом.

Все сказанное относительно молекулы H_2 распространяется и на другие молекулы. Ковалентные связи образуют такие электроны (валентные), которые принадлежат по крайней мере двум атомным ядрам, или атомным остовам, и орбиты которых проходят вокруг общих атомных ядер (Льюис, 1916). Валентной связи обычно отвечает одна пара электронов с противоположно направленными спинами. Однако возможно суще-

ствование химических связей с большим или меньшим числом электронов.

Ковалентная химическая связь возникает также в результате образования законченных электронных оболочек или подоболочек, однако при этом электронные оболочки двух связанных атомов, по крайней мере частично, должны быть образованы из электронов, которые совместно принадлежат обоим атомам. Например, в молекуле H_2 оба s -электрона движутся в поле двух атомных ядер. Здесь электронная конфигурация аналогична конфигурации атома гелия, но она создана обобщенными электронами. Вследствие большой стабильности конфигурации инертного газа (это относится и к образованию ионной связи) среди ковалентных соединений часто встречаются такие, в атомах которых *в результате обобщения электронов возникает конфигурация инертного газа* (рис. 71). Она состоит из двух электронов, как в атоме гелия, или из электронного октета, как в других атомах инертных газов.

Из опыта известно, что ядра ковалентно связанных атомов расположены ближе друг к другу, чем можно было бы ожидать, исходя из радиусов свободных атомов и считая их непроницаемыми шариками. Например, ван-дерваальсов радиус свободного атома водорода равен (см. разд. I, 7) $1,2 \text{ \AA}$, а атома хлора — $1,8 \text{ \AA}$, между тем как расстояние между атомными ядрами водорода и хлора в молекуле HCl составляет всего лишь $1,28 \text{ \AA}$, а не $3,0 \text{ \AA}$. Это обстоятельство, по-видимому, объясняется тем, что электроны, которые обуславливают ковалентную связь, совместно принадлежат к обоим атомным остовам, и их внешние электронные оболочки частично перекрываются. Однако завершённые электронные оболочки вследствие принципа Паули не могут проникать друг в друга. Два атомных остова могут путем ковалентной связи приблизиться друг к другу лишь настолько, насколько это позволяет взаимное отталкивание завершённых электронных оболочек.

Степень перекрывания, возникшего в результате ковалентной связи, зависит от структуры молекулы: кроме вида связи, сказывается также влияние атомов, непосредственно не соединённых друг с другом валентной связью, а также равновесного расстояния между ядрами атомов, находящихся в химической связи (то есть рас-

стояния, при котором результирующая сил притяжения и отталкивания равна нулю). Поэтому ковалентный радиус одного и того же атома различен в молекулах разной структуры.

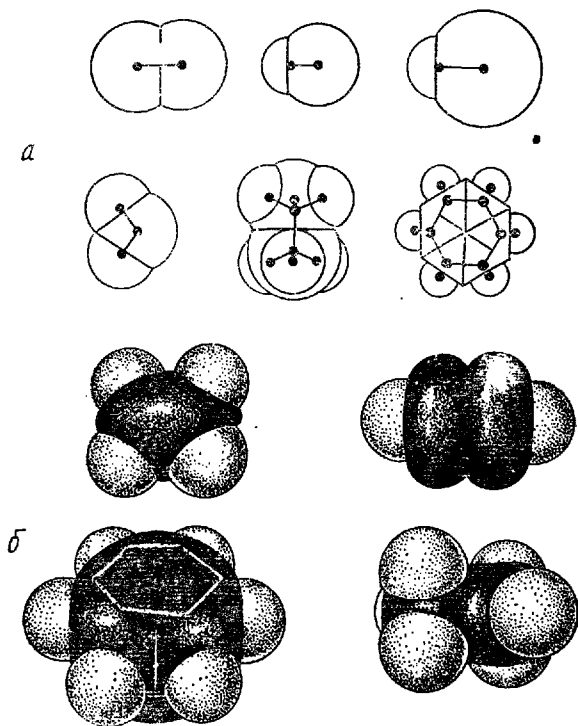


Рис. 71. Схематические изображения (а) и пространственные сферические модели (б) некоторых молекул.

В табл. 17 приведены значения ковалентных радиусов различных атомов в молекулах.

При описании структуры молекулы следует принимать во внимание перекрытие электронных оболочек атомов, связанных валентными связями. На рис. 71, а схематически изображена структура некоторых молекул, при этом показано, какое пространство занимают неперекрывающиеся части электронных оболочек атомов. Такой способ позволяет относительно точно показать об-

Таблица 17 Радиусы некоторых атомов в ковалентных связях

Атом	Радиус, Å	Атом	Радиус, Å
H	0,29	P — простая связь	1,10
C — простая связь	0,77	P — двойная связь	1,00
C — двойная связь	0,67	S — простая связь	1,04
C — тройная связь	0,60	S — двойная связь	0,94
Si — простая связь	1,17	F	0,64
Si — двойная связь	1,07	Cl — простая связь	0,99
N — простая связь	0,70	Cl — двойная связь	0,89
O » »	0,66	Br — простая связь	1,14
		Br — двойная связь	1,04

ласть пространства, занимаемого молекулой¹, однако в случае многоатомных молекул подобное представление лишено наглядности. Поэтому в большинстве случаев структуру молекул изображают, обозначая положения атомных ядер кружками, соединенными прямыми (рис. 71, а), при этом диаметр кружков, передающих атомные ядра, непропорционально велик. Следует, однако, учитывать, что в модельных представлениях подобного вида изображается только каркас, образованный атомными ядрами; в действительности же молекула окружена облаком отрицательных зарядов, созданным движущимися с большой скоростью электронами.

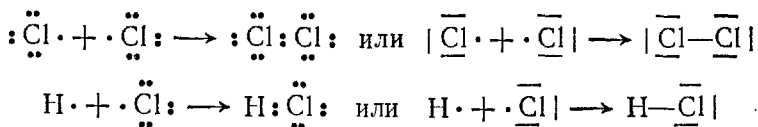
Значительно большей наглядностью обладают пространственные модели, составленные из оболочек, имеющих форму сфер или сегментов (рис. 71, б), которые помогают понять пространственное строение даже сложных молекул.

Валентные электроны. Законченные электронные оболочки не принимают участия в химической связи. Она осуществляется только электронами внешних незавершенных оболочек. В большинстве случаев один из электронов, образующих ковалентную связь, происходит от

¹ Когда говорят об области пространства, занимаемого молекулой, под этим подразумевают только объем, который при обычных условиях непроницаем для других молекул, не вступающих в химические реакции. В действительности этот объем не заполнен плотно материальными частицами и через него могут проникать быстрые электроны, ионы или нейтроны (см. разд. 1, 7). Внутри молекулы существуют также различные физические поля, действующие между частицами.

одного атома, а другой электрон — от другого. Однако случается, что оба электрона принадлежат одному и тому же атому (см. разд. VI, 4). В качестве валентных обычно действуют такие электроны, для которых в атоме отсутствует партнер с противоположно направленным спином. Такие *неспаренные* электроны связываются с неспаренными электронами других атомов в пары с равными, но противоположно направленными спинами и тем самым образуют единую электронную оболочку, окружающую молекулу.

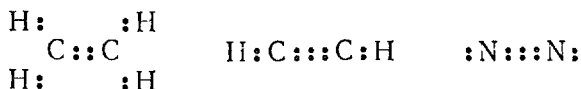
Электроны, образующие ковалентную связь, в химических формулах обозначают точками, которые ставят между химическими символами связанных друг с другом атомов. Для большей наглядности указывают и другие электроны внешней электронной оболочки (точками или черточками, каждая из которых обозначает два электрона), так что в этом случае *химический символ* соответствует атомному остову. Так, образование Cl_2 и HCl можно соответственно представить в следующем виде:



С точки зрения квантовой механики возникновение ковалентной связи выглядит следующим образом. Траектории валентных электронов частично перекрываются друг с другом (см. рис. 75), при этом между связанными атомными остовами создается относительно высокая электронная плотность. Полному перекрытию орбит препятствует отталкивание атомных остовов, что в основном объясняется принципом Паули (завершенные оболочки не могут слиться). Химическая связь образуется в направлении наибольшего перекрытия орбит валентных электронов (разд. VI, 5).

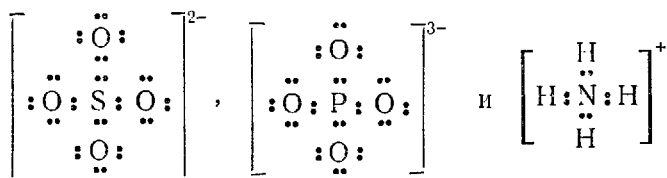
Ковалентные молекулы, состоящие из одинаковых атомов (например, N_2 , O_2), не являются полярными. Однако значительная часть молекул, состоящих из различных атомов, обладает дипольным моментом. Это говорит о том, что электроны связи в среднем пребывают вблизи каждого из атомных ядер различное время.

Двойные и тройные связи в ковалентных соединениях вызываются двумя и соответственно тремя электронными парами, например



Обозначение химических связей в электронных формулах только приблизительно отражает реальность и имеет довольно схематический характер. В действительности наряду с типичными простыми, двойными и тройными существуют различные промежуточные типы связей (например, в рассматриваемых ниже ионах сульфата и фосфата по своему характеру связь занимает положение между простой и двойной связями). Далее, не всегда химические связи соединяют друг с другом только два атомных остова (два центра): существуют такие связи, посредством которых соединяются большие двух атомных остовов, и это уже невозможно представить простыми электронными формулами (см. разд. VI, 9).

Посредством ковалентных связей создаются не только нейтральные молекулы, но и *сложные ионы*. Они возникают тогда, когда соединяющиеся атомы образуют стабильную внешнюю электронную оболочку лишь в результате приема или отдачи избыточных электронов, что и приводит к появлению заряженного иона. Так, структуры ионов сульфата, фосфата и аммония можно представить в следующем виде:



Из формул ионов сульфата и фосфата вытекает, что в них все кислородные атомы связаны одинаковым образом и что эти ионы содержат в своих электронных оболочках на два и соответственно на три электрона больше суммы ядерных зарядов (что согласуется с опытом). В положительном ионе аммония, напротив, из электронов, связывающих с азотом четыре водородных

атома, только три необходимы для построения общей оболочки с конфигурацией инертного газа, четвертый переходит к аниону, а ион аммония получает один положительный заряд.

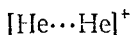
Одно- и трехэлектронные связи. Ковалентная связь обычно вызывается электронными парами. Однако при определенных условиях в ковалентные связи может вступать нечетное число электронов (один или три). В большинстве случаев молекулы с такого рода связью нестабильны, так как они имеют меньше электронов (электронный дефицит), чем стабильные молекулы, образованные электронными парами.

Простейшей молекулой с *одноэлектронной связью* является ион молекулы H_2^+ , в котором два ядра водородных атомов соединены посредством единственного электрона



Связь, осуществленная одним электроном, соответствует такому же квантовому состоянию атома, как и связь, образованная с помощью двух электронов, но в первом случае отсутствует электрон с противоположным спином. Этот электрон может быть легко принят, и тогда одноэлектронная связь переходит в связь с двумя участвующими электронами, а ион молекулы H_2^+ превратится в молекулу H_2 . Одноэлектронные ионы молекул могут возникать также в парах металлов (например, Li_2^+ , Na_2^+ , K_2^+). Как показывают квантовомеханические расчеты, путем одноэлектронной связи могут соединяться только одинаковые или очень сходные между собой атомы.

То же самое справедливо и относительно трехэлектронной связи. Простейшей молекулой с такой связью является ион молекулы He_2^+ . Трехэлектронная связь обозначается обычно тремя точками:



Трехэлектронная связь существует также в ионе молекулы $[\text{HeH}]^+$. В молекуле окиси азота, кроме закономерной двойной связи, имеется еще одна, трехэлектронная связь:



Этим и объясняется то, что такие молекулы не имеют свободной валентности (они не обладают структурой $\cdot\text{N}=\text{O}\cdot$). Они также не ассоциируются в двойные¹ молекулы состава $\text{ON}-\text{NO}$.

4. Координационная и многоцентровая связи

В различных соединениях многовалентных элементов электронный октет или другая стабильная оболочка может и не возникать. Например, если мы рассматриваем CO как соединение двухвалентных кислорода и углерода, то, согласно схеме двойной связи $\text{:C}::\ddot{\text{O}}\text{:}$, октет кислорода завершен, но углерод содержит только 6 внешних электронов, а это при заданных условиях не является стабильным состоянием. Стабилизация происходит в результате участия в связи свободной электроной пары атома кислорода (донорно-акцепторная связь). Вследствие этого возникает тройная связь $\text{:C}:::\text{O}::$.

В донорно-акцепторной связи один атом воспринимает от другого электрон, вследствие чего молекула является полярной (семи-, или полуполярная связь). Например, если в CO обобщенные электроны распределены между двумя атомами, то на атом углерода и атом кислорода приходится по пяти электронов, что соответствует ионам C^- и O^+ . Из-за обобщенных электронов здесь и в других подобных случаях ионы не образуются, но все же молекула обладает большим или меньшим электрическим дипольным моментом. Следует, однако, отметить, что полярными могут быть молекулы не только с донорно-акцепторной связью. (Если исходить из формулы $\text{:C}::\ddot{\text{O}}\text{:}$, соответствующей ранним представлениям, то ожидаемый дипольный момент молекулы окиси углерода был бы больше, чем это оказывается в действительности.)

Асимметрию донорно-акцепторной связи обычно обозначают стрелкой, идущей от атома, поставляющего

¹ Известен комплекс $(\text{NO})_2$, однако он состоит только из очень слабо связанных молекул NO , которые удалены друг от друга на значительно большее расстояние, чем расстояние между атомами, находящимися в валентной связи.

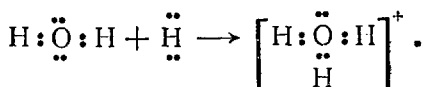
электронную пару (донора) к атому, который получает ее (акцептору). Например, формула CO может быть схематически записана в следующем виде:



Донорно-акцепторная связь возникает тогда, когда донор имеет свободную электронную пару, а у акцептора как раз не хватает двух электронов для того, чтобы образовать октет или другую завершенную оболочку. Такие условия возможны и в молекулах, которые считаются в обычном смысле насыщенными; эти молекулы могут соединяться друг с другом за счет того, что свободная электронная пара донорной молекулы предоставляет оба электрона для образования химической связи. Таким путем образуется часть комплексных соединений, кристаллогидраты, аминокомплексы и т. д.

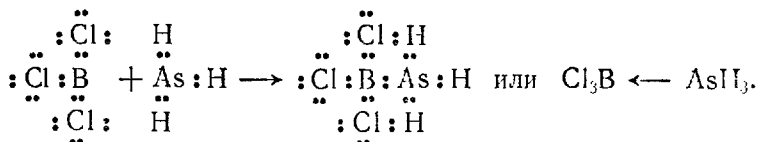
В соответствии с первоначальной теорией комплексных соединений Вернера атомы, кроме обычных, имеют и побочные валентности, которые не проявляются в простых молекулах, но становятся активными, когда возникает возможность присоединить другую подходящую для этого молекулу или атом (координационная связь). Согласно электронной теории, донорно-акцепторная связь является одним из видов координационной связи. Координационные связи и комплексные соединения могут создаваться и другими путями: на основе взаимодействий атом—атом, ион—диполь, ион—ион.

Комплексные соединения. Побочная валентность по Вернеру во многих случаях означает свободную электронную пару донора и соответственно недостающую электронную пару акцептора. Например, донорно-акцепторную связь имеет ион гидроксония

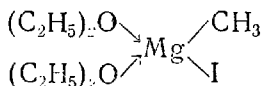


В молекуле BCl_3 только шесть электронов окружают центральный атом бора, а молекула AsH_3 имеет свободную электронную пару, поэтому обе молекулы мо-

гут соединяться друг с другом



Образование многих металлоорганических соединений тоже можно объяснить координационными связями. Например, в *реактиве Гриньяра* иодистый метилмагний образует с эфиром комплексную связь; в молекуле иоди-стого метилмагния только четыре электрона окружают атом магния, то есть она может осуществлять донорно-акцепторную связь с двумя электронными парами. Комплексная связь возникает вследствие того, что каждый атом кислорода двух молекул эфира передает атому магния по одной электронной паре, так что электронная оболочка последнего завершается образованием октета



Вообще говоря, кислород сложных эфиров и кетоноз часто играет роль донора. Эти соединения образуют разнообразные комплексные связи (например, четырех-хлористый углерод соединяется с ацетоном, этилацета-том и эфиром, хлороформ — с метиловым спиртом, эфи-ром, ацетоном и многими другими родственными орга-ническими соединениями).

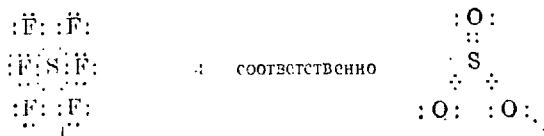
Вода часто соединяется с органическими веществами путем координационных связей. Как показывают иссле-дования кристаллических структур, в кристаллах моле-кулы воды образуют с ионами решетки гидраты стехио-метрического состава и определенной конфигурации. В отдельных случаях молекулы воды могут быть заме-нены другими молекулами (спирта, аммиака и т. д.).

В координационных соединениях элементов с ма-лыми порядковыми номерами возникают электронные октеты (конфигурации s^2p^6), то есть в них четыре элект-ронные пары (четыре валентности) принадлежат цент-ральному атому. Однако для элементов с большими по-рядковыми номерами и особенно для переходных эле-ментов число этих пар часто оказывается более высо-

ким. Число электронных пар, которые могут вступать в связь с центральным атомом, называется *координационным числом* рассматриваемого атома¹.

В соответствии с этим определением координационное число представляет, очевидно, сумму нормальных и побочных валентностей. Координационное число элементов с малым атомным номером равно 4.

Однако уже в третьем периоде периодической системы мы встречаемся с координационным числом, равным 6. Оно возможно потому, что валентные электроны здесь происходят из *M*-оболочки, где, кроме *s*- и *p*-состояний, могут существовать также *d*-состояния (см. табл. 6) и s^2p^6 -октет может быть нарушен. Например, известны соединения серы SF_6 и SO_3 . Их структуру мы можем наглядно представить следующим образом (пространственное расположение атомов в виде октаэдра в SF_6 спроецировано на плоскость чертежа):

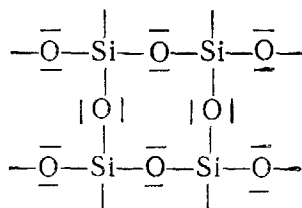


В соединениях элементов с еще более высокими порядковыми номерами, например в соединениях молибдена, встречается также координационное число 8.

Существует общее правило, согласно которому наиболее высокие из возможных координационных чисел элементов проявляются преимущественно во фтористых соединениях или их ионах; это объясняется малыми размерами атомов фтора. Координационное число зависит также от того, насколько близко вокруг центрального атома могут располагаться другие атомы, так как от этого зависит сила связи с центральным атомом. Очевидно, при равном расстоянии от центрального атома большие атомы или ионы имеют меньше места для размещения вокруг центрального атома, чем малые.

¹ Это определение относится только к так называемым истинным комплексам. В общем случае координационное число показывает, сколько ионов или нейтральных молекул находится в различных — атомных, ион-ионных, ион-дипольных и донорно-акцепторных — связях в непосредственной близости от центрального иона (в так называемой координационной сфере).

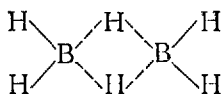
Часто координационную связь осуществляют атомы кислорода, в твердом состоянии наличие такой связи часто приводит к образованию пространственной решетки. Этим, например, объясняется большое различие в свойствах SiO_2 и CO_2 , хотя с учетом положения кремния и углерода в периодической системе можно было бы предположить, что эти оба соединения должны обладать близкими свойствами. В SiO_2 кислород связан с кремнием одной валентностью ($\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:Si:}\ddot{\text{O}}\text{:}$), следовательно, кремний представляет собой акцептор двух электронных пар. Электронные пары поставляются атомами кислорода, выполняющими роль донора, в результате возникает пространственная сетка



Образовавшаяся таким путем решетка ковалентных связей очень прочна и сохраняется до макроскопических размеров, о чем свидетельствует высокая температура плавления SiO_2 . В CO_2 кислород присоединен к углероду одной двойной связью ($\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:C:}\ddot{\text{O}}\text{:}$), поэтому атом углерода окружен 8 электронами и возможность образования донорно-акцепторных связей отсутствует. Поскольку электронная оболочка атома углерода в CO_2 является насыщенной, молекулы CO_2 связаны друг с другом лишь слабыми ван-дер-Ваальсовыми силами и могут легко отходить друг от друга, поэтому в обычных условиях двуокись углерода является газом.

Многоцентровая связь. Значительная часть химических связей осуществляется через электронные пары. Наличие локализованных связей обеспечивается, например, неизменностью длины (0,96 Å) и энергии (110 ккал/моль) связи O—H при замещении в молекуле воды одного атома водорода органической группой атомов (метил, фенил и т. д.). Тем не менее в некоторых молекулах атомы имеют большее число соседей,

чем можно было бы ожидать при связи с другими центрами. В *двухэлектронной связи с двумя центрами* два электрона привязаны к двум ядрам и движутся в их поле, образуя *локализованную связь*. Однако, как показывает эксперимент, существуют также двухэлектронные трех- и многоцентровые связи, в которых орбита электронной пары включает в себя три и больше ядер (*делокализованная связь*). Поэтому иногда бывают стабильными и молекулы с числом электронов, недостаточным для образования двухцентровых связей. Например, диборан B_2H_6 имеет следующую структуру:



Здесь две группы BH_2 лежат в одной плоскости, а два атома H в плоскости, перпендикулярной первой. Все это

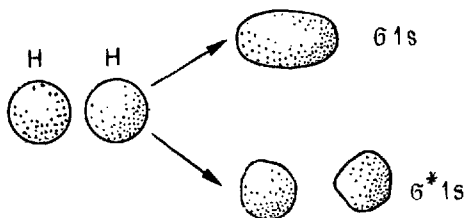


Рис. 72. Молекулярные орбитали притяжения ($\sigma 1s$) и отталкивания ($\sigma^* 1s$), возникающие согласно МО-теории при соединении атомов водорода в молекулу.

соединяется одной-единственной электронной парой, каждый электрон которой принадлежит сразу трем атомам (одному H и двум B). Такая трехцентровая связь возможна благодаря наличию в группе BH_3 атома B с незаполненной оболочкой. Диборан — молекула с *недостатком электронов*: в ней электронов меньше, чем требуется для связей через электронные пары. Таким образом, структура диборана непохожа на структуру этана H_3C-CH_3 и ее нельзя записать формулой H_3B-BH_3 . Так как у атома N в группе NH_3 все оболочки завершены, соединение N_2H_6 в подобной форме не возникает (рис. 72). Однако соединение $Al(CH_3)_3$ димеризуется в

молекулу $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ именно упомянутым выше способом. Неспаренный электрон здесь связывает два атома Al с использованием валентных электронов Al.

Молекулярные орбитали. Во многих молекулах орбиты валентных электронов не привязаны к двум или трем ядрам, а определяются всей молекулой в целом, то есть образуют так называемые *молекулярные орбитали*, которые и осуществляют химическую связь атомов.

Наличие молекулярной орбитали означает, что движение электронов и соответственно вызванное им распределение заряда определяется силовым полем не одного-единственного атомного остова, а суммарным силовым полем всех атомных остовов молекулы или большей ее части. В квантовомеханическом методе молекулярных орбиталей при расчете состояния валентных электронов, а точнее, связанного с ним распределения заряда принимаются во внимание не отдельные связи, как в методе *валентных связей*, а вся молекула в целом.

Если возникают делокализованные молекулярные электроны, уже неправомерно говорить об одинарной ($\text{C}-\text{C}$) или двойной ($\text{C}=\text{C}$) связях, так как в действительности валентные электроны равномерно распределены между всеми углеродными атомами молекулы или большей ее части. Так, согласно классической теории валентности, две группы CH_2 в формуле радикала аллила ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$) должны иметь разные свойства. Опыт же показывает, что они полностью идентичны. Это объясняется тем, что в радикале аллила после образования простых связей 3 оставшихся электрона (так называемых π -электронов; см. разд. VI, 7) движутся в поле всех трех атомных остовов углерода.

Существуют различные теории, описывающие распределение плотности заряда валентных электронов в ковалентной молекуле. В настоящее время наиболее плодотворной из них, особенно для объяснения структуры органических соединений, является *теория молекулярных орбиталей* (МО-теория). Волновая функция одной орбитали, образующейся при ковалентной связи, строится в этой теории на базе волновых функций электронов свободного атома. Таким образом, волновая функция молекулярной орбитали характеризует среднее статистическое распределение заряда валентных электронов, движущихся в поле атомных остовов.

Согласно МО-теории, волновую функцию молекулярной орбитали ψ_M в самом первом приближении можно записать в виде линейной комбинации волновых функций $\psi_1, \psi_2 \dots$ электронов свободного атома. Для двух-атомной молекулы с одной электронной парой это выглядит следующим образом:

$$\psi_M = c_1\psi_1 + c_2\psi_2,$$

где c_1 и c_2 — константы.

В соответствии с МО-теорией (мы рассмотрим ее в самых общих чертах) ковалентные связи возникают при перекрытии атомных орбиталей валентных электронов связанных друг с другом атомов и образовании качественно новых молекулярных орбиталей. Различают орбитали двух видов. Связывающая *молекулярная орбиталь* соответствует силам притяжения и стабилизирует связь. Ее энергия меньше, чем энергия первоначальной атомной орбитали. Разрыхляющая *молекулярная орбиталь* обусловлена силами отталкивания, она раздвигает атомные остовы, связанные ковалентной связью. Энергия этой орбитали больше, чем энергия первоначальной атомной орбитали. Самая простая нейтральная молекула H_2 образуется благодаря ковалентной связи $1s$ -электронов двух атомов H . В соответствии с МО-теорией орбитали обоих видов здесь обладают одинаковой цилиндрической симметрией относительно прямой, проходящей через два атомных ядра, то есть образуют σ -связь. Орбиталь притяжения обозначается символом $\sigma 1s$, орбиталь отталкивания — $\sigma^* 1s$. Средняя плотность заряда между атомами орбитали $\sigma 1s$ велика. За счет этого и достигается соединение атомов в молекулу. На орбитали $\sigma^* 1s$ перпендикулярно оси связи проходит узловая плоскость, на которой плотность заряда принимает нулевое значение. Этим и объясняется возникновение сил отталкивания. Электронная структура молекулы водорода обозначается символом $(\sigma 1s)^2$, где верхний индекс 2 показывает число электронов. Структура иона молекулы H_2^+ — $(\sigma 1s)^1$.

Результаты последних исследований химической структуры соединений показали, что понятие валентности пригодно для объяснения структуры отнюдь не каждой молекулы (см. разд. VI, 12 — структура бутадиена). Обобществленные электроны могут осуществ-

лять ковалентные связи различными путями, и *распределение образующих связи электронов* *намного разнообразней распределения, выраженного обычной валентностью*. Это и привело к разработке МО-теории. И теория молекулярных орбиталей, и теория валентных электронов призваны описать структуру молекулы, поэтому бессмысленно спрашивать, какая из них верна, а какая — нет. Вопрос состоит в том, какой из этих теорий легче оперировать и какая даст лучшее приближение при введении некоторых упрощений.

МО-теория даже в наиболее простой форме, соответствующей первому приближению, удовлетворительно описывает многие явления органической химии. При использовании же ее для объяснения свойств неорганических соединений возникают определенные трудности, обусловленные в основном тремя обстоятельствами:

1. Связи в молекулах неорганических соединений более разнообразны и значительно отличаются по силе и типу.

2. Свойства неорганических молекул намного сильнее связаны с взаимодействием *s*-, *p*- и *d*-электронов, чем органических молекул — с взаимодействием, например, π -электронов (приближенное теоретическое рассмотрение атомов углерода можно ограничить π -электронами).

3. В молекуле, содержащей длинную цепочку атомов, свойства атомов, лежащих внутри цепочки, обычно подобны, но существенно отличаются от свойств атомов, расположенных на краю цепочки. Почти все атомы сравнительно коротких неорганических молекул находятся как бы «с краю» цепочки, то есть имеют разное окружение, поэтому по своим свойствам они весьма отличаются друг от друга. В относительно больших органических молекулах многочисленные атомы находятся, так сказать, в окружении себе подобных, а у молекул соединений, содержащих ароматические кольца (см. разд. VI, 10), часто и вообще нет «края». Иначе говоря, каждый π -электрон пребывает в абсолютно одинаковом окружении, и приближенная МО-теория здесь дает хорошее согласие с опытом. Но для удовлетворительного описания свойств неорганических соединений, напротив, нужна более сложная теория, содержащая как можно меньше упрощений.

5. Валентность, гибридизация электронов, поляризация связи

В ионных соединениях валентность равна числу свободных зарядов ионов (см. разд. VI, 2). Поскольку внешняя электронная оболочка атомного иона представляет собой сферически симметричную, в электрическом отношении законченную оболочку или подоболочку, валентность простых ионов не имеет явно выраженного направления. При образовании молекулы электронные оболочки ближайших ионов в результате взаимного воздействия в той или иной степени деформируются, что в свою очередь приводит к некоторому изменению силы связи. Таким образом, *характер ионной связи зависит от обоих партнеров*. В многоатомных молекулах в незначительной степени деформируются электронные оболочки также и ионов, непосредственно не связанных друг с другом. Поэтому сила ионной связи в определенной мере зависит от *общей структуры молекулы*.

Ковалентная связь осуществляется посредством электронов, принадлежащих одновременно соединяющимся друг с другом атомам. Согласно квантовой теории, валентная связь обусловлена электронной парой, электроны в которой имеют противоположные спины. В ковалентной связи принимают участие внешние электронные оболочки, так что один атом может присоединить столько электронных пар, сколько вакансий (с учетом принципа Паули) имеется в его внешней электронной оболочке.

Если каждое состояние электрона, относящееся к основному состоянию атома и характеризующееся главным, побочным и магнитным квантовыми числами, представить в виде квадрата, то валентности, соответствующие ковалентной связи, можно представить, как показано на рис. 73. В каждом таком квадрате может находиться не более двух электронов с противоположными спинами в соответствии с двумя возможными значениями спинового квантового числа (направления спинов показаны на рисунке стрелками). Согласно разд. II, 5, к *s*-состоянию относится один, к *p*-состоянию — три и к *d*-состоянию — пять квадратов. *Каждый атом имеет как максимум столько валентностей, на скольких электронных уровнях (характеризуемых квантовыми числами n ,*

1, т) могут находиться в основном состоянии электроны его внешней оболочки, именно сколько квадратов на рис. 73 относится к каждой внешней оболочке¹. Так как при образовании соединения возникает состояние с ми-

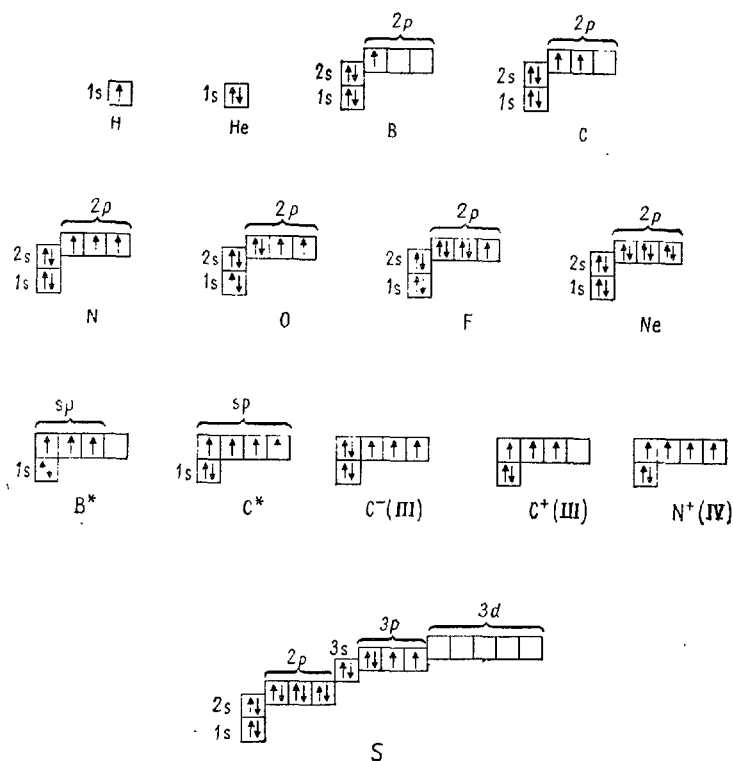


Рис. 73. Схема электронной конфигурации некоторых атомов в основном, гибридизированном (B*, C*) и ионизированном состояниях.

нимальной для данных условий энергией, то в процесс образования сначала вступает s-уровень, а затем p-уровни. Происхождение электронной пары, приводящей к валентной связи, не имеет значения. В большинстве

¹ Состояние, возбужденное относительно главного квантового числа, исключает образование стабильной молекулы; молекулы, возникающие из возбужденных атомов, сразу же распадаются.

случаев оба соединяющихся атома поставляют для образования связи по одному неспаренному электрону и число неспаренных электронов соответствует числу валентностей. В химической связи могут принимать участие и спаренные электроны, возможно также, что оба электрона происходят из одинаковых атомов (донорно-акцепторная связь).

Как мы уже отмечали, во многих случаях электроны, принимающие участие в химических связях, принадлежат не только двум атомным остовам (*двухцентровая связь*), а движутся по орбитам, включающим в себя много атомных остовов (*многоцентровая связь*), и образуют электронное облако вокруг всей молекулы или значительной ее части (разд. VI, 4; VI, 8—11). Бывает и так, что связь между двумя атомными остовами реализуют один или три электрона (*одноэлектронная и трехэлектронная связи*, разд. VI, 3).

При изучении характера химической связи нужно принимать во внимание *изменение состояния внешних электронных оболочек в процессе образования молекул*. Это изменение вызывается главным образом непосредственно участвующими в связи партнерами, но некоторый вклад в него дают и остальные атомы молекулы. Молекула — это *единое целое*, отдельные части которого в большей или меньшей степени влияют друг на друга; несомненно, наиболее велико взаимодействие между непосредственно связанными атомами. Без учета общего взаимодействия наша теория не может достаточно верно отразить характера одной-единственной связи, она дает нам только более или менее грубое представление о действительности. При образовании химической связи энергетические уровни в атоме всегда изменяют свое положение. Зачастую это изменение настолько велико, что некоторые электроны переходят на другие уровни.

Водород одновалентен, поскольку его атом в основном состоянии может находиться только на *s*-уровне (см. рис. 73). Валентность *He* равна нулю, так как его *s*-оболочка завершена и к ней нельзя добавить ни одного электрона (см., однако, разд. VI, 3). Первый элемент второго периода образует ионные соединения, остальные склонны к ковалентным связям.

Гибридизация. Ковалентную связь, как правило, осуществляет непарный электрон. Поэтому ковалентность

элементов равна числу непарных электронов основного состояния атома. Так, например, бериллий с электронной конфигурацией в основном состоянии $1s^2 2s^2$ не может иметь ковалентной валентности, бор с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p$ одновалентен. В действительности бериллий, напротив, имеет соединения BeH_2 , BeCl_2 с ковалентным типом связей, где его валентность равна двум, бор — соединения BH_3 , BCl_3 с валентностью три. Квантовая механика объясняет это образованием двух общих, так называемых *гибридных орбит*, повернутых

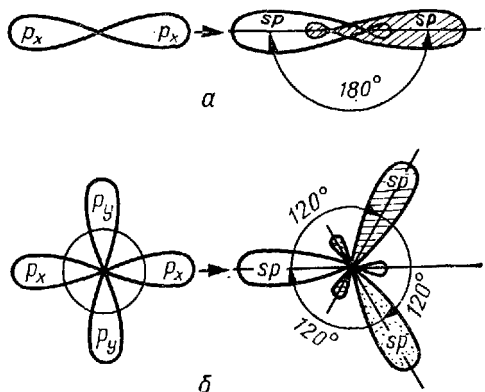


Рис. 74. Схема распределения заряда в двух гибридных sp -орбитах, возникших из одной s - и одной p -орбиты (а); трех гибридных sp -орбитах, возникших из одной s - и двух p -орбит (б).

друг относительно друга на 180° , из существующих в атоме s - и p -уровней с различным распределением заряда (рис. 74). Образование таких орбит происходит за счет энергии химической реакции. Благодаря асимметрии (плотность распределения заряда у гибридных орбит в одних направлениях много больше, чем в противоположных) такие орбиты сильнее перекрывают друг друга в ковалентной связи и создают более надежное соединение, чем отдельные s - и p -орбиты. Таким же путем возникает гибридизация и при образовании соединений бора (рис. 74, б): благодаря асимметричному трехлепестковому распределению заряда перекрытие гибридизированных и повернутых друг относительно друга на 120° sp -орбит (например, с тремя атомами Cl) может быть намного больше, чем в случае отдельных s - и p -

орбит¹. Существование гибридизации подтверждается и тем, что две связи BeH_2 и три связи BH_3 одинаково сильны (то есть энергии связи у них равны). Если бы связи осуществлялись раздельно через s - и p -орбиты, то энергии связи этих соединений должны были бы отличаться.

Четыре валентности углерода в преобладающем большинстве соединений (хотя электронная конфигурация его атома в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^2$) — также следствие гибридизации. В качестве примера рассмотрим гибридизацию атома углерода. На первом этапе $2s^2$ -электроны занимают $2p$ -орбиту (см. рис. 73), приходя в состояние с непарными спинами и неодинаковой энергией. Для перехода электронов с уровня $2s$ на уровень $2p$ в атоме С требуется энергия возбуждения 161 ккал/моль, она создается за счет энергии, выделяющейся при образовании химических связей. Например, энергия связи C—H составляет 99 ккал/моль. В случае перехода $2s \rightarrow 2p$ к образованию химических связей оказываются пригодными два электрона, а при соединении углерода с двумя атомами Н высвобождается 198 ккал/моль. Это больше, чем энергия возбуждения, следовательно, соединение атомов С с атомами Н вызывает гибридизацию. Подобное положение возникает и в других случаях: химическая связь поставляет энергию, необходимую для активации парных электронов. Если энергия связи меньше энергии возбуждения, в качестве валентных выступают только непарные электроны. Действительно, известны и двухвалентные формы В и С, но их соединения нестабильны, поскольку при встрече с соответствующими партнерами они относительно легко реализуют возможность добавочных связей.

Согласно вышесказанному, четырехвалентный углерод связывается в молекуле с помощью одного s - и трех p -электронов. Из этого должно было бы следовать, что среди четырех валентностей С одна сильнее трех остальных. В действительности, если углерод связан с однородными атомами, которые находятся в одинаковых условиях, все его четыре валентности полностью тождественны. С точки зрения квантовой меха-

¹ Заметим, что В может быть четырехвалентным, но четвертая связь является донорно-акцепторной.

ники это объясняется тем, что энергия молекулы, содержащей единственный связанный атом углерода, только в том случае принимает минимальное значение (и соответственно молекула будет наиболее стабильна), если вместо отдельных s - и p -уровней образуются четыре общих уровня, расположенных между s - и p -уровнями. Следовательно, гибридизация сопровождается уравниванием энергий связи. Связанный в молекуле вследствие гибридизации атом С обладает, таким образом, четырьмя валентными sp -электронами (см. рис. 73). Такая же гибридизация происходит и при образовании химических связей в других атомах.

Число ковалентных связей изменяется, если атом ионизируется, получая или отдавая электроны. Например, атом С, получая электрон, может образовать ион C^- . При этом высвобождается энергия 23 ккал/моль. Трехковалентный ион C^- (см. рис. 73) образуется в том случае, если атом углерода встречается с атомом, легко отдающим электроны. Если же, напротив, сродство к электрону у партнера очень велико, он может отобрать у атома С $2p$ -электроны (для этого необходима энергия 260 ккал/моль), и тогда образуется ион C^+ . Подобным образом может возникнуть двухковалентный N^- , четырехковалентный N^+ (примером ковалентного соединения последнего служит NH_4^+), одновалентный O^- , трехвалентный O^+ и т. д.

Обычно гибридизация имеет место в том случае, если энергии осуществляющих связь электронов в атоме не слишком отличаются друг от друга. Гибридизацией, в частности, обусловлен ковалентный характер связи в галогенидах Zn и Cd .

Гибридизация может происходить не только посредством уравнивания энергии электронов, принимающих участие в химической связи, но и тогда, когда электронные пары, не создавая собственной связи, тем не менее способствуют возникновению химической связи других электронов. Например, в молекуле HCl химическую связь создают s -электрон атома H и один p -электрон атома Cl ($s-p$ -связь). Однако, согласно эксперименту, в этой связи частично участвуют и незатронутые пары $3p$ -электронов, то есть возникает частичная гибридизация. Итак, мы говорим о гибридизации всякий раз, когда изменяется распределение заряда (или фор-

ма соответствующих электронных орбит; см. разд. VI, 9) участвующих в связи электронов.

Поляризация связи. Исследования химических связей с точки зрения квантовой механики показывают, что ионные и ковалентные связи существенно не отличаются друг от друга. В обоих случаях имеет место перестройка внешних электронов атомов, вступающих в связь, причем орбиты одних (валентных) электронов изменяются сильно, других — слабо. Если осуществляющие связь электроны после перестройки орбит в равной мере принадлежат обоим атомам, возникает *идеальная ковалентная связь*. Напротив, если валентный электрон одного атома полностью переходит к другому атому с образованием положительных и отрицательных ионов, связанных только за счет притяжения, то мы имеем дело с *идеальной ионной связью*. Строго говоря, существование идеальной ковалентной связи невозможно. В молекулах, состоящих из двух одинаковых атомов, например H_2 , в среднем по времени еще существует полностью равномерное распределение электронов (если рассматривать молекулу в течение коротких промежутков времени, плотность заряда будет больше то у одного, то у другого атома). В молекулах же, состоящих из различных атомов, плотность заряда валентных электронов всегда неодинакова. Поэтому при таких связях центры тяжести положительного и отрицательного электричества не попадают в одну точку, а образуют диполь. Таким образом, в действительности всегда существует поляризация ковалентных связей, соединяющих различные атомы. О *степени поляризации связи* можно судить по величине *электроотрицательности элементов* (см. разд. VI, 6).

Идеальной ионной связи также не существует. Вследствие взаимосвязи ионов электронные облака каждого из них в той или иной степени деформированы. Другими словами, на электроны, участвующие в связи, действуют оба атомных остова, а это уже есть признак ковалентной связи. Следовательно, ионные связи всегда обладают и ковалентным характером, который выражен тем ярче, чем больше деформация электронных оболочек. Это можно проследить, например, по изменению молярной рефракции. При сильной деформации оболочек в ионной связи мы с одинаковым правом можем на-

зывать ее и ковалентной связью с высокой степенью поляризации. Такое разнообразие ионных и ковалентных связей невозможно передать с помощью обычных способов описания молекулярной структуры, где для изображения связи мы располагаем лишь черточками и знаками $+$ и $-$. Приходится помнить, что эти символы в каждом случае обозначают нечто иное в количественном смысле.

Целочисленность валентности. Квантовая теория объясняет два основных свойства валентности: *насыщаемость и целочисленность*. Насыщаемость объясняется тем, что с одним атомом может быть связано только такое количество электронных пар, каково число уровней (n, l, m) внешней оболочки атома в основном состоянии. Из дискретности же квантовых состояний следует целочисленность валентности.

Однако, как следует заметить, атомы и молекулы соединяются не только с помощью валентных связей (то есть не только с помощью электронов, переходящих от одного атома к другому или на орбиту, охватывающую часть молекулы). Действие атомов друг на друга и на ионы полярных молекул и обусловленное взаимной деформацией притяжение неполярных молекул — все это может привести к связи двух насыщенных в обычном понимании этого слова комплексов. Силы такой природы вызывают отклонения в поведении реальных газов по сравнению с идеальным. Это отклонение приближенно описывается фундаментальным уравнением Ван-дер-Ваальса. Силами Ван-дер-Ваальса обусловлены связи, намного более слабые, чем химические (максимальная энергия, освобождающаяся при их образовании, равна всего лишь нескольким ккал/моль, тогда как энергия химических связей составляет 20—200 ккал/моль); количество этих связей не зависит от величины валентности. Во многих случаях силы Ван-дер-Ваальса приводят к образованию молекулярных соединений в жидкостях и кристаллах, где осуществляется только донорно-акцепторная связь.

6. Электроотрицательность

В большинстве молекул или химических связей валентные электроны не распределены равномерно между атомными остовами, а в среднем находятся больше вре-

мени вблизи одного атомного остова, чем вблизи другого. Иными словами, эти электроны сдвинуты в направлении одного из атомов. В результате возникает электрический дипольный момент, то есть связь становится полярной. Полярность связи формально можно рассматривать как *наличие ионных свойств в ковалентной связи*. Для обозначения этой полярности введено понятие электроотрицательности.

Электроотрицательность показывает, с какой силой отдельные атомы в молекулах притягивают к себе электроны. Несмотря на то что электроотрицательность как характеристика химической связи (особенно ее полярности) является одним из важнейших понятий, точного определения этого понятия не существует. Она не идентична ни энергии ионизации, ни сродству к электрону, ни электродному потенциалу. Обычно электроотрицательность рассматривают как характеристику типа потенциала, но ее связывают также и с энергией.

Таблица 18 Электроотрицательность некоторых элементов по Полингу

Элемент	Электроотрицательность	Элемент	Электроотрицательность	Элемент	Электроотрицательность
H	(2,1)	B	2,0	O	3,5
Li	1,0	Al	1,5	S	2,5
Na	0,9	C	2,5	Se	2,4
K	0,8	Si	1,8	Te	2,1
Be	1,5	Sn	1,7	F	4,0
Mg	1,2	N	3,0	Cl	3,0
Ca	1,0	P	2,1	Br	2,8
Ba	0,9	As	2,0	I	2,5

В табл. 18 сопоставлены значения электроотрицательности, вычисленные Полингом на основе исследований теплоты, или энергии диссоциации различных связей. Выбор единицы и нуля для этих величин произволен (электроотрицательность водорода принята равной 2,1); однако разность электроотрицательностей двух атомов является действительной мерой полярности ковалентной связи, существующей между двумя атомами. Разность электроотрицательностей приблизительно показывает электрический дипольный момент молекулы, составленной из двух соответствующих атомов (например, разность электроотрицательностей водорода и хло-

ра равна 0,9, а дипольный момент молекулы HCl составляет 1,03).

По электроотрицательности элементов можно судить о степени полярности ковалентных связей. Так, например, у хлора электроотрицательность больше, чем у иода, поэтому в молекуле ICl электроны в среднем несколько сдвинуты в сторону хлора, хотя в ней ионы I^+ и Cl^- не существуют раздельно. Полярность, обусловленная неравномерным в среднем распределением электронов, обозначается так: $I^{\oplus}Cl^{\ominus}$. В подобных записях значки $\oplus$ и $\ominus$ указывают на то, что передача электронов одного атома другому (то есть ионизация) здесь не происходила, а только возник некоторый сдвиг в среднем положении электронов. Поскольку отдельные молекулы отличаются по величине этого сдвига, индексы $\oplus$ и $\ominus$ не соответствуют зарядам определенной величины (в противоположность значкам $-$ и $+$, обозначающим элементарный квант электрического заряда). Формула соляной кислоты в этой записи выглядит как $H^{\oplus}Cl^{\ominus}$ в отличие от формулы хлористого натрия Na^+Cl^- , состоящего из ионов.

По разности электроотрицательностей можно примерно установить, в какой мере выражен ионный характер в данной ковалентной связи. Вычисления, основанные на результатах изучения электрических свойств химических связей (в частности, по интенсивности линий инфракрасного спектра), показывают, например, что степень ионного характера связи $C-H$ составляет 4%, $C-Cl$ — 11%, $C-Br$ — 3%, $N-H$ — 19%, $O-H$ — 39%, $F-H$ — 60%. Связь в молекуле HCl приблизительно на 20% носит ионный характер.

Следует, однако обратить внимание на формальный характер разделения связи на ионную и ковалентную. Цель такого разделения заключается лишь в том, чтобы описать в общих чертах полярность связи. В действительности *связь достигается путем определенного и единого взаимодействия между атомным остовом и валентными электронами.*

7. Направления валентностей, σ - и π -связи

Химическая связь возникает в результате того, что при определенных условиях орбиты валентных электронов в значительной степени взаимно перекрываются

(разд. VI, 3). Если связь осуществляется s -электронами, то какое-либо выделенное направление в ней отсутствует, так как в среднем s -электроны приводят к сферически симметричному распределению заряда. В молекуле H_2 связь обусловлена двумя s -электронами (так называемая $s-s$ -связь, рис. 75, б), и распределение

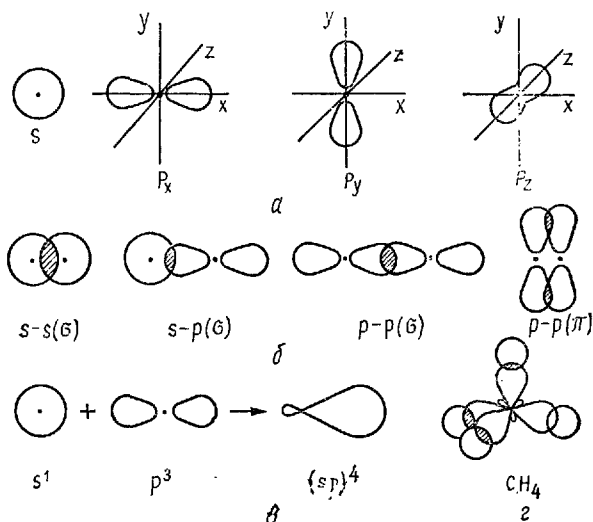


Рис. 75. Схематическое представление электронных орбит в различных ковалентных соединениях: s — орбита и взаимно перпендикулярные p_x -, p_y -, p_z -орбиты для свободного атома (а); перекрытие в $s-s$ -, $s-p$ (σ -) и $p-p$ (π -) связях (б); $s-p$ -гибридизация (в); $s-sp$ -связи в метане (г).

вдоль нее отрицательного заряда, вызванное валентными электронами, имеет приблизительно цилиндрическую форму (а точнее, форму эллипсоида вращения). Вокруг связи два атома свободно вращаются друг относительно друга. Связи с цилиндрически симметричным распределением заряда в общем случае называют σ -связями, а связи, не обладающие цилиндрической симметрией, — π -связями.

Распределение заряда p -, d -, ... электронов не является сферически симметричным, а приближается по своей форме к телу, образованному вращением цифры 8 вокруг продольной осн. Чтобы данному главному

квантовому числу могли соответствовать одновременно три p -орбиты, их оси должны быть взаимно перпендикулярны друг другу (как оси прямоугольной системы координат). Валентные p -электроны одного атома могут вступать в связь с s -, p -, d -, ... валентными электронами другого атома. Распределение заряда в s — p -связях близко к цилиндрическому (рис. 75, б), подобно распределению заряда в σ -связях. Напротив, p — p -связи только тогда цилиндрически симметричны, когда главная ось распределения заряда двух p -электронов совпадает с прямой, соединяющей два атомных ядра, но если она направлена перпендикулярно прямой, связывающей два атомных ядра, то распределение заряда не является цилиндрически симметричным. Таким образом, p — p -связь в зависимости от условий может быть либо σ -, либо π -связью. В последнем случае атомы не могут свободно вращаться вокруг связи как оси, так как их вращение должно было бы сопровождаться уменьшением перекрытия двух электронных орбит, что требует энергетических затрат. Следовательно, в данном случае вращению вокруг связи препятствует энергетический барьер. Полное вращение возможно только при высоких энергетических затратах, иначе возникают только вращательные колебания вокруг связи.

Например, в молекуле N_2 связь образована тремя p -электронами соответственно значению валентности 3. Квантовомеханические расчеты показывают, что при одном и том же межатомном расстоянии перекрытие в σ -связи, как правило, больше, чем в π -связи; значит, и в многократной связи доминирует σ -связь. В молекуле N_2 p -электроны образуют одну σ -связь и две более слабые π -связи. Таким образом, три члена тройной связи неравнозначны.

Вследствие отсутствия сферической симметрии в распределении заряда p -электронов образованные ими химические связи имеют некоторые *выделенные направления*. Например, в молекуле H_2O s — p -связь обоих водородных атомов осуществляется посредством двух p -электронов атома кислорода (рис. 76). Поскольку оси орбит p -электронов перпендикулярны друг к другу, можно было бы ожидать, что в молекуле H_2O угол между двумя валентными связями составляет 90° . Однако в результате исследования полосатого спектра воды

было установлено, что в действительности он равен 105° . Это отклонение является следствием незначительной гибридизации, а также отталкивания атомов водорода. Как показывает опыт, валентный угол между двумя p — p -связями обычно превышает 90° . Величина отклонения зависит от размеров связанных атомов и от их взаимного воздействия друг на друга (см. табл. 14). Подобным же образом ведут себя атомы, обладающие в свободном состоянии тремя валентными p -электронами с взаимно перпендикулярными осями орбит. Например,

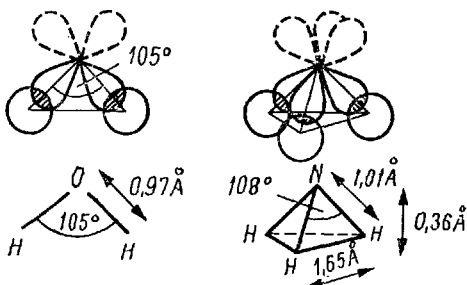


Рис. 76. Схемы строения молекул H_2O и NH_3 .

три валентности атома азота в свободном состоянии взаимно перпендикулярны, но в молекуле NH_3 (рис. 76),

имеющей пирамидальную форму, угол N  составляет

108° вследствие взаимодействия двух атомов водорода и частичной гибридизации.

Перекрывание орбит четырех равноценных вследствие гибридизации валентных электронов атома углерода в насыщенных органических соединениях с электронной орбитой одновалентного атома водорода максимально тогда, когда направления валентностей имеют симметрию тетраэдра (см. рис. 75, *г*), то есть когда они образуют между собой угол $109^\circ 28'$. При такой конфигурации энергия углеродсодержащей молекулы минимальна, поэтому алифатические соединения с тетраэдрически симметричными атомами углерода являются наиболее стабильными углеродными соединениями. Этот вывод, полученный на основе квантовой механики, полностью согласуется с данными органической химии.

Если с атомом углерода в молекуле связаны различные атомы, то тетраэдр оказывается несколько деформированным, соответственно пространственному воздействию этих атомов; например, в CHCl_3 угол $\text{C}-\text{Cl}$ составляет 112° .

Связь $\text{C}-\text{C}$ осуществляется двумя электронами *sp*-гибридизации; образовавшийся вследствие перекрытия

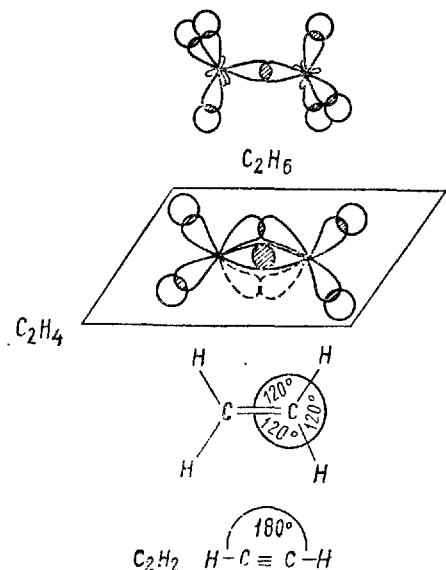


Рис. 77. Схемы структур молекул C_2H_6 , C_2H_4 и C_2H_2 .

максимум плотности заряда находится здесь на прямой, связывающей оба атомных ядра, поэтому в данном случае можно говорить об одной σ -связи (межатомное расстояние $1,54 \text{ \AA}$). Соответственно этому атомы углерода обладают, как правило, тетраэдрической симметрией (на рис. 77, например, показана молекула этана), а вокруг $\text{C}-\text{C}$ -связи возможно свободное вращение. Из-за тетраэдрической симметрии насыщенные соединения углерода образуют не прямые, а зигзагообразные цепи, соответствующие углам тетраэдра.

По-другому обстоит дело в случае ненасыщенных углеродных соединений. В этилене $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ два атома углерода связаны друг с другом (межатомное расстояние 1,33 Å), с одной стороны, посредством $p-p$ -связи σ -типа (рис. 77), а с другой — с помощью $p-p$ -связи π -типа, ось которой перпендикулярна оси σ -связи. Вследствие этого двойная связь не является цилиндрически симметричной, то есть в целом она имеет характер π -связи, так что одна часть молекулы мешает вращению другой части. Квантовомеханические расчеты показывают, что атомы молекулы этилена находятся в одной плоскости, в которой три связи каждого атома углерода распределены приблизительно равномерно (под углом примерно 120° друг к другу). Для расщепления двойной связи необходима энергия около 140 ккал/моль. Так как перекрытие орбит при σ -связи больше, чем при π -связи, то сила этих двух связей неодинакова. Для разрыва σ -связи требуется приблизительно 80 ккал/моль энергии, а для разрыва π -связи только 60 ккал/моль. Таким образом, двойная связь сильнее простой отнюдь не в два раза. Поэтому ненасыщенные углеродные соединения легче насытить путем расщепления двойной связи, чем расщепить углеродный октет насыщенных связей.

Молекула ацетилена $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ содержит одну σ -связь и две перпендикулярные к ней, а также друг к другу π -связи. Четыре атома молекулы расположены на одной прямой (расстояние $\text{C}-\text{C}$ составляет 1,20 Å). Энергия $\text{C}-\text{C}$ -связи состоит из трех неравных частей, в сумме составляющих около 190 ккал/моль.

Таким образом, выводы квантовой механики в отношении стереохимии $\text{C}-\text{C}$ -связи, подтвержденные результатами физических структурных исследований, согласуются с тетраэдрической моделью атома углерода, принятой в органической химии (форма длинных цепей, составленных из атомов углерода, показана, например, на рис. 117). Однако форма двойной и тройной связей атомов углерода несколько отклоняется от модели, принятой ранее в органической химии, где такие связи представлялись посредством тетраэдров с общими ребрами и гранями соответственно. Более новые и точные исследования в органической химии подтвердили представление о плоской конфигурации атомов углерода

в соединениях с двойными связями, а также линейной конфигурации — в тройных связях.

Таким образом, типы химической связи атомов углерода можно разделить на три основные группы:

1) четыре σ -связи с пространственной тетраэдрической симметрией;

2) три σ -связи в одной плоскости с углами между валентностями в 120° и одна π -связь, перпендикулярная к этой плоскости;

3) две σ -связи, расположенные вдоль одной прямой, и две π -связи, перпендикулярные между собой и этой прямой.

Эти типы связей постоянны только в общих чертах; силы связей, а также валентные углы между связями в той или иной степени зависят от вида связанных атомов и других атомов в молекуле.

В третьем периоде периодической системы в основном состоянии могут находиться также и d -электроны. Взаимное расположение орбит этих электронов отличается от взаимного расположения орбит p -электронов. Вследствие этого d -электроны образуют другие валентные углы и другое пространственное расположение (кубическая и октаэдрическая симметрия).

8. Основы стереохимии

Пространственная структура (стереохимические свойства молекул) определяется в основном силой связи, ее длиной (расстоянием между ядрами атомов, связанных химической связью), углами валентности, а также взаимодействием с атомами, не находящимися в непосредственной химической связи с рассматриваемыми. Все эти факторы зависят от вида и положения атомов в молекуле, а также характера связи. С помощью современных физических методов для многих молекул были определены силы связей, длины связей и валентные углы (см. табл. 14). Исследованы пространственные структуры многих более или менее сложных молекул и макромолекул, выявлены некоторые общие закономерности образования пространственных структур. Таким образом, методы экспериментальной физики и теоретической квантовой механики оказывают неоценимую по-

мощь стереохимии — одной из важнейших областей современной органической химии.

В предыдущем разделе мы говорили о взаимосвязи валентных углов и пространственной структуры. Было отмечено, что в насыщенных органических соединениях направления валентностей атомов углерода обладают тетраэдрической симметрией. По данным рентгено- и электронографии расстояние С—С составляет 1,54 Å. Атомы углерода в алмазе расположены в том же порядке и находятся на таком же расстоянии друг от друга. По величине теплоты сгорания установлено, что энергия С-связи в алмазе точно такая же, как в алифатических соединениях. Алмаз, так сказать, является прототипом насыщенных соединений углерода.

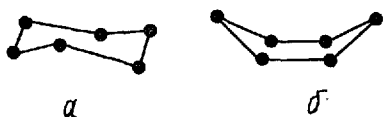


Рис. 78. Формы «кресла» (а) и «ванны» (б) для молекулы циклогексана.

Тетраэдрическая симметрия атомов углерода сохраняется и в насыщенных циклических соединениях. С учетом валентных углов тетраэдра в них возможны разнообразные пространственные конфигурации. На рис. 78 показаны две возможные конфигурации циклогексана — формы «кресла» и «ванны». Согласно опыту, в действительности осуществляется первая конфигурация.

Плоская конструкция соединений углерода с двойными связями несколько нарушается, если в молекуле находятся атомы относительно большого объема, которые, отталкиваясь друг от друга, вследствие стерических факторов влияют на направление валентностей. Поэтому, например, в молекулах $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}$, H_3CCOCl и COCl_2 не только атомы водорода, но и другие атомы не лежат в одной плоскости.

Структура молекулы бензола, согласно результатам рентгеноструктурного анализа, — и это согласуется с данными органической химии — представляет собой правильный плоский шестиугольник, в углах которого на расстоянии 1,39 Å друг от друга расположены атомы углерода (рис. 79). Структура бензола и его производ-

ных подобна кристаллической структуре графита. Как оказалось, в бензоле нет двойных связей. Таким образом, прежние представления были опровергнуты. Шесть π -электронов, оставшихся после формирования простых связей, путем шестичетрового связывания образуют

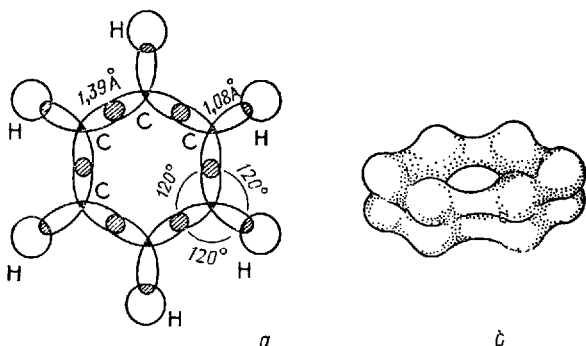


Рис. 79. Структура молекулы бензола (а).

Три пары π -электронов равномерно распределяются по молекуле, создавая кольца заряда над и под плоскостью, в которой лежат атомы С (б).

здесь единую электронную оболочку вокруг молекулы. Этим объясняются специфические свойства бензола, в корне отличающиеся от свойств соединений с двойными связями.

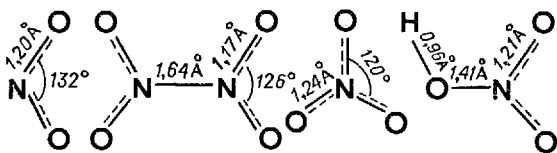


Рис. 80. Структура соединений NO_2 , N_2O_4 , HNO_3 и иона NO_3^- .

Из неорганических соединений плоскую структуру имеют, например, N_2O , N_2O_4 , NO_3^- и HNO_3 (на рис. 80 штриховыми линиями показаны электроны связи, соединяющие между собой больше двух атомных остовов).

В стереохимии органических соединений из ориентации сил валентности и свойств π -электронов вытекают следующие важные общие закономерности:

1. В насыщенных соединениях (с простыми связями) валентности, исходящие из одного атома углерода, со-

ставляют друг с другом углы тетраэдра, то есть четыре валентности попарно перпендикулярны друг другу.

2. Двойная связь (например, $C=C$, $C=O$, $C=S$, $C=N$, $N=N$) и соседняя с ней простая связь лежат в одной общей плоскости и составляют друг с другом угол 120° .

3. Сопряженные связи расположены в одной плоскости.

4. Ароматические соединения, то есть бензол и его производные, соединения с конденсированными бензольными кольцами, гетероциклические соединения типа пиррола и пиридина и т. д. имеют плоскую структуру.

5. Плоскости двух соседних двойных связей перпендикулярны друг другу, а атомы, соединенные двойными связями, расположены вдоль одной прямой. Например, в молекуле аллена $H_2C=C=CH_2$ атомы углерода расположены на одной прямой, но атомы водорода лежат во взаимно перпендикулярных плоскостях. На одной прямой находятся также атомы молекул $N=N=O$, $O=C=O$, $O=C=C=C=O$ и т. д.

6. Простые связи, соседние с тройными, лежат с ними на одной прямой, то есть они образуют друг с другом угол 180° .

Эти правила отражают лишь общие закономерности, и в зависимости от конкретных условий они могут изменяться. Иногда совокупность связей в молекуле не позволяет реализовать валентные углы, отвечающие простой теории (например, в циклопропане и циклопентане). В таких случаях валентные углы изменяются, при этом в молекуле возникает напряжение, что, в частности, сказывается на величине теплоты сгорания (табл. 19).

Таблица 19 Влияние изменения угла валентности на теплоту сгорания

	Циклопропан	Циклобутан	Циклопентан	Циклогексан
Отклонение угла валентности от угла тетраэдра	$24^\circ 44'$	$9^\circ 44'$	$0^\circ 44'$	$0^\circ 00'$
Теплота сгорания, ккал на CH_2 -группу	168,5	165,5	159,0	157,0

Причиной деформации молекул могут также служить пространственные ограничения, накладываемые на положение атомов и обусловленные взаимодействием непосредственно не связанных между собой атомов. Вследствие этого в молекулах тетраэдрической и октаэдрической симметрии значения валентностей часто оказываются существенно больше, чем это следует из простой теории.

9. Энергия связи

Важнейшей характеристикой химической связи является *энергия связи*, то есть количество энергии, требуемое в среднем для разрыва химической связи. Точно такое же количество энергии освобождается, когда удаленные друг от друга атомы соединяются, образуя связь данного типа. Энергия связи, отнесенная к 1 молю, показывает среднее значение энергии, требующейся для разрыва химической связи данного типа. Например, энергия связи C—H составляет одну четвертую от количества энергии, необходимой для разложения 1 моля CH_4 на атомы C и H. Она не соответствует точно энергии, затрачиваемой на отделение *одного* атома водорода от молекулы CH_4 и отнесенной к одному молю (эта величина называется *силой связи*), потому что для первого атома водорода нужно больше энергии, чем для остальных. Сила связи зависит также от места атома в молекуле. *Энергия связи соответствует среднему значению силы связи идентичного типа.*

Энергия связи вычисляется по данным калориметрических измерений теплоты диссоциации, теплоты сгорания и теплоты сублимации на основании термохимического закона Гесса¹. Величина энергии связи определяется, в первую очередь, видом атомов, связанных друг с другом химической связью, но на ее величину влияют и другие атомы, находящиеся в молекуле. Во многих случаях это влияние незначительно, и поэтому энергия связи всей молекулы почти аддитивна по отношению

¹ Этот закон, установленный в 1840 г. русским химиком Г. М. Гессом, гласит, что общий тепловой эффект химического процесса зависит только от исходных реагирующих веществ и конечных продуктов. — *Прим. ред.*

к энергиям, соответствующим отдельным связям. Следует все же отметить, что энергии связи для первых и более высоких членов гомологических рядов заметно отличаются друг от друга. По величине энергии связи (табл. 20) можно вычислить теплоту образования соединения из соответствующих атомов. Последнюю с учетом теплоты диссоциации элементов можно пересчитать на теплоту образования соединения из молекул этих элементов. Полученное таким способом значение энергии, как правило, совпадает с точностью до 1—2 ккал/моль с экспериментально определенной величиной; это свидетельствует об аддитивности энергии связи.

Таблица 20 Энергии связи

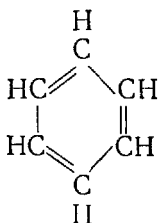
Связь	ккал/моль	Связь	ккал/моль
H—H	104,2	C—O (в спиртах)	85
O—O	35	C=O (в кетонах)	179
		C=O (в альдегидах)	176
C—C (в алифатических соединениях)	83	C—Cl	80
C=C (в олефинах)	145	C—Br	68
C≡C	193	C—I	52
C—H	99	N—N	40—45
C—N	68	N—O	61
C=N	145	N=O	148
C≡N	213	N—Cl	38
C—S	67	Cl—Cl	58
C=S	117	I—I	36
O—H (в спиртах)	110		

Величина энергии связи и тесно связанная с ней теплота сгорания изменяются при изменении валентного угла и возникновении соответствующего напряжения. В молекулах циклопарафинов с небольшим числом атомов углерода в результате замыкания кольца нарушается тетраэдрическая симметрия. Поэтому кольцеобразные соединения менее стабильны (их энергия связи меньше, а теплота сгорания выше), чем соединения с ненарушенной тетраэдрической симметрией.

Значения энергии связи в различных молекулах равны между собой только тогда, когда одинаков характер связи и идентично ее окружение. По отклонению от

стабильности и соответственно от аддитивности связи можно судить об изменении ее характера. Проиллюстрируем это на примере бензола.

Если, согласно формуле Кекуле, принять, что в молекуле бензола чередуются простые и двойные связи

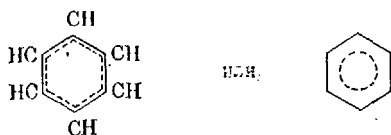


то энергия, соответствующая сумме шести $C-H$, трех $C-C$ - и трех $C=C$ -связей, должна составить 1278 ккал/моль. Между тем экспериментально полученное значение теплоты образования бензола равно 1313 ккал/моль. Следовательно, когда бензол образуется из своих атомов, освобождается на 35 ккал/моль больше энергии, чем можно было ожидать исходя из энергий связи в алифатических соединениях и предполагая их аддитивность. Таким образом, в действительности бензол более стабилен, чем соединение, соответствующее структуре Кекуле. По-видимому, в бензоле существуют связи, отличные от простых и двойных связей, то есть распределение электронов в молекуле бензола не отвечает простым σ - и π -связям. Это подтверждается данными рентгеноструктурных исследований, показавшими, что в бензоле все соседние атомы углерода находятся на расстоянии 1,39 Å друг от друга.

В молекуле бензола не обнаружены ни расстояние 1,54 Å, соответствующее связи $C-C$, ни расстояние 1,33 Å, характерное для связи $C=C$. В бензоле отсутствуют простые и двойные связи между атомами углерода, а существует особый, «ароматический» вид связи.

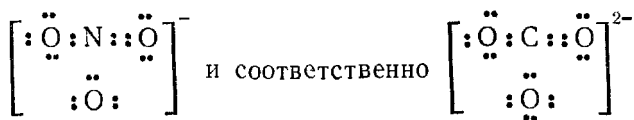
С помощью квантовой теории была дана следующая интерпретация структуры бензола. Оставшиеся после построения шести $C-H$ - σ - и шести $C-C$ - σ -связей шесть неспаренных электронов образуют не три π -связи, соответствующие алифатическим соединениям (то есть не локализируются на двух соседних атомах углерода), а делокализованы и в среднем равномерно распределяются

среди шести атомов углерода. При этом все связи С—С (см. рис. 79) равноценны (но отличаются от связей С—С и С=С). Молекула бензола окружена собственной электронной оболочкой, в которой по кольцу могут свободно двигаться π -электроны. Распределение заряда в молекуле бензола иное, чем у молекул алифатических соединений. Вместо формулы Кекуле для изображения молекул бензола используют следующие схемы:



В них пунктиром или окружностью обозначают нелокализованные π -электроны. Разрыхление π -электронов и соответственно отсутствие их привязки к определенным положениям обнаруживается также в графите (близком по своей структуре к бензолу). Следствием этого является большая подвижность нелокализованных электронов, чем и объясняется хорошая электропроводность графита.

Изменение первоначальных орбит валентных электронов во время образования бензола представляет собой один из видов гибридизации (см. разд. VI, 5). С подобными явлениями мы встречаемся и в неорганической химии. Распределение электронов в молекулах многих веществ отличается от распределений, свойственных локализованным простым и двойным связям. Очень часто в молекулах, имеющих большее число валентных электронных пар, чем пар химически связанных атомов, наиболее стабильное состояние реализуется в том случае, когда электроны равномерно распределены между всеми связанными друг с другом атомами (то есть образуют делокализованные многоцентровые связи). Примером могут служить ионы нитрата и карбоната, структуры с локализованными валентными электронами выглядят следующим образом:



Согласно этим формулам, в ионах нитрата или карбоната один из атомов кислорода должен быть связан сильнее (из-за двойной связи), чем другие атомы кислорода. В действительности же, как это следует из результатов физических структурных исследований и из химических свойств этих ионов, в них все три атома кислорода равноценны. Оба иона имеют одинаковую плоскую форму. Атомы азота и соответственно углерода находятся в центре равностороннего треугольника, образованного атомами кислорода, и каждый из трех валентных углов составляет 120° . Это объясняется тем,

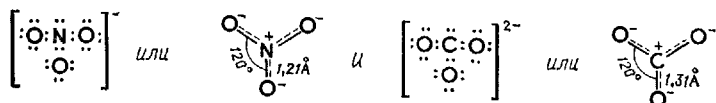
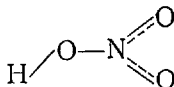


Рис. 81. Структура ионов NO_3^- и CO_3^{2-} .

что соответствующие двойным связям π -электроны не локализованы вблизи одного из атомов кислорода, а в равной мере принадлежат трем его атомам. В результате вокруг молекулы образуется единая электронная оболочка. Распределение электронов в связях N—O и соответственно C—O здесь отлично от распределений, характерных как для простой, так и двойной связи (рис. 81).

Ион NO_3^- соединяется с ионами металлов ионной связью, однако в азотной кислоте связь с водородом носит ковалентный характер, благодаря которому изменяется структура группы NO_3^- . В плоской, как и ион нитрата, молекуле азотной кислоты тождественны только связи двух атомов кислорода, а третий атом, который, кроме атома азота, соединяется еще и с атомом водорода, имеет связь другого характера.



Электроны, осуществляющие четвертую связь N-атома, равномерно распределяются на два атома. Молекула серной кислоты имеет форму тетраэдра, в котором подобными связями соединены две пары атомов кисло-

рода. Расположение атомов и направление связей показаны на рис. 82.

То же самое отличает структуру сложного аниона и соли от структуры молекулы кислоты с соответствующей ковалентной связью.

Согласно общему правилу, химическая связь приводит к такому распределению электронов, которое при данных условиях является наиболее стабильным, то есть обладает наименьшей энергией. Если состояние с наименьшей энергией возникает при локализованных связях, то реализуются эти связи. Если же образование

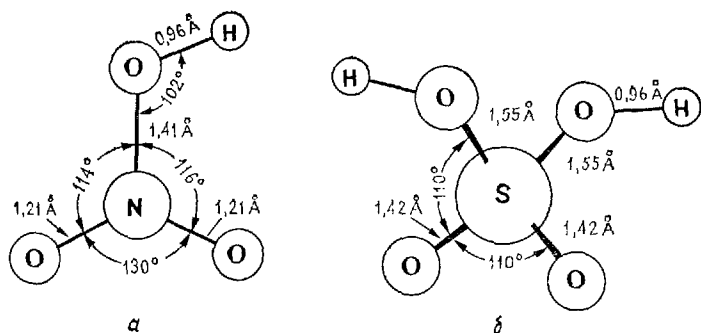
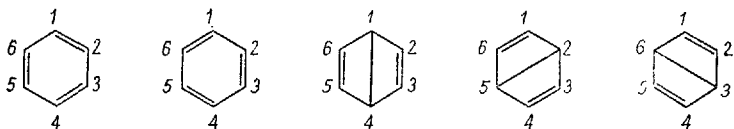


Рис. 82. Структура плоской молекулы азотной кислоты (а) и тетраэдрической (б) молекулы серной кислоты.

единой электронной оболочки обуславливает состояние с более низкой энергией, чем локализованные двойные связи, то реализуется единая электронная оболочка. Видоизменение электронной оболочки также ведет к изменению энергии связи. Следовательно, энергия гибридных, делокализованных связей не может быть аддитивно вычислена из энергий, соответствующих простым и двойным связям. Она всегда больше суммы энергий локализованных связей.

Разность между действительным значением энергии связи бензола (и других соединений) и значением, рассчитанным путем сложения энергий локализованных связей, называется *резонансной энергией* (поскольку квантовомеханический метод расчета этой величины несколько напоминает метод расчета механического резонанса).

нанса). По-видимому, правильней было бы называть эту величину *энергией стабилизации*. Чем больше резонансная энергия, тем стабильнее молекула и тем сильнее отличается ее действительная структура от классического представления структуры локализованными валентными линиями. При большой резонансной энергии молекулы, конечно, можно представить рядом структурных формул; однако каждая из них отражает лишь некоторые из свойств реальной молекулы, но ни одна не передает ее специфики в целом. Например, для бензольного кольца можно записать следующие структурные формулы:



Во всех этих случаях молекулы бензола содержат локализованные связи, но имеют бо́льшую энергию, чем структура с делокализованными связями. Поэтому последняя более стабильна и именно она соответствует действительности. Несмотря на то что классические структурные формулы весьма неполно передают действительность, теория в известной степени опирается на них, используя отправную точку. Квантовомеханические расчеты химических связей очень сложны, и поскольку точного метода таких расчетов пока не существует, приходится применять приближенные, исходя из «предельной структуры» с обозначенными локализованными валентностями, а из нее с помощью квантовомеханических методов расчета резонансных явлений приближенно определить химическую связь (то есть среднее распределение валентных электронов) в фактической молекуле. Следует, однако, подчеркнуть, что бензол и другие молекулы с делокализованной связью имеют определенную структуру; предельные структуры не соответствуют истинной картине строения молекулы, они являются лишь вспомогательным средством для приближенных вычислений.

Под резонансом мы образно понимаем только то, что структура данной молекулы не может быть описана локализованными простыми и двойными связями, так как в действительности молекула или ее отдельные

части обладают единой электронной оболочкой, для которой классическая структурная химия *не имеет соответствующих обозначений*. Таким образом, еще раз подтверждается, что классические способы представления химической структуры явно недостаточны для того, чтобы отразить все многообразие химических связей.

10. Ароматические соединения

Молекула бензола имеет форму плоского шестиугольника и построена посредством шести делокализованных π -электронов, не использованных для образования простых связей. Как показывают квантовохимические расчеты, среди конструкций с шестиатомными кольцами такая молекула более стабильна. Вследствие этого молекулы с шестиатомными кольцами такого вида широко распространены; они относятся к так называемым *ароматическим соединениям*. Все ароматические соединения имеют много общих специфических химических свойств; их, по-видимому, следует приписать образованной посредством шести π -электронов очень стабильной делокализованной связи (*π -секстета, ароматического секстета*).

Важнейшим ароматическим соединением является подробно рассмотренный бензол, к этому виду соединений относятся и те производные бензола, в которых сохраняется неизменным ароматический секстет. (В классических структурных формулах все они представляются в виде шестиатомных колец с чередующимися простыми и двойными связями.) Если, однако, π -секстет распадается, например, в результате присоединения водорода, и в молекуле остаются только четыре или два π -электрона, то молекула с локализованными двойными связями оказывается более стабильной, чем молекула с делокализованными связями. Вследствие этого вместо молекулярных орбит валентных электронов возникают орбиты двухцентровых двойных связей, и вместо ароматического проявляется характер двойной связи.

Наряду с бензолом имеются и другие многочисленные соединения с ароматическими свойствами. К ним в первую очередь принадлежат соединения с конденсированными бензольными кольцами, например нафталин, антрацен, фенантрен. Вследствие наличия общих ато-

мов углерода в стабильных молекулах с делокализованными связями на каждое шестиатомное кольцо приходится меньше шести π -электронов (рис. 83).

Ароматическими свойствами в той же мере обладают гетероциклические соединения, содержащие π -секстет (например, пиридин). Ароматические соединения такого вида без свободного электрического заряда называются *бензоидами*.

Вещества ароматического характера могут возникать и таким путем: молекула, не обладающая ароматическим секстетом, образует π -секстет за счет отдачи или

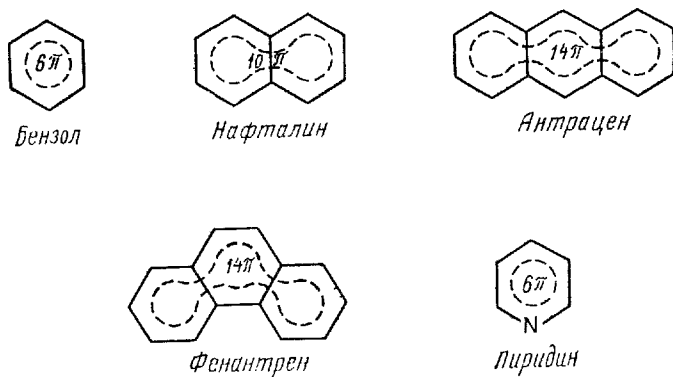


Рис. 83. Схемы бензоидных ароматических колец.

получения электронов, превращаясь при этом в ион (*небензоидные ароматические соединения*). Электроны, необходимые для образования отрицательных ионов, могут быть переданы соответствующим металлом, а положительные ионы образуются с помощью веществ с более сильной электроотрицательностью (например, Br_2). Так, в частности, возникает под воздействием натрия из циклопентадиена циклопентадиен натрия, в котором присутствует ион циклопентадиен (рис. 84). Подобным же способом из циклогептатриена под воздействием брома образуется анион циклогептатриенила.

Шестиатомные кольца с делокализованной связью создаются и без участия атомов углерода. Типичным примером может служить *боразол* ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$), в классической формуле которого должны (как и в формуле

бензола) содержаться чередующиеся простые и двойные связи (рис. 85). Между тем, согласно рентгенографическим исследованиям, все связи В—N имеют длину,

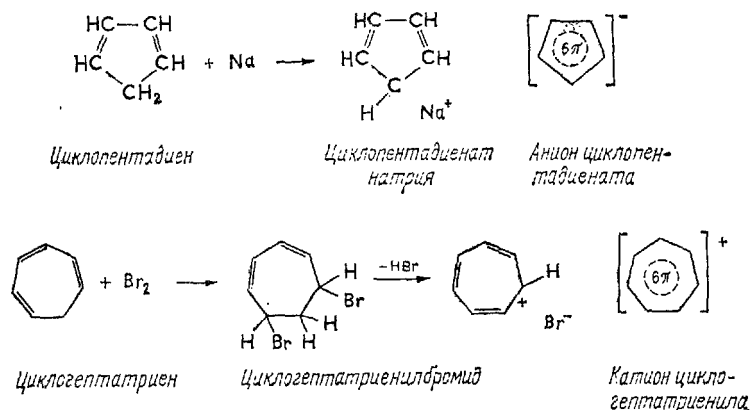


Рис. 84. Схемы образования небензоидных ароматических колец.

равную 1,44 Å. В молекуле боразола существует образованная шестью π -электронами единая электронная

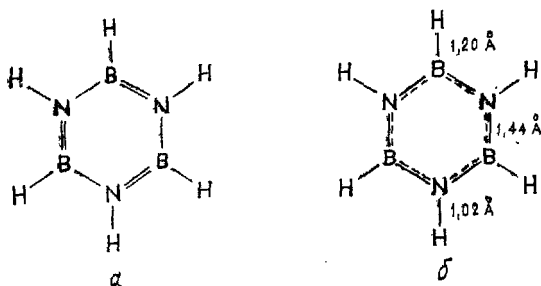


Рис. 85. Структура боразола в предположении локализованных двойных связей (а) и фактическая, с делокализованными связями (б).

оболочка, обуславливающая делокализованную связь, в результате этому соединению и его производным в известной степени присущи ароматические свойства.

11. Водородная связь

В соединениях связи водорода, как правило, носят ковалентный характер. Поскольку электронная оболочка атома водорода после присоединения электрона

приобретает конфигурацию инертного газа (гелия), то, согласно сказанному в разд. VI, 3, водород представляет собой одновалентный отрицательный элемент. Аналогичными свойствами обладают и галогены; в их атомах электронные оболочки после включения в ковалентную связь одного электрона также приобретают конфигурацию инертного газа. Поэтому в органических соединениях водород относительно легко замещается галогенами. С другой стороны, в результате отделения электрона от атома водорода возникает положительный ион, и здесь водород подобен щелочным металлам. Потерявший электронную оболочку ион H^+ (протон) в отличие от других атомов не остается изолированным, а «погружается» в электронную оболочку атома или молекулы, то есть соединяется с другим атомом посредством ковалентной связи.

Хотя водород является одновалентным элементом, его атомы в многочисленных соединениях (главным образом, содержащих группы OH , NH и FH) все же связаны с двумя атомами. Особенно часто такая связь возникает с атомами фтора, кислорода и азота, обладающими относительно небольшими размерами и электроотрицательностью. Простейшим примером может служить ион FHF , образующийся вследствие диссоциации при растворении щелочноводородного фторида (например, KHF_2). В этом ионе атом водорода связывает два атома фтора. Связь, осуществляемая атомами водорода, называется *водородной связью* (Ильинский, 1887, Латимер и Родебуш, 1920).

Водородная связь возникает не только в воде, в простых спиртах, карбоновых кислотах, аминах и т. д., но и во многих биологических веществах (например, в белках, жирах, углеводах). Она действует как между молекулами, так и между атомами одной и той же молекулы (*межмолекулярная* и *внутримолекулярная* водородные связи).

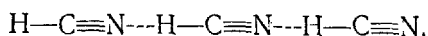
Характер водородной связи еще недостаточно ясен. Чисто ковалентная связь здесь исключается, так как, согласно принципу Паули, атом водорода в своем основном состоянии может быть связан с другими атомами только посредством одной электронной пары, поскольку водород является одновалентным элементом. Но водородная связь не может быть и исключительно ионной,

так как она возникает не между ионами. Следует также учесть, что оба соседних с водородом атома находятся на различных расстояниях от него. Например, в воде, спиртах и карбоновых кислотах атом кислорода удален от одного атома водорода на 1,0 Å, а от другого — на 1,7 Å. Первое характеризует обычную ковалентную связь, а второе — водородную, которую обозначают штриховой линией. В водородных связях, представляемых общей формулой $A-H \cdots B$ — электрон водорода, согласно квантовомеханическим расчетам Соколова, в значительной мере притягивается отрицательным атомом (то есть отчетливо выражена полярность связи $A-H$). Возросшее в силу этого притяжения электрическое поле деформирует электронную оболочку атома В так, что притяжение оказывается много большим, чем это может быть обусловлено вандерваальсовыми силами. Энергия водородной связи составляет 2—8 ккал/моль, то есть она во много раз меньше энергии ковалентной связи, следовательно, она значительно более рыхлая, чем последняя, и может легко разрываться.

Многие особые свойства соединений, содержащих гидроксильные группы, обусловлены водородными связями. Молекулы воды в жидком и твердом состоянии связаны между собой через мостик $O-H \cdots O$ (рис. 86, а), при этом возникает тетраэдрическая структура. В воде в жидком состоянии с ростом температуры такие «объединения» распадаются, что и является причиной аномальных свойств воды (например, максимальная плотность воды имеет место при температуре 4 °С, см. разд. VIII, 1). Как показывают нейтронографические исследования, положение атома водорода не фиксировано, оно колеблется между предельными структурами $O-H \cdots O$ и $O \cdots H-O$.

Большая теплота испарения и относительно высокая точка плавления воды также являются следствием водородных связей. Теплота испарения и температура плавления соединений элементов одного столбца периодической системы, имеющих подобный состав, возрастает с увеличением молекулярного веса. Как видно из рис. 87, теплота испарения воды много больше, чем следовало ожидать на основе экстраполяции из теплоты парообразования H_2S , H_2Se и H_2Te . Причина отклонения

соединены трехкратной связью:



Большая диэлектрическая постоянная ($\epsilon = 118$) и большой электрический дипольный момент являются следствием цепочечного расположения молекул.

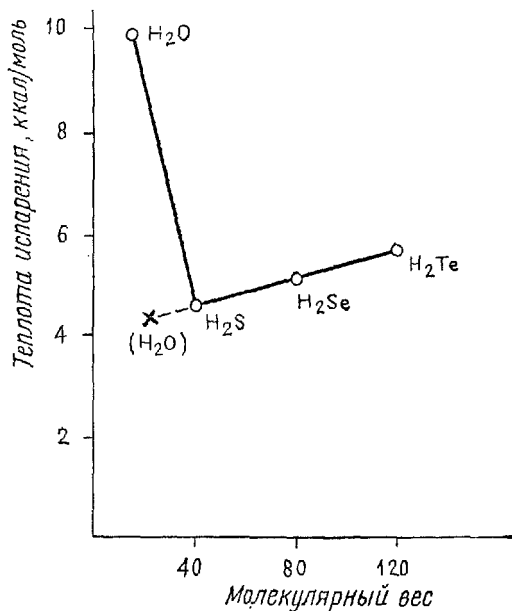
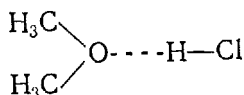


Рис. 87. Зависимость теплоты испарения гидридов элементов кислородной группы от молекулярного веса соединений.

Точка X (H₂O) показывает теплоту испарения, какой она была бы в отсутствие водородных связей между молекулами.

Посредством водородной связи образуются и некоторые оксосоединения, например



В ряде случаев, например в ортонитрофеноле и в гваяколе, водородные связи внутри молекулы приводят к кольцевым образованиям (так называемым хе-

латным кольцам, рис. 88). Возникновение хелатного кольца возможно только между ортозамещениями. Пространственное расположение простых мета- и парапроизводных не позволяет замкнуться кольцу. Поэтому ортопроизводные фенола вследствие своего внутреннего насыщения менее полярны, более летучи и лучше

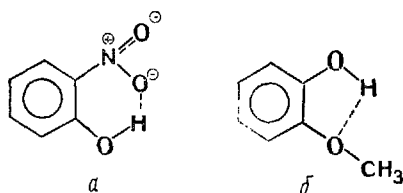


Рис. 88. Образование хелатного кольца и водородная связь в орто-нитрофеноле (а), в гваяколе (б).

растворяются в неполярных растворителях, чем их мета- и парапроизводные. Последние более склонны к межмолекулярной ассоциации, что снижает их летучесть.

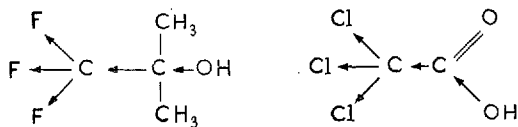
12. Электронные смещения в молекулах

Характер химических связей определяется распределением заряда валентных электронов, что в первую очередь зависит от вида непосредственно связанных друг с другом атомов. Вследствие этого ковалентные связи между атомами чрезвычайно разнообразны (хотя все они обозначаются одними и теми же штрихами валентности). Например, ковалентная связь атома водорода в неполярной молекуле $\text{H}-\text{H}$ существенно отличается от его связи в молекуле $\text{H}-\text{Cl}$, где хлор вследствие своей высокой электроотрицательности притягивает к себе обобщенную электронную пару настолько сильно, что обнаруживаются полярные свойства связи. Иными словами, в молекуле $\text{H}-\text{Cl}$ центр тяжести отрицательного электричества находится ближе к атому хлора, а центр тяжести положительного электричества — ближе к атому водорода.

Кроме вида непосредственно связанных атомов на химическую связь большое влияние оказывает характер атомов, не участвующих прямо в рассматриваемой связи. Это влияние может привести к настолько боль-

шому сдвигу в статистический усредненном распределении электронов, что при одном и том же виде непосредственно связанных между собой атомов характер связи может существенно различаться.

Электронные смещения внутри молекулы (так называемый *индукционный эффект*) тем больше, чем сильнее связанные атомы отличаются по своей электроотрицательности. Например, триметилкарбинол $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{COH}]$ представляет собой типичный спирт, гидроксильная группа которого слабо диссоциирована. Между тем трифторметилдиметилкарбонил $[\text{F}_3\text{C}(\text{H}_3\text{C})_2\text{COH}]$ является кислотой средней силы, то есть из группы OH ее молекулы легко отделяется ион H^+ , так как в радикалах F_3C атомы фтора притягивают к себе электроны атома углерода, и атом углерода приобретает положительный эффективный заряд (но не ионизуется). Положительно заряженный атом углерода притягивает к себе электроны центрального атома углерода, а последний в свою очередь — электроны атома кислорода. Смещение заряда, индуцированное атомами фтора, распространяется по всей молекуле; в результате в группе OH электронная оболочка атома кислорода несколько удаляется от атома водорода, что облегчает отделение иона H^+ . В результате замещения фтором спирт превращается в кислоту. Подобное индукционное действие проявляется и в уксусной кислоте, когда атомы водорода ее метильной группы замещаются хлором, вследствие чего слабая кислота превращается в сильную. Электронное смещение, обусловленное индукционным эффектом, обозначается стрелкой, указывающей направление сдвига, например



В результате индукционного эффекта электроны не отрываются от первоначальной связи, просто они в среднем вблизи одного атома находятся более продолжительное время, чем вблизи другого. Влияние индукционного эффекта распространяется на всю молекулу и уменьшается по мере удаления от вызвавшего его

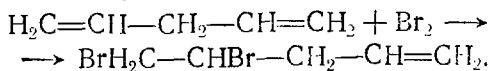
атома. Это следует также из того, что эффективность одноосновной карбоновой кислоты при замене атомом хлора атома водорода в α -положении возрастает приблизительно в сто раз, а при замене атома водорода в γ -положении — всего лишь в полтора раза.

Индукционный эффект группы, замещающей атом водорода, при сравнимых условиях тем сильнее, чем больше электроотрицательность (чем *электрофильнее* группа). Согласно опытным данным, индукционный эффект уменьшается в следующей последовательности: NO_2 , F, Cl, Br, I, OCH_3 , C_6H_5 , H, CH_3 , C_2H_5 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$. В этом ряду сродство к электронам групп, стоящих ниже H, меньше, чем у водорода, и при замещении его такой (*нуклеофильной*) группой электронное смещение происходит в противоположном направлении (*положительный индукционный эффект*). Замещение водорода нуклеофильной группой в карбоновых кислотах затрудняет диссоциацию ионов H^+ , вследствие чего кислота становится слабее, однако при этом облегчается присоединение протона, следовательно, в результате такого замещения усиливается основной характер соединения.

Специфическое распределение заряда возникает в соединениях с сопряженной двойной связью, что обусловлено относительно высокой подвижностью π -электронов. Как известно, химические свойства молекул с сопряженными двойными связями¹ отличаются от тех свойств, какие можно ожидать, исходя из двух локализованных двойных связей. Например, при частичном насыщении добавление других атомов нарушает обе двойные связи и вместо первоначальных двойных связей между ними образуется одна новая двойная связь, например



Напротив, частичное насыщение несопряженных двойных связей приводит к следующей реакции:

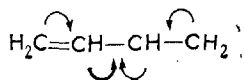


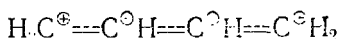
Эти и подобные химические явления указывают на то, что находящаяся между сопряженными двойными

¹ Сопряженными называют такие двойные связи, которые разделены одной простой связью.

связями простая связь отличается по своим свойствам от связи С—С вообще. Различие между этими двумя видами С—С-связей обнаруживается и при рентгенографических исследованиях: в бутadiене межатомное расстояние в связи С—С равно 1,46 Å, тогда как для обычных алифатических связей оно составляет 1,54 Å. В сопряженной двойной связи межатомное расстояние равно 1,35 Å, что приблизительно совпадает с длиной обычной двойной связи (1,33 Å). Далее, как показывают калориметрические измерения, теплота образования бутadiена на 4 ккал/моль превышает ее значение, рассчитанное на основе предположения о наличии двух обычных двойных и одной простой связи. Все это говорит о том, что простая связь между сопряженными двойными связями сильнее, чем обычная простая связь, и что в действительности бутadiен стабильнее, чем можно было бы предположить, исходя из наличия в его молекуле обычной С—С-связи.

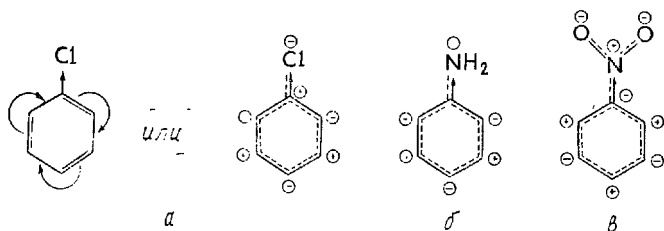
Описанный выше сдвиг π -электронов (эффект сопряжения) возникает вследствие того, что часть π -электронов сопряженной двойной связи *переходит с двойной связи на простую связь, лежащую между двойными*. Однако возникающее таким путем смазывание двойной связи у бутadiена не стирает полностью различия трех связей. Это явление подобно наблюдаемому у бензола (см. разд. VI, 8), но там благодаря симметрии молекулы π -электроны распределены равномерно среди всех атомов углерода. Таким образом, эффект сопряжения в значительной мере зависит от общих структурных соотношений в молекуле, тем более что в бутadiене сдвиг π -электронов распространяется на всю длину цепи двойных связей и не ослабевает с расстоянием. В структурных формулах сдвиг электронов показывают стрелками или же все связи сопряженной цепи обозначают сверху значком - - - - -. Знаками $\oplus$ и $\ominus$ обозначают атомы, в которых вследствие электронного сдвига возникает избыточный положительный и соответственно отрицательный заряд (не приводящий к ионизации). При таком способе записи структура бутadiена выглядит следующим образом:





Следует, однако, заметить, что этот способ весьма схематичен, так как степень смещения π -электронов в молекулярной структуре может быть различной; в молекуле с атомами различной электроотрицательности оно возможно даже при наличии одной двойной связи.

В последнем случае смещение π -электронов и индуктивный эффект действуют совместно. Например, в хлористом виниле ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$) благодаря индуктивному



Р с. 89. Схемы распределения электронов в молекулах $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (а), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (б), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (в).

эффекту плотность заряда в окрестности хлора возрастает, тогда как смещение π -электронов оказывает обратное действие $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$. В результате связь $\text{C}-\text{Cl}$ менее полярна, чем связь $\text{C}-\text{Cl}$, а дипольный момент молекулы H_2CClCl меньше, чем молекулы H_3CCl .

В более сложных молекулах индуктивный эффект и перегруппировка π -электронов приводят к многообразным последствиям (рис. 89). Например, в молекуле хлорбензола атом хлора вызывает отрицательный индуктивный эффект, то есть он притягивает электроны связанного с ним атома углерода. Напротив, электронная пара, обуславливающая связь с хлором, вступает в сопряжение с системой π -электронов бензольного кольца, и это приводит к электронному смещению, направленному противоположно предыдущему и меньшему по величине. Таким образом, электронная плотность

в орто- и парапроизводных возрастает, а в метапроизводных падает.

Аналогичное электронное смещение вызывают группы NH_2 , CH_2O и т. д. В случае замещения группами

NO_2 , CN , $\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OR} \end{smallmatrix}$, $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{R} \end{smallmatrix}$ и т. д. индукционный эффект

происходит в том же направлении, что и смещение π -электронов, плотность электронов в орто- и парапроизводных уменьшается. В итоге бензольные кольца хлор- и нитропроизводных обедняются электронами, но в первом случае убыль электронов наиболее заметна

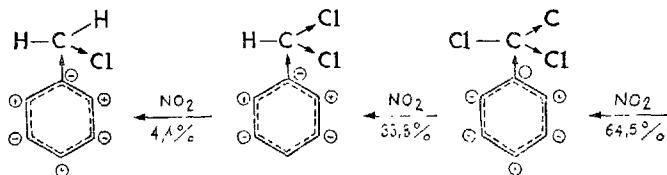


Рис. 90. *m*-Изомерные отношения хлорпроизводных толуола при нитровании.

в метаположении, а во втором — в орто- и паразождениях. Атомы углерода однозамещенного бензола неравноценны. Электронная плотность орто- и паразождений отличается от электронной плотности метаположения. Этим объясняется определяющее влияние заместителей при химических реакциях. Так, например, в реакциях $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ доноры электронов будут отклоняться в метаположение. В реакциях с $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ акцепторы электронов перемещаются в метаположение, а доноры — в орто- и паразождения.

Управляющее действие замещающей группы зависит от ее электроотрицательности. В хлорпроизводных толуола (рис. 90) электроотрицательные атомы хлора препятствуют смещению электронов в направлении кольца. Поэтому с увеличением числа атомов хлора возрастает роль метаположения в реакциях с электронными акцепторами (относительный выход метаизомеров, возникающих при нитровании, составляет: для хлортолуола — 4,4%, для дихлортолуола — 33,8% и для трихлортолуола — 64,5%).

Вследствие подвижности π -электронов симметричное строение молекулы способствует значительному выравниванию различий в плотности электронов. Это, между прочим, приводит к *стабилизации свободных радикалов*, поскольку движение неспаренного электрона распространяется на весь относительно большой радикал. Заряд неспаренного электрона не сконцентрирован вблизи одного атома, а в среднем по времени распределен среди многих атомов, что снижает реакционную способность радикала. Вот почему радикал метила, в котором неспаренный электрон локализован вблизи одного атома, обладает чрезвычайно высокой реакционной способностью и не может быть получен в свободном состоянии. Между тем радикал трифенилметила достаточно стабилен и способен существовать в свободном состоянии.

Электронная структура молекул, обуславливающая их свойства, в частности *реакционную способность*, зависит не только от химической структуры рассматриваемой молекулы, но и от ее окружения. Распределение электронов, расположение их орбит определяется результирующей всех действующих на них сил, в том числе и воздействием соседних молекул. Межмолекулярные эффекты особенно велики при соударениях молекул, которые служат первым толчком к химической реакции. Поэтому еще до *химической реакции происходят большие или меньшие превращения электронной структуры участвующих в ней молекул*, и эти превращения стимулируют химический процесс. Благодаря этому по результатам исследования химических реакций можно судить о распределении электронов в участвующих в них молекулах и даже об их реакционной способности.

13. Сандвичевы соединения и соединения включения

В последнее время стал известен ряд комплексных соединений, структуру которых нельзя объяснить с позиций химической связи, так как у них орбиты валентных электронов в действительности принадлежат более чем двум атомным остовам и эти электроны образуют вокруг молекулы (или большей ее части) единую электронную оболочку. Это открытие помогло понять структуру некоторых ранее известных комплексов. У этих комплексных соединений между составляющими молекулы, собственно говоря, не существует химической или координационной связи; в них относительно малые молекулы одного вещества как бы вклинены в пустое пространство

молекулы другого вещества или в пустое пространство образованной из них структуры.

Сандвичевы соединения. Типичный пример соединения металла с многоцентровой связью представляет ферроцен, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, который сначала считали соединением Fe^{II} с цикlopентадиенильными группами (рис. 91, а). На основе детального анализа химических и физических свойств, а позднее путем рентгенографических структурных исследований было показано, что молекула этого вещества не имеет вытянутой формы, а по своей структуре напоминает сандвич, то есть атом железа в ней находится между плоскостями (рис. 91, б) двух колец цикlopентадиенильных групп C_5H_5 . Целостность молекулы обеспечивается электронами делокализованной связи и простыми связями, которые остаются после построения колец с пятью

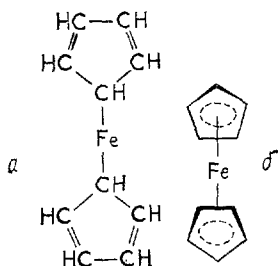


Рис. 91. Структура молекулы ферроцена согласно ранним (а) и современным (б) представлениям.

атомами углерода. Аналогичную структуру имеют рутеноцен $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, хромдибензол $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ и многие металлоорганические соединения.

Соединения включения (клатраты, решетчатые соединения). В последнее время значительно возросло значение комплексных соединений, молекулы которых не связаны химическими связями. К ним отчасти принадлежат ранее известные газгидраты, например гидраты Cl_2 , Br_2 , CH_3Br приблизительно с восемью молекулами воды ($\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и т. д.), гидраты инертных газов приблизительно с шестью молекулами воды. Их структура была выяснена сравнительно недавно. Согласно исследованиям, проведенным с начала 40-х годов, эти комплексы, существующие только в твердом состоянии, возникают благодаря тому, что в присутствии определенных примесей вода кристаллизуется не в обычный лед, и без того обладающий достаточно рыхлой кристаллической решеткой (см. разд. VII, 12), а образует еще более разрыхленную решетку с относительно большими пустотами. Существуют два вида таких кристаллических решеток, но ни одна из них не возникает в случае чистой воды. Для стабильности решеток необходимо наличие других молекул соответствующих размеров, которые занимали бы пустоты. Вообще говоря, кристаллическая решетка всегда образует наиболее плотную упаковку соответственно ориентации валентностей или форме молекул. Относительно рыхлая кристаллическая структура

чистого льда обусловлена силами, действующими внутри молекул и между ними (главным образом посредством водородных связей). В разрыхленной модификации льда I существуют пустоты диаметром 5,2 и 5,9 Å; если все эти пустоты заполняются молекулами примесей (М), должен возникнуть гидрат состава $M \cdot 5\frac{3}{4} H_2O$, что подтверждается данными эксперимента. Если же чужеродные молекулы занимают только большие пустоты, то относительное содержание воды оказывается более высоким. В модификации II имеются пустоты диаметром 4,8 и 6,9 Å; относительно большое различие в размерах способствует образованию из молекул различной величины двойных гидратов, например $SiCl_4 \cdot 2H_2S \cdot 17H_2O$.

Практический интерес представляет также образование клатрата карбамида (мочевины) из углеводов, обладающих длинными цепями. В присутствии определенных посторонних веществ карбамид кристаллизуется в решетку с регулярно расположенными каналами диаметром 5,2 Å. Все органические вещества, у которых поперечное сечение молекул меньше этой величины, образуют с карбамидом соединения включения (рис. 92). Поскольку пустоты имеют вытянутую форму, в них могут находиться насыщенные или ненасыщенные углеводороды с длинными неразветвленными углеродными цепями, их галогенопроизводные, спирты, кислоты, эфиры и кетоны. Молекулы же веществ с разветвленными углеродными цепями (изо-соединения) не способны поместиться в каналах, и поэтому они не создают с карбамидом соединений включения. Таким образом, с помощью карбамидных комплексов можно разделить углеводороды с линейными цепями от углеводородов с разветвленными цепями, что важно в практическом отношении (например, для повышения октанового числа бензина).

Окрашивание иодом крахмала в синий цвет также связано с образованием соединений включения. В крахмале остатки глюкозы расположены в виде веретен; внутри каждого из них остается свободным канал, в котором может расположиться молекула иода (рис. 93).

Известны также соединения включения более сложного состава. Например, в пустотах молекулы *бис*- $N=N'$ -тетраметилбензидина может находиться бензольное кольцо (рис. 94).

Состав соединений включения определяется не валентными силами, а геометрическими факторами, свойственными молекулярной или кристаллической структуре, иными словами, не законами стехиометрии¹, а соотношением геометрических размеров. В последнее время развитие химии привело к открытию многочисленных веществ *нестехиометрического состава*. Эти нестехиометрические комплексные соединения, вообще говоря, могут существовать только в твердом агрегатном состоянии, для газообразного состояния (в котором все вещества действительно состоят из молекул, если не из атомов; см. разд. V, 1) всегда справедливы законы стехиометрии. Таким образом, *химия твердого агрегатного состояния* имеет свои особенности.

¹ Согласно основному закону стехиометрии, химические элементы объединяются в соединения в количествах, пропорциональных их атомным массам или наименьшим кратным этих масс. Состав соединений включения этому закону не соответствует.

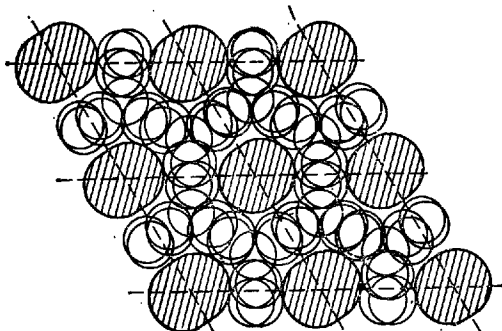


Рис. 92. Схема соединения включения для карбамида.
Незаштрихованные кружки означают молекулы карбамида, заштрихованные кружки — молекулы включений.

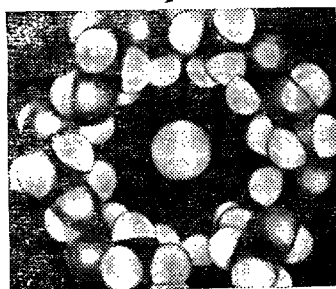


Рис. 93. Схема комплекса иод — крахмал.
Молекулы иода находятся в каналах, образованных веретенообразно расположенными остатками глюкозы. Атомам водорода соответствуют белые, атомам кислорода — серые, атомам углерода — черные шары. В середине находится атом иода.

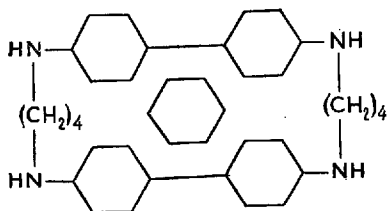


Рис. 94. Структура соединения включения, которое состоит из бис-*N, N'*-тетраметилбензида и бензола.

Строение кристаллических макроскопических тел (основы физики твердого тела)

1. Введение

Макроскопические тела значительно крупнее молекул. Изучение их структуры, выяснение последовательности формирования различных видов корпускулярной материи, начиная от элементарных частиц и атомных ядер через атомы и молекулы до макроскопических тел, является важной задачей исследования строения материи.

Задача заключается и в том, чтобы установить, каким законам развития подчиняется неживая химическая материя.

«Обычные» молекулы состоят из нескольких или нескольких десятков атомов. Мельчайшие же видимые невооруженным глазом тела содержат порядка 10^{18} — 10^{20} атомов. Такое увеличение числа атомов в зависимости от их свойств приводит к материальным системам совершенно другого строения, которые качественно отличаются от атомов по своим свойствам и законам движения.

Как мы уже видели в предыдущих главах, молекула представляет собой единое целое, качественно отличающееся от составляющих ее атомов. При переходе от атомов к макроскопическим телам число атомов может увеличиваться двояким путем: с одной стороны, за счет возрастания числа атомов в молекулах, а с другой — в результате увеличения числа молекул при неизменных размерах каждой из них. Обе эти возможности реали-

зуются в природе, более того они связаны между собой, так как при увеличении числа молекул возникают взаимодействия, которые могут привести к частичному или полному распаду молекул и образованию новых соединений, новых структурных единиц.

Проблема структуры макроскопических тел тесно связана с проблемой агрегатного состояния.

Агрегатные состояния. Классическая физика знала три агрегатных состояния: *газообразное, жидкое и твердое*. Газы не обладают ни определенной формой, ни определенным объемом (они заполняют каждый раз доступный для этого объем, а для изменения их формы не требуется сколько-нибудь заметных затрат сил). Жидкости не имеют определенной формы (они принимают форму сосуда, в котором находятся, и их форма изменяется под действием относительно небольших сил), но они обладают определенным объемом, который при данной температуре может быть заметно изменен только при сильном воздействии. Твердые тела имеют как определенную форму, так и определенный объем, которые могут изменяться только в результате приложения больших сил. Разработка теории агрегатных состояний и связанное с этим изучение структуры веществ различных агрегатных состояний являются важными задачами физики и химии.

Согласно классическим представлениям, каждое материальное тело принадлежит к одному из трех агрегатных состояний вещества. В твердом состоянии могут находиться все вещества (элементы, соединения), но далеко не каждое из них способно переходить в жидкое или газообразное состояние, так как при нагревании многие вещества распадаются еще до того, как расплавятся или перейдут в газообразное состояние. Исследования структуры агрегатных состояний начались со второй трети XIX в., и сейчас ее можно считать в общем и целом достаточно выясненной.

Наиболее проста *структура газов*. Согласно кинетической теории (Максвелл, Больцман), молекулы в газах находятся друг от друга на относительно больших расстояниях по сравнению с их собственными размерами; они пребывают в постоянном движении и сталкиваются друг с другом или со стенками сосуда. При столкновениях молекулы ведут себя почти как упругие шары.

Энергия поступательного и вращательного движений молекул, а также энергия колебаний их атомов зависят от температуры и в сумме представляют собой *тепловую энергию*. Мерой этой энергии является температура. Вследствие непрерывных соударений скорость и направление движения молекул непрерывно меняется. Поэтому тепловое движение молекул в газах происходит совершенно беспорядочно.

В модели *идеального газа* молекулы считаются точечными, так как их суммарный действующий объем пренебрежимо мал по сравнению с макроскопическим объемом, занимаемым газом; также принимается, что между молекулами иных взаимодействий, кроме соударений, не происходит. По существу состояние идеального газа — это лишь некий предел, к которому состояние реального газа тем ближе, чем меньше давление и чем выше его температура.

В *реальных газах* истинным объемом пренебречь нельзя, здесь заметно проявляется и взаимное притяжение молекул. Тем не менее в реальных газах расположение и движение молекул также беспорядочны.

Вследствие беспорядочности движения молекул газа не может идти речи об определенной структуре, характеризующей газообразное состояние. Поэтому здесь мы не будем более подробно рассматривать свойства газов.

Указанные выше признаки *твердого состояния* относятся к макроскопическим механическим свойствам и не связываются с определенной внутренней структурой. Между тем, как показывают современные структурные исследования, твердые тела могут весьма отличаться друг от друга по своему строению. Алмаз, каменная соль, железо, эбонит, многочисленные синтетические материалы — все они являются твердыми, однако их внутренняя структура весьма различна.

Важнейшую группу твердых тел образуют кристаллы. Строго говоря, понятие твердого агрегатного состояния относится только к ним. В идеальных кристаллах атомы или молекулы совершают колебания около расположенных в строгом порядке равновесных положений. Тепловая энергия кристалла в основном обусловлена энергией колебаний атомов, вращательное движение молекул вносит вклад только в исключительных случаях (см. разд. VII, 9).

В кристаллах атомы или молекулы размещены очень тесно, и вследствие сильного взаимодействия между ними их смещения относительно равновесных положений весьма малы. Этим объясняется определенность формы и объема кристаллов, а также свойственная им *анизотропия*, то есть зависимость физических свойств от направления. При образовании кристаллов из молекул взаимодействие последних может оказаться настолько большим, что они распадаются на атомы, атомные группы или ионы, которые и становятся непосредственными структурными элементами кристалла.

В *идеальном кристалле* упорядоченное расположение атомов или молекул распространяется на весь кристалл, размеры которого в принципе неограниченны; в *реальных кристаллах* существуют большие области, где этот порядок нарушен посторонними атомами, незаполненными узлами решетки или другими дефектами.

В *жидкостях* взаимное расстояние между частицами (атомами, молекулами или ионами) по порядку величины такое же, как в соответствующих кристаллах, но здесь взаимное притяжение частиц ослаблено действием теплового движения и не способно удерживать их в определенных равновесных положениях. В жидкости частицы значительно легче меняют свое положение, чем в кристалле, и поэтому она не имеет определенной формы. Однако для изменения расстояния между частицами требуются значительные силы, что является причиной слабой сжимаемости жидкостей (они имеют определенный объем). В жидкостях соотношение между притяжением и тепловым движением частиц таково, что определенный порядок расположения молекул сохраняется только в малых областях, а часто даже полностью отсутствует, особенно при относительно высоких температурах. Физические свойства жидкостей не зависят от направления, то есть жидкости *изотропны*.

Состояния, отличающиеся от классических агрегатных состояний. По мере расширения знаний о химическом веществе выяснилось, что три классических агрегатных состояния не исчерпывают всех возможных состояний макроскопических тел. Существуют реальные состояния, которые, строго говоря, нельзя отнести к газообразному, кристаллическому или жидкому состоянию веществ дискретной структуры.

Известны механически твердые тела, в которых частицы не упорядочены в большой области подобно тому, как это имеет место в жидкостях. К ним принадлежат стекло и многие окислы; их структура занимает промежуточное положение между структурами кристаллов и жидкостей (стеклообразное состояние).

В кристаллах некоторых веществ в определенных интервалах температур молекулы, хотя и связаны пространственно, но все же совершают около своих равновесных положений не только колебательные, но и вращательные движения. В кристаллах такого рода положение молекул упорядочено, но их ориентация беспорядочна, как и у молекул газа. Состояние такого вида является в известном смысле промежуточным между кристаллическим и газообразным состояниями.

В свою очередь встречаются анизотропные жидкости, в которых преломление света, внутреннее трение и другие свойства зависят от направления. Анизотропия указывает на определенный порядок в расположении молекул жидкости. Состояние подобных веществ можно рассматривать как промежуточное между жидким и кристаллическим (*кристаллические жидкости, или жидкие кристаллы*), но оно ближе к жидкому, чем к стеклообразному состоянию.

Описанные выше состояния химических веществ обусловлены специфическими связями между атомами или относительно небольшими молекулами законченного строения. Однако из простых молекул сложные тела могут возникать и другим способом, а именно путем увеличения числа атомов в молекулах. В многочисленных натуральных и искусственных соединениях (белок, целлюлоза, поливинилхлорид, нейлон и т. д.) объединены тысячи и даже миллионы атомов. С увеличением числа атомов в молекуле постепенно проявляются качественно новые физические и химические свойства, которые не встречаются у малых молекул. Подобные гигантские молекулы не являются собственно молекулами, а представляют собой качественно новые образования в ряду все более высокоорганизованных видов корпускулярной материи. Такие системы называются *макромолекулами*. Макромолекулярные вещества не относятся ни к одному из классических агрегатных состояний.

Говоря о макроскопических телах, следует упомянуть еще об одном состоянии, хотя его рассмотрение выходит за рамки настоящей книги. Это состояние плазмы, с недавних пор его считают четвертым агрегатным состоянием вещества. Плазма возникает при высоких температурах из газообразного состояния в результате ионизации атомов или молекул, когда вследствие электрического разряда или под действием излучения происходит отщепление электронов от атомов. В плазме свободно движущиеся положительные ионы атомов или молекул и отрицательные электроны присутствуют в таком отношении, что в среднем вся материальная система является электрически нейтральной. Из-за присутствия движущихся частиц со свободным электрическим зарядом плазма хорошо проводит электричество, ее свойства существенно изменяются также под действием магнитного поля.

Вещества в состоянии плазмы — их температура составляет по меньшей мере несколько десятков тысяч градусов — встречаются на Земле не часто, хотя это состояние возникает и в естественных условиях (в молниях или других электрических разрядах). Искусственное получение плазмы требуется, например, для осуществления управляемых термоядерных реакций (см. разд. IV, 6). Большая часть корпускулярной материи Вселенной, и в частности Солнце, находится в состоянии плазмы.

2. Исследования кристаллической структуры

Поразительное свойство кристаллов состоит в их характерной форме с плоскими поверхностями. Объяснить этот факт пытались еще в XVIII в. (М. В. Ломоносов, Аюи); предполагалось, что кристаллы состоят из частиц, расположенных в определенном порядке, и такое регулярное внутреннее строение представляет собой их важнейшее свойство. Определенная внешняя форма является исключительно проявлением внутренней структуры кристаллов¹. Открытие явления дифракции рентгеновских лучей на кристаллах (Лауэ, 1912) позволило подтвердить это предположение и начать конкретные ис-

¹ По особой методике можно приготовить кристаллы, не имеющие плоских поверхностей, например шарообразной формы.

следования внутренней структуры кристаллов. Позднее отец и сын Брэгги разработали разнообразные методы определения этой структуры по дифракционным картинам.

Расположение атомов или молекул подчиняется строгому правилу, вытекающему из свойств кристалла: они образуют так называемую *кристаллическую решетку*. В простейших случаях во всех ее узлах находятся одни и те же атомы, молекулы или ионы — *элементы решетки*. В каждом из направлений элементы решетки находятся друг от друга на равном расстоянии; по трем разным направлениям в пространстве такие расстояния (*постоян-*

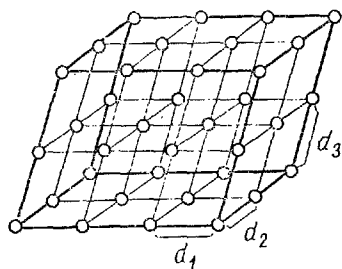


Рис. 95. Схема кристаллической решетки.

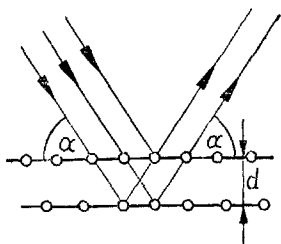


Рис. 96. Дифракция рентгеновского излучения на плоскостях кристаллической решетки.

ные решетки) могут быть различными (d_1 , d_2 и d_3 на рис. 95). Постоянные решетки и углы между плоскостями решетки определяются видом вещества и зависят от внешних условий. Кристаллизация одного и того же вещества в зависимости от температуры и давления может приводить к образованию различных кристаллических решеток, то есть к различным *модификациям* вещества (полиморфия или аллотропия, например алмаз и графит, кальцит и арагонит). Структуру какого-либо кристалла можно считать известной, если известно взаимное расположение элементов решетки в его так называемой *элементарной ячейке*, так как путем сдвига элементарной ячейки по трем пространственным направлениям можно мысленно достроить весь кристалл.

Рентгеновский структурный анализ кристаллов. Если на кристалл падает пучок рентгеновского излучения, то электронные оболочки элементов решетки кристалла по-

падают в резонанс с излучением и кристалл испускает по всем направлениям вторичное излучение; то есть первичное излучение частично рассеивается на элементах решетки. При этом возникают интерференционные максимумы и минимумы. Положение максимумов (рис. 96) определяется следующим соотношением (формула Брэгга):

$$n\lambda = 2d \sin \alpha,$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, α — угол, под которым отражается рассеянное излучение, $n = 1, 2, 3 \dots$ — порядок отражения, d — расстояние между плоскостями решетки в данном направлении, зависящее от постоянной решетки. Интерференционные максимумы определяются по почернению фотографической пленки, размещенной соответствующим образом, или с помощью ионизационной камеры (то есть путем использования ионизирующего действия рентгеновского излучения). Если рентгеновским излучением с длиной волны λ по различным направлениям облучать кристалл, то можно измерить угол α , под которым появляется, например, первый интерференционный максимум ($n = 1$), а по известным значениям λ и α вычислить d . Определив расстояния между плоскостями решетки, можно вычислить постоянные решетки и установить строение элементарной ячейки. На этом основано применение дифракции рентгеновских лучей для анализа строения кристаллов (*рентгеноструктурный анализ*).

Рентгеновский спектрометр является простейшим экспериментальным устройством для измерения дифракции рентгеновского излучения (рис. 97). Кристалл K поворачивается здесь с помощью рычага A . Под углом, отсчитываемым по делениям круговой шкалы, на кристалл направляют пучок рентгеновского излучения, испускаемого антикатодом R рентгеновской трубки и проходящего через диафрагму B . Максимумы интенсивности рассеянного излучения определяются с помощью ионизационной камеры I , которую можно установить в различных направлениях. Создаваемый рентгеновским излучением ионизационный ток отводится через электрод E и измеряется. Положения камеры (по круговой шкале), соответствующие максимальным значениям ионн-

зационного тока, показывают, в каких направлениях лежат максимумы интерференции.

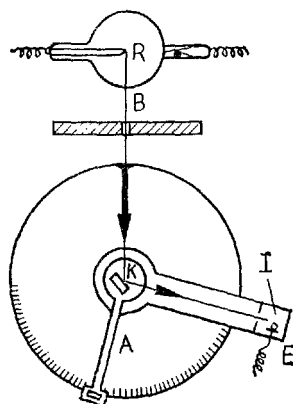


Рис. 97. Схема рентгеновского спектрометра.

Существуют и другие методы рентгеноструктурного анализа; в большинстве из них интерференционные максимумы обнаруживаются по почернению фотографиче-

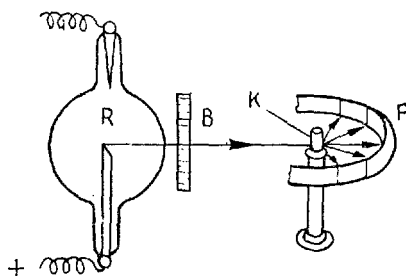


Рис. 98. Схема метода Дебая — Шеррера.

R—антикатод, *B*—диафрагма, *K*—цилиндрический столбик, сжатый из кристаллического порошка или изготовленный из поликристаллического вещества, *F*—изогнутая по окружности рентгеновская пленка, на которой в местах, соответствующих интерференционным максимумам, возникают полосы почернения.

ской пленки. Особенно следует отметить метод Дебая — Шеррера (рис. 98), который позволяет проводить структурные исследования не только с правильными кристаллами, но и с кристаллическими порошками или веще-

ствами, состоящими из микроскопических кристаллов (кристаллитами).

С помощью новейших методов рентгеноструктурного анализа удается установить структуру кристаллической решетки с точностью выше $0,001 \text{ \AA}$. Поскольку атомы молекулы рассеивают рентгеновское излучение тем сильнее, чем больше в них электронов, по интенсивности почернений (или по величине ионизационного тока), вызываемых интерференционными максимумами, можно судить о химических свойствах элементов решетки. Например, можно выяснить, составлена решетка из нейтральных атомов или ионов, поскольку в атомах и ионах различное число электронов.

Рентгеноструктурный анализ значительно расширил наши знания о структуре химических веществ. Однако такие исследования требуют большой тщательности. Кроме того, при сложном составе кристалла необходимы обширные вычисления, проведение которых в последнее время значительно упростилось благодаря электронным вычислительным машинам. Но и сейчас определение внутренней структуры сложных кристаллов является значительным научным достижением.

Электронное и протонное излучения рассеиваются кристаллами подобно рентгеновским лучам. Существенное отличие состоит, правда, в том, что рентгеновское излучение благодаря своей большой проникающей способности проходит глубоко в кристалл и дает информацию о его внутреннем строении. Электронное и протонное излучения, напротив, сильно поглощаются, так что в интерференции участвует лишь излучение, рассеянное несколькими слоями атомов вблизи поверхности кристалла. Поэтому с помощью дифракции электронов и протонов можно изучать поверхностный слой кристалла, структура которого в той или иной степени отличается от внутренней структуры. Заметим, что от структуры поверхности кристалла зависят многие практически важные свойства (например, каталитическое действие) и различные поверхностные реакции.

Некоторые общие свойства кристаллов. Путем исследования структуры кристаллов и изучения их тепловых, электрических и других свойств удалось установить строение многих кристаллов и выяснить многочисленные общие закономерности кристаллического состояния.

Для кристаллов характерно упорядоченное расположение атомов, ионов или молекул; однако оно не всегда совершенно: неизбежны разнообразные *дефекты кристаллов*.

Принципиально неустранимое нарушение порядка возникает вследствие того, что элементы решетки не находятся в состоянии покоя, а совершают колебания около равновесных положений (в веществах с молекулярной решеткой кроме того происходят колебания атомов внутри молекулы). Частота колебаний, как и частота колебаний атомов в молекулах, зависит только от массы элементов решетки и от действующих между ними сил; амплитуда же колебаний растет с температурой. Согласно опыту, колебания не прекращаются даже при абсолютном нуле, ибо материя и движение неотделимы друг от друга. При абсолютном нуле кристалл также обладает определенной энергией.

С возрастанием температуры увеличивается амплитуда и интенсивность колебаний, и это тепловое движение является источником *тепловой энергии кристалла*. Неупорядоченный характер теплового движения проявляется в произвольном направлении колебаний (хотя центры тяжести колебаний остаются в узлах решетки; см. разд. VII, 5). Амплитуды колебаний отдельных элементов решетки различны, и с температурой однозначно связано только статистическое среднее значение энергии колебаний.

Кроме тепловой неупорядоченности, кристаллам свойствен ряд действительных дефектов решетки, о чем будет сказано при рассмотрении реальных кристаллов (разд. VII, 4).

Элементы кристаллической решетки в разных направлениях находятся на различных расстояниях друг от друга и, следовательно, отличаются по своему окружению, поэтому некоторые физические свойства кристаллов (раскалывание, оптические и электрические свойства, скорость роста и т. д.) зависят от направления: кристалл *анизотропен*. Анизотропия проявляется в характерной форме кристаллов, ограниченной плоскими поверхностями, поэтому в обычных условиях кристалл в разных направлениях растет с различной скоростью, способность кристалла к расщеплению также зависит от направления. Свойства идеального кристалла

идентичны в каждом его участке и во всех параллельных направлениях. Дефекты решетки, присущие реальному кристаллу, заметно изменяют его отдельные свойства (см. разд. VII, 4).

При нагревании кристаллы расплавляются. Четко определенная *точка плавления* — это температура, при которой амплитуды колебаний элементов решетки достигают такой величины и соседние элементы решетки начинают сталкиваться настолько сильно, что кристаллическая решетка разрушается. Атомы или молекулы (являвшиеся элементами структуры решетки) легко отделяются друг от друга, и возникает жидкость, удерживающие силы в которой лишь незначительно слабее, чем в кристаллах, но в среднем беспорядочно распределены по своим направлениям и в каждом из них одинаковы по величине. Взаимное расстояние между атомами и молекулами при расплавлении изменяется очень мало (на несколько процентов).

3. Типы кристаллических решеток

Исходя из вида элементов решетки и действующих между ними сил, кристаллы можно разделить на четыре большие группы: 1. *Ионные кристаллы*, содержащие в качестве элементов решетки положительные и отрицательные ионы, которые удерживают друг друга благодаря электростатическому притяжению противоположных зарядов (*ионная решетка*). 2. *Атомные кристаллы*, состоящие из нейтральных атомов неметаллических элементов, удерживающих друг друга (за некоторым исключением) силами ковалентной связи (*атомная решетка*). 3. *Молекулярные кристаллы*, элементами решетки которых являются молекулы, связанные друг с другом силами Ван-дер-Ваальса или силами водородной связи (*молекулярная решетка*). 4. *Металлические кристаллы*, имеющие в качестве элементов решетки положительные ионы металла, связанные между собой электронами, движущимися между ними более или менее свободно (*кристаллическая решетка металлов*).

Ионная решетка. Типичным примером ее служит хлористый натрий. По узлам его решетки равномерно распределены ионы Na^+ и Cl^- (рис. 99), так что каждый ион Cl^- окружен шестью ионами Na^+ и каждый ион

Na^+ — шестью ионами Cl^- , находящимися на одинаковом расстоянии от него (координационное число NaCl равно 6¹). Строго определенная структура кристалла возникает, с одной стороны, в результате притяжения противоположно заряженных ионов, а с другой — вследствие отталкивания ионов одинакового заряда. Действие сил отталкивания проявляется и как следствие принципа Паули, в силу которого завершенные электронные оболочки ионов не могут взаимно проникать друг в друга; когда же расстояние между ионами уменьшается до определенного предела, они отталкиваются друг от друга,

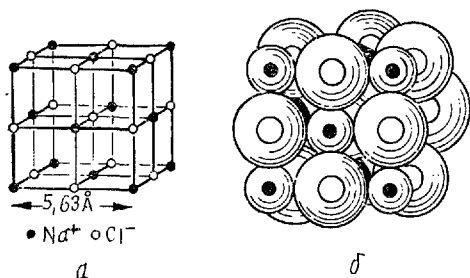


Рис. 99. Кристаллическая решетка хлористого натрия: *a* — положение атомных ядер; *b* — пространственное заполнение, построенное с учетом электронных оболочек ионов.

как более или менее твердые шары. Ионы занимают такое положение, при котором результирующая действующих на них сил равна нулю.

В кристалле NaCl отсутствуют даже относительно изолированные молекулы. Например, ни один из ионов Cl^- , окружающих ион Na^+ , не может оказаться к последнему ближе, чем остальные пять таких же ионов, и образовать с ним молекулу, поскольку все они отстоят на одинаковое расстояние от рассматриваемого иона Na^+ . Положительные и отрицательные ионы распределены равномерно по всему кристаллу, поэтому для таких кристаллов понятие молекулы теряет свой смысл.

Кристаллическая структура, изображенная на рис. 99, *a*, в сущности показывает положение атомных

¹ В широком смысле под координационным числом понимается число непосредственно связанных атомов в кристалле, жидкости или в молекуле.

ядер, но не дает представления о том, в какой степени ионы заполняют объем кристалла. Ионы не имеют четко определенной наружной поверхности, плотность заряда электронной оболочки по мере удаления от ядра изменяется постепенно, принимая местами максимальные значения, даже на значительном расстоянии от ядра она не обращается в нуль, но приближается к нему экспоненциально. Однако в первом приближении ионы все-таки можно рассматривать как шары, расположенные в кристалле так, что их «поверхности» соприкасаются.

Подобное положение справедливо и для нейтральных атомов. Строго говоря, *ионы и атомы не имеют определенных радиусов*, и два атома в зависимости от условий могут приближаться друг к другу на разное расстояние. Вот почему ионные и атомные радиусы, определенные разными методами, несколько различаются. Ионные и атомные радиусы в кристаллах рассчитываются из расстояний между соседними элементами решетки (определенных посредством рентгеноструктурного анализа). *В кристалле расстояние между центрами двух соседних ионов или атомов равно сумме их радиусов*. В кристаллической решетке химического элемента атомный радиус равен половине расстояния между центрами соседних атомов. Радиусы некоторых ионов приведены в табл. 21 (см. также табл. 17).

Таблица 21 Радиусы некоторых ионов в кристаллах
(координационное число равно 6)

Ион	Радиус, Å	Ион	Радиус, Å
Li ⁺	0,68	F ⁻	1,33
Na ⁺	0,98	Cl ⁻	1,81
K ⁺	1,33	Br ⁻	1,96
Mg ²⁺	0,65	I ⁻	2,19
Ca ²⁺	0,99	O ²⁻	1,45
Al ³⁺	0,45	S ²⁻	1,90
Si ⁴⁺	0,38	OH ⁻	1,45
Ag ⁺	1,26		
Zn ²⁺	0,70		

В различных химических связях атомы одних и тех же элементов имеют разные радиусы, радиус иона зависит также от того, сколько он имеет непосредствен-

ных соседей в кристалле или молекуле, то есть от координационного числа.

В смысле приведенных выше рассуждений, пространственное заполнение ионами кристалла NaCl, изображенное на рис. 99, б, ближе к действительности, чем показанное на рис. 99, а; однако первое менее наглядно с точки зрения расположения элементов решетки. Поэтому, изображая структуры решеток схематически, обычно показывают взаимное расположение атомных

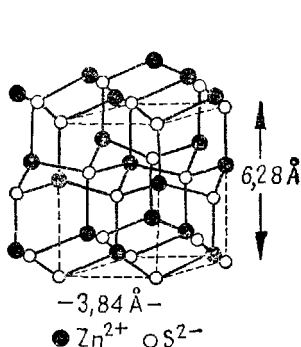


Рис. 100. Кристаллическая решетка сульфида цинка (вюртцита).

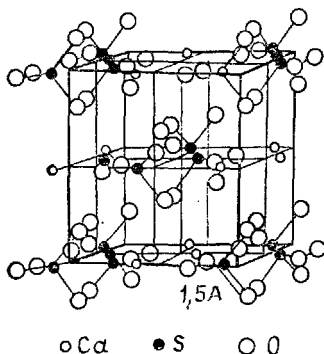


Рис. 101. Кристаллическая решетка сульфата кальция.

ядер, но при этом размеры атомных ядер по сравнению с расстоянием между ними выглядят несравненно большими, чем на самом деле.

Большая часть солей, окислов, сульфидов образует ионные решетки; их геометрическое строение, как правило, значительно сложнее, чем решетки NaCl, принадлежащей к кубическому типу. В качестве примера на рис. 100 показана кристаллическая решетка вюртцита ZnS, имеющая гексагональную структуру. Ионные кристаллы образуют также соли со сложными ионами, например CaSO_4 (рис. 101). Атомы сложных ионов связаны ковалентными связями (например, атомы серы и кислорода в SO_4^{2-}); под влиянием свободного заряда, оставшегося после осуществления ковалентной связи, весь ион занимает в кристаллической решетке место, определяемое электростатическим взаимодействием,

В разд. VII, 5 мы рассмотрим структуру силикатов, широко распространенных среди минералов.

Электростатические силы, действующие между ионами, вследствие малых расстояний между элементами решетки относительно велики. Поэтому ионные кристаллы, вообще говоря, являются *жесткими* (для их деформации необходимы большие силы), большинство их плавится при *высоких температурах*, а их летучесть незначительна. Плавление кристалла происходит при такой температуре, когда энергия беспорядочного теплового движения достаточно велика, чтобы имевшийся в решетке порядок нарушился. Чем больше силы, действующие в решетке (см. разд. VII, 5), тем выше эта температура. Испарение также происходит тем труднее, чем выше силы, связывающие элементы решетки, так как при сильной связи число молекул, способных в результате колебаний энергии покинуть кристалл, относительно невелико. Это обстоятельство объясняет *слабую летучесть* ионных кристаллов.

При высокой температуре испарение некоторых ионных кристаллов все же становится заметным. Опыт показывает, что пары ионных кристаллов состоят из нейтральных молекул. Например, из кристалла хлористого натрия при испарении выделяются молекулы состава NaCl с ионной связью; эти молекулы обладают большим дипольным моментом, обусловленным содержащимися в них ионами. Причина образования молекул состоит в том, что для отделения с поверхности кристалла пар, состоящих из противоположно заряженных ионов, требуется значительно меньше энергии, чем для отделения ионов. Напротив, при конденсации паров ионных соединений молекулы сближаются настолько, что взаимодействие ионов соседних молекул становится равным взаимодействию ионов внутри самой молекулы. Вследствие этого происходит разрыв законченных внутримолекулярных связей.

Ионные кристаллы почти не проводят электрического тока, многие из них практически являются *изоляторами*. Для электрической проводимости самого по себе наличия ионов недостаточно, они должны, кроме того, обладать высокой подвижностью. Однако в ионном кристалле ионы удерживаются в узлах решетки слишком большими силами, чтобы их заставить двигаться, нужна

значительная энергия. Электроны в ионных кристаллах также не могут совершать поступательного движения, так как электроны, отделившиеся при образовании положительных ионов, сильно связаны с отрицательными ионами и не способны свободно перемещаться в решетке. Этим и объясняется низкая электрическая проводимость ионных кристаллов; она в основном обусловлена дефектами кристаллической решетки, которые облегчают взаимное перемещение ионов (см. разд. VII, 4 и VII, 6).

Некоторые из ионных кристаллов, несмотря на свои изолирующие свойства, способны намагничиваться, то есть они соединяют в себе свойства диэлектрика и металлического магнита. Эти вещества, так называемые *ферриты*, приобрели в последнее время большое практическое значение. Ферриты являются окислами металлов с общим составом $Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ (символ Me^{2+} означает какой-либо двухвалентный металл). В кристаллической решетке феррита атомы кислорода связывают валентные электроны атомов металла, поэтому она образована ионами металла и ионами O^{2-} . Вследствие этого электроны здесь оказываются столь же сильно связанными, как и в других ионных кристаллах (то есть энергетические уровни электронов в кристаллах ферритов очень низки в противоположность электронным уровням в металлических кристаллах), и чтобы они могли совершать поступательное движение, требуется большая энергия. Свойства феррита зависят от вида входящего в его состав металла. Применение ферритов в радиотехнике и в других областях электроники основано главным образом на том, что в малом объеме они могут достаточно сильно намагничиваться без возникновения индукционных вихревых токов, приводящих к потерям энергии.

Мерой силы связи между элементами решетки является *энергия решетки*. Она равна энергии, которая высвободилась бы, если бы элементы решетки, разделенные очень большими расстояниями (такими, что соответствуют их газообразному состоянию), соединились в кристалл при постоянной температуре. При определении энергии решетки ионного кристалла следует исходить из свободных ионов, а атомного кристалла — из свободных атомов. Энергию решетки различных кристаллов вычисляют из теплоты испарения, теплоты

связи, энергии ионизации и сродства к электронам. Она составляет, например, для LiF — 240 ккал/моль, для NaCl — 184 ккал/моль и для KI — 151 ккал/моль. Энергия решетки кристаллов, состоящих из схожих ионов, тем больше, чем меньше ионные радиусы, так как, чем ближе они находятся друг к другу, тем больше сила притяжения, действующая между ними.

Атомная решетка. В узлах решетки кристаллов, состоящих из одинаковых или близких по своим химическим свойствам составных частей, находятся нейтральные атомы, которые удерживаются вместе силами ковалентной связи, соответствующими их валентностям. К таким кристаллам принадлежат, например, алмаз, графит и карборунд (SiC). С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что в кристаллической решетке алмаза каждый атом углерода окружен четырьмя другими такими же атомами, находящимися от него на одинаковом расстоянии, равном $1,54 \text{ \AA}$, так что эти четыре атома углерода образуют вершины тетраэдра, в центре которого находится рассматриваемый атом. Каждый из этих четырех атомов углерода в свою очередь лежит в центре другого тетраэдра, образованного следующими четырьмя атомами углерода (рис. 102). Можно показать, что сила связи между соседними атомами углерода в алмазе такая же, как и между атомами углерода в органических соединениях с открытыми углеродными цепями. Из значений теплоты сгорания следует, что для алмаза разделению C—C -связи соответствует та же энергия, что и для алифатических углеводородов. Направления связей составляют между собой угол $109^\circ 28'$, соответствующий тетраэдрической симметрии. Следовательно, атомы углерода расположены в алмазе в том же тетраэдрическом порядке, как и в алифатических органических соединениях, а атомы углерода связаны между собой большими силами, свойственными ковалентным химическим связям. Этим объясняется большая твердость, высокая температура плавления и ничтожная летучесть алмаза. В алмазе не имеется молекул, так как все атомы углерода равномерно связаны друг с другом и не образуют каких-либо малых относительно замкнутых групп, которые могли бы означать молекулы. Но и целый кристалл нельзя рассматривать как какую-то гигантскую молекулу, по-

сколько молекула представляет относительно законченное химическое построение и ее характерный признак состоит в том, что молекулу нельзя разделить, не изменив при этом ее химических свойств. Кристалл алмаза, как, впрочем, и другие кристаллы с атомными связями, при делении или увеличении размеров не изменяет своих химических свойств (если при делении не возникают частицы коллоидных размеров).

По своей кристаллической структуре *графит* существенно отличается от алмаза. В кристалле графита

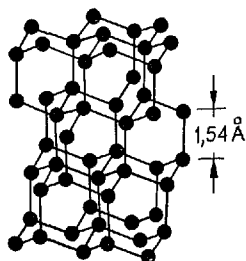


Рис. 102. Кристаллическая решетка алмаза.

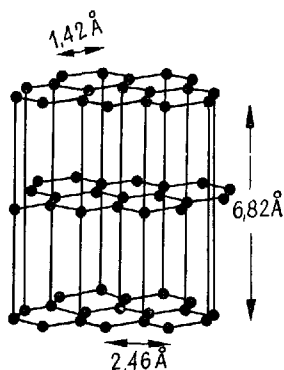


Рис. 103. Кристаллическая решетка графита.

атомы углерода находятся в углах плоских шестиугольников, стороны которых имеют длину 1,42 Å, эти шестиугольники примыкают друг к другу, как соты (рис. 103). Каждый атом углерода окружен тремя другими атомами углерода, находящимися от него на расстоянии 1,42 Å, четвертый же атом углерода расположен дальше, на следующей плоскости решетки. Параллельные плоскости решетки отстоят друг от друга на расстояние 3,41 Å, положение атомов в них повторяется через одну плоскость. Связь между атомами, лежащими в одной и той же плоскости, чрезвычайно сильна, поэтому температура плавления графита очень высока, а его летучесть ничтожна. Однако связь между отдельными плоскостями решетки существенно слабее, поэтому в направлении, параллельном плоскости решетки, графит легко

расщепляется¹. Шестиугольник структуры графита напоминает бензольное кольцо ароматических углеводов. Можно показать, что в графите три соседних атома углерода связаны силами такой же величины и того же вида, как и атомы углерода в органических соединениях ароматического типа (см. разд. VI, 9). В противоположность алмазу графит хорошо проводит электрический ток. Дело в том, что в алмазе имеются локализованные ковалентные двухцентровые связи и создающие их валентные электроны могут быть отделены от обоих связанных ими атомных остовов только путем разрыва связи под воздействием большой энергии. В бензольных же кольцах графита имеются π -электроны, вызывающие многоцентровые связи, характерные для ароматических соединений; эти электроны двигаются не только в пределах каждого отдельного кольца, но и могут переходить в графите от одного кольца к другому, так как в следующих друг за другом кольцах существует система связей, подобная системе сопряженных двойных связей, в которой π -электроны движутся также свободно (см. разд. VI, 8 и VI, 10).

Атомные решетки с ковалентными связями часто встречаются у кристаллов, которые состоят из разных, но не очень сильно отличающихся по своим свойствам элементов (такую решетку имеет, например, карборунд SiC); они должны обладать близкой электроотрицательностью, так как это не позволяет атомам одного элемента отделять электроны от атомов другого.

В кристаллах, состоящих из химически различных элементов, атомы более или менее *поляризованы*; в атомах, обладавших первоначально сферической симметрией, центры тяжести положительных и отрицательных электрических зарядов оказываются сдвинутыми. Атомы становятся диполями; в результате, кроме ковалентной связи, между ними возникает и электростатическое при-

¹ Нетвердые вещества, как правило, имеют низкую температуру плавления, так как оба эти свойства обусловлены малой величиной межатомных сил. Слоистая структура графита проявляется в том, что в нем сочетаются высокая температура плавления и очень малая твердость вещества. Однако мягкость графита совсем другого рода, чем, скажем, воска, так как она обнаруживается только в направлении, параллельном плоскостям решетки, вдоль этих плоскостей графит расщепляется на крошечные чешуйки.

тяжение. Такие кристаллы как бы образуют переход атомных кристаллов к ионным; во многих ионных кристаллах ионы деформированы, и наряду с электростатическим притяжением в них действует также ковалентная составляющая связи. Таким образом, в действительности ионная и атомная решетки представляют собой предельные случаи, между которыми существуют многочисленные переходные виды решеток. Во многих кристаллах связь между элементами решетки является частично ионной, а частично ковалентной (см. разд. VI, 5).

Атомные решетки обладают большой прочностью только тогда, когда элементы решетки связаны силами валентности. По-другому ведут себя, например, кристаллы инертных газов, состоящие из атомных решеток, между элементами которых действуют только слабые вандерваальсовы силы. По этой причине кристаллы инертных газов плавятся при очень низкой температуре, а их летучесть велика.

Кристаллические решетки металлов. В узлах таких решеток находятся положительные ионы металла, которые удерживаются электронами, более или менее свободно движущимися между элементами решетки. Металлическая связь в определенном смысле занимает промежуточное положение между ионной и ковалентной связями. В узлах решетки находятся ионы (ионный характер решетки), а связь осуществляется посредством электронов, принадлежащих одновременно многим атомам (ковалентный характер связи). Однако в металлах электроны связывают не по одной паре атомов, как в простейшей ковалентной связи, а принадлежат одновременно многим атомам. Электроны, движущиеся более или менее свободно в решетке металла, подобны газу, поэтому обычно говорят об электронном газе¹. (Подробно свойства металлов рассматриваются в разд. VII, 6.)

¹ Следует, однако, заметить, что аналогия между состояниями электронов, находящихся в металле, и молекул газа ограничена: молекулы газа могут получать любую энергию, в металлах же энергия электронов, согласно квантовой теории, однозначно определена соответствующим энергетическим уровнем. Энергетическое распределение электронов в металле подчиняется статистике Ферми.

Молекулярная решетка. Молекулы, находящиеся в узлах такой решетки, относительно самостоятельны, их атомы связаны между собой достаточно большими ковалентными силами. Молекулы же связаны друг с другом лишь относительно слабыми вандерваальсовыми силами (а иногда посредством водородных связей). Поэтому кристаллы с молекулярной решеткой имеют довольно низкую температуру плавления и легче испаряются, чем кристаллы с атомными решетками, связанными валентными силами. Подавляющее большинство

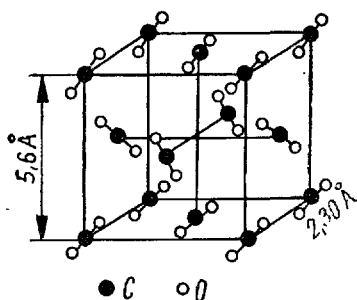


Рис. 104. Кристаллическая решетка двуокиси углерода.

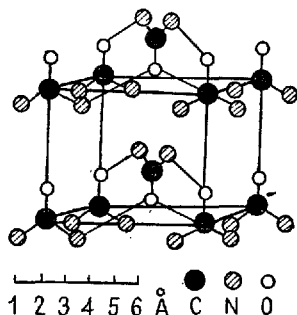


Рис. 105. Кристаллическая решетка карбамида.

органических соединений кристаллизуются с образованием молекулярных решеток. К ним относятся, например, двуокись углерода (рис. 104) и карбамид (рис. 105), в узлах их решеток находятся молекулы CO_2 и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ соответственно. В кристаллах этого вида молекулы образуют относительно законченные, отделенные друг от друга структурные элементы; поэтому можно однозначно установить, к какой молекуле принадлежит тот или иной атом. Нейтронный структурный анализ позволяет точно определить положение атомов углерода, кислорода и азота, и следовательно, структуру молекулы в целом.

Среди веществ с молекулярными решетками имеются такие, элементы которых связаны не силами Ван-дер-Ваальса (не имеющими определенной ориентации), а ориентированными силами химической связи, хотя последние здесь весьма слабы. К таким веществам относятся, в частности, лед, его молекулы соединены между

собой посредством водородных связей. В кристалле льда каждый атом кислорода окружен в тетраэдрическом порядке четырьмя атомами водорода (рис. 106). Два из них лежат на расстоянии $1,0 \text{ \AA}$ от атома кислорода (они связаны с ним силами валентности), два других, связанные слабыми силами водородных связей, находятся на расстоянии $1,7 \text{ \AA}$ от атома кислорода. Хотя

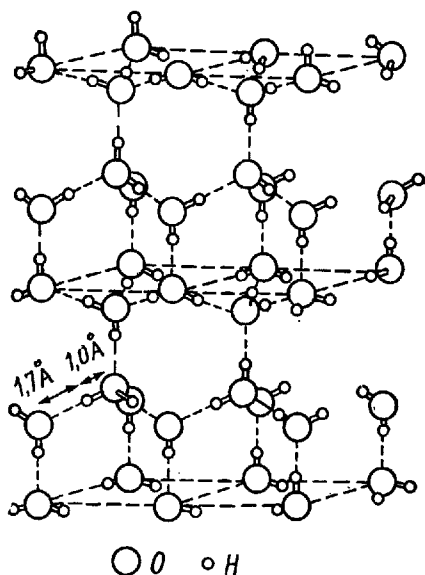


Рис. 106. Кристаллическая решетка льда.

и можно говорить о молекулах H_2O в кристалле льда, но они посредством водородных связей образуют простирающуюся по всему кристаллу решетку. Молекулы воды в кристалле льда упакованы неплотно (наиболее плотная упаковка в точке плавления должна соответствовать молярному объему 9 см^3 , в действительности же таковой для льда равен $19,6 \text{ см}^3$). Но даже в столь рыхлой структуре связи, исходящие из атомов кислорода, ориентированы. Кристаллическая структура (как и величина молярного объема) обусловлена тетраэдрической симметрией четырех кислородных связей. Наиболее плотная упаковка должна была бы соответствовать другим направлениям валентностей, что привело

бы к менее стабильному состоянию, чем действительное состояние льда (см. разд. VI, 11). При плавлении льда распространенная по всему кристаллу структура разрушается. В жидком состоянии каждая молекула воды уже не связана ориентированными водородными связями с соседними молекулами, поэтому при температуре плавления молекулы ближе прилегают друг другу, чем в кристалле льда, и таяние льда сопровождается уменьшением объема. Однако структура кристаллической решетки в какой-то степени сохраняется и в жидком состоянии H_2O , о чем свидетельствуют результаты рентгеноструктурного исследования воды (см. разд. VIII, 1).

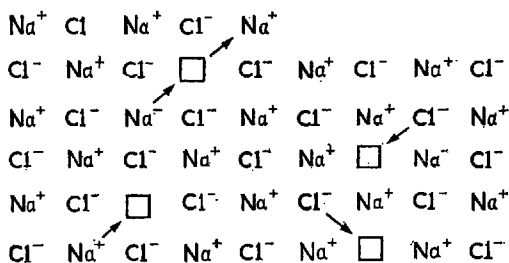
4. Реальные кристаллы, дефекты кристаллической решетки

В идеальном кристалле элементы решетки расположены в строгом порядке, распространенном на весь кристалл, но такие кристаллы не существуют в действительности. Известный беспорядок вызывает тепловое движение, так как элементы решетки колеблются в различных направлениях и их мгновенное расположение в какой-то мере неупорядоченно. Однако тепловое движение само по себе является причиной только слабого отклонения от свойств идеального кристалла, так как статистически в среднем центры колебаний расположены в том же порядке, какой соответствует решетке кристаллов.

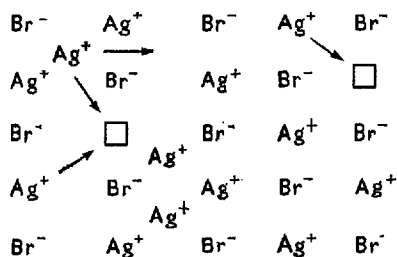
В реальном кристалле неизбежны отклонения другого рода, нарушающие порядок, характерный для решетки, и они означают уже настоящие дефекты решетки. Особо важную роль играют незанятые узлы решетки (вакантные узлы, дырки), в которых отсутствуют соответствующие элементы решетки.

За образование дырок или вакантных узлов в решетке в первую очередь ответственно тепловое движение. Хотя средняя энергия теплового движения имеет определенное значение, соответствующее температуре, энергия колебаний отдельных элементов решетки временно оказывается достаточно высокой для того, чтобы элемент решетки вырвался из предписанного ему места, соответствующего минимуму потенциальной энергии, оставив после себя пустоту (дырку). Если элемент ре-

шетки вырывается вблизи поверхности кристалла, то он достигает ее и может принять определенное участие в дальнейшем росте кристалла (дефект по Шоттки; рис. 107, а). Если же элемент покидает свое место внутри кристалла, то он вклинивается между другими элементами решетки, вызывая тем самым образование



а



б

Рис. 107. Схема (в плоскости) образования дырок в реальных кристаллах. Дефекты по Шоттки в кристалле NaCl (а); дефекты по Френкелю в кристалле AgBr (б).

Каждая стрелка показывает один из возможных переходов, вызванный перемещением элемента решетки и соответственно дырки.

дырки и междоузельное замещение (дефект по Френкелю, рис. 107, б). Рано или поздно в дырку переходит какой-либо соседний элемент решетки, если вследствие тепловых колебаний у него окажется достаточно энергии, чтобы, преодолев потенциальный барьер, переместиться из своего первоначального положения в соседний пустой узел решетки. Другими словами, элемент решетки покидает свое место с минимальной потенциальной энергией, проходит через промежуточное по-

ложение с более высокой потенциальной энергией и снова оказывается в положении с меньшей потенциальной энергией. Происходит *блуждание дырок*; с поверхности они попадают в глубину кристалла и там могут занять различные положения, создавая так называемые *дефекты конфигурации*. Дырки и междоузельные замещения образуются также в результате различных нарушений, происходящих в процессе роста кристалла или вследствие загрязнений. Междоузельные замещения возникают тем легче, чем меньше по своим размерам вклинивающиеся атомы или ионы по сравнению с остальными элементами решетки и чем менее плотно построена решетка.

Дырки существенно сказываются на тех свойствах кристалла, которые связаны с движением элементов решетки (диффузия, электропроводность). Относительно небольшое число дырок является причиной того, что транспортные процессы протекают в кристаллах во много раз медленнее, чем в жидкостях; в последних атомы и ионы почти так же плотно упакованы, как в соответствующих кристаллах, но в них содержится во много раз больше дырок.

Отклонение от стехиометрии. Дефекты решетки возникают также в том случае, если в отдельных ее узлах или между узлами находятся посторонние атомы или ионы. Состав таких кристаллов несколько отклоняется от предписываемого стехиометрическими правилами, хотя это обстоятельство не проявляется в скачкообразном изменении химических свойств, как того требуют классические законы стехиометрии. В так называемых бертоллидах¹ значительное изменение состава само по себе не оказывает заметного влияния на химические свойства, для них не выполняется закон постоянства весовых отношений. Отклонения от стехиометрии имеют существенное значение главным образом для кристаллов металлических сплавов, хотя в небольшой степени они весьма часто наблюдаются почти у всех кристаллов.

¹ Вещества, свойства которых изменяются скачкообразно, когда отношение их составных частей заметно отклоняется от стехиометрического отношения, называют дальтонидами. К ним относится, например, хлористый натрий; если отношение масс его составных частей отличается от 22,989 : 35,453, то, кроме свойств соли, у него обнаруживаются свойства металлического натрия или хлора.

Искажения решетки. Дырки и особенно междоузельные включения локально искажают кристаллическую решетку, в результате изменяются механические свойства, их окраска, возникает фосфоресценция и т. д.

Наряду с локальными дефектами решетки существуют так называемые *дислокации* (замещения), образующиеся по одному какому-то направлению вследствие неправильного положения многих элементов решетки (*линейные дефекты решетки*). Дислокации возникают в процессе образования кристалла под влиянием загрязнений или других причин, а также при деформации уже

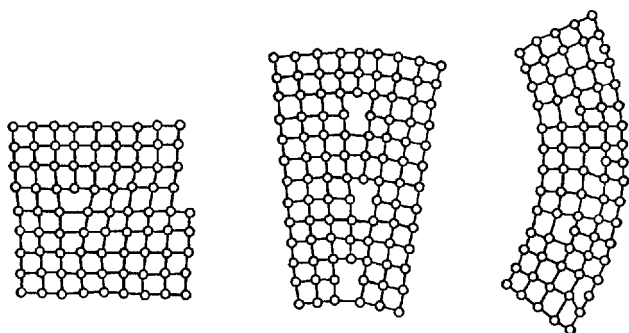


Рис. 108. Схемы различных смещений в одной плоскости кристаллической решетки.

выращенного кристалла. Обусловленные деформацией дефекты могут значительно отличаться друг от друга (рис. 108). В местах дислокаций связь между элементами решетки уменьшается, кристалл становится более рыхлым. Вследствие этого пластическая деформация становится возможной под воздействием существенно меньших сил, чем можно было бы ожидать, исходя из свойств идеального кристалла. Однако в ряде случаев дислокация приводит к повышению твердости вещества.

Мозаичная структура. С помощью рентгеноструктурных исследований установлено, что, вообще говоря, строгий порядок расположения элементов решетки не распространен на весь кристалл, а местами прерывается. Реальные кристаллы состоят из субмикроскопических блоков, мозаичных зерен с длиной ребра порядка 10^{-5} см и меньше, несколько отличающихся друг

от друга по своей ориентации. Подобная *мозаичная структура* часто обусловлена дислокациями. Вследствие указанных дефектов возникают субмикроскопические внутренние поверхности, отличающиеся по своим свойствам от внутренних областей мозаичных блоков.

Мозаичная структура и другие дефекты решетки по-разному влияют на различные свойства кристалла. В то время как под их влиянием термодинамические и калориметрические свойства заметно не изменяются, на некоторых механических свойствах, например твердости и пластической деформируемости, они сказываются весьма существенно. Очевидно, наименее чувствительны к дефектам те свойства, которые определяются усредненными свойствами всех элементов решетки. Только свойства элементов решетки, находящихся на *границах* мозаических зерен и в других дефектных локализациях, отличаются от свойств элементов, лежащих внутри зерен, но число таких пограничных элементов незначительно. Мозаичная структура в первую очередь влияет на свойства, которые определяются наиболее слабыми местами кристалла. Так, разрыв кристалла при растяжении происходит по самому слабому месту, и с этой точки зрения не важно, что для преобладающей части молекул связь является более сильной. К дефектам решетки, кроме того, чувствительны свойства кристалла, связанные с перемещением элементов решетки, в частности, отдельные электрические свойства.

Микрористаллические вещества. Многие твердые вещества, в действительности являющиеся кристаллическими (например, большинство металлов и углерод), невооруженному глазу кажутся аморфными. Исследования под микроскопом или посредством рентгеноструктурного анализа показывают, что они состоят из слипшихся и беспорядочно переплетенных между собой крошечных кристалликов, называемых *кристаллитами* (*микрокристаллические*, или *поликристаллические, вещества*). Микрористаллическое строение не следует смешивать с мозаичной структурой, так как кристаллиты (их размеры 10^{-2} — 10^{-4} см) значительно крупнее мозаичных зерен и состоят из большого числа их.

Средняя величина, форма и вид расположения кристаллитов относительно друг друга в поликристаллических веществах составляют *кристаллическую текстуру*

(кристаллическое строение), которая вместе с их внутренним строением определяет многие свойства макроскопических тел. Места контакта кристаллитов образуют *микроскопические внутренние поверхности* (а иногда также и пустоты), которые влияют на некоторые механические и электрические свойства. Тепловые свойства веществ очень мало чувствительны к таким относительно большим нерегулярностям. Механические же, а также отдельные химические и электрические свойства заметно, а иногда даже значительно зависят от текстуры вещества.

Кристаллическая текстура зависит от скорости кристаллизации, загрязнений, возникающих при кристаллизации или последующей перекристаллизации, механической и термической обработки приготовленного кристаллического вещества (последняя может, например, вызывать перекристаллизацию). При некоторых условиях даже небольшие загрязнения или малые специально вносимые примеси существенно изменяют некоторые свойства вещества. Это обстоятельство имеет большое значение с точки зрения практического применения металлических сплавов и керамических веществ. Ничтожные загрязнения могут существенно ухудшить, а малейшие добавки — улучшить не только физические, но и химические свойства ряда материалов. Часто химическая стойкость межкристаллитных слоев ниже, чем самих кристаллитов, составляющих основную массу вещества. Это приводит к тому, что по границам зерен распространяется окисление (коррозия) или другой химический процесс, значительно ускоряющий разрушение тела¹. Улучшение свойств сплавов металлов путем механической или термической обработки преимущественно основано на изменении кристаллической текстуры.

5. Силы в кристаллической решетке

Между элементами кристаллической решетки действуют большие силы притяжения. Следствием этого является когезия (сцепление), которая и делает кристалл твердым и более или менее прочным телом.

¹ Например, прессованный кусковой сахар распадается при растворении на кристаллики, так как межкристаллические слои растворяются быстрее, чем сами кристаллики.

Однако кристаллы обладают значительным сопротивлением не только на разрыв, но и на сжатие. Если стремиться приблизить друг к другу элементы решетки, то возникнут значительные силы отталкивания. Кристалл, как и любое другое тело определенной структуры, существует благодаря единству притяжения и отталкивания. Природа этих сил зависит от вида вещества кристалла, однако здесь обнаруживаются некоторые общие закономерности.

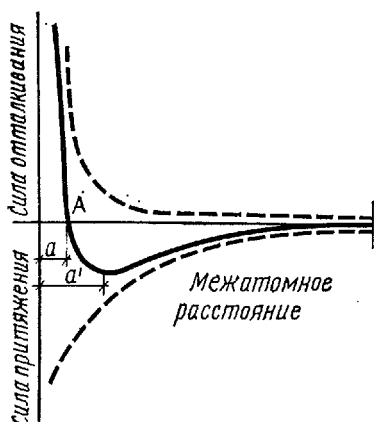


Рис. 109. Силы, действующие между элементами решетки кристалла.

Составные элементы кристаллической решетки расположены так, что результирующая сил притяжения и отталкивания равна нулю. Вокруг этих положений элементы решетки совершают колебания. Сила отталкивания уменьшается с увеличением взаимного расстояния между атомами значительно быстрее, чем сила притяжения¹. На рис. 109 зависимости сил отталкивания и силы притяжения от расстояния между атомами представлены соответственно в верхней и нижней его частях. Результирующая этих сил (сплошная кривая) при меньших расстояниях является силой отталкивания

¹ Если бы область действия силы отталкивания была больше, чем силы притяжения, то кристалл не мог бы возникнуть.

и при больших расстояниях — силой притяжения; в отсутствие внешнего воздействия равновесное положение элементов решетки соответствует такому расстоянию между ними, при котором результирующая сила равна нулю (точка A).

При сжатии кристалла атомы сближаются, тогда быстро возрастает сила отталкивания; поэтому сжимаемость кристаллов очень мала. Если же путем растяжения кристалла увеличивать расстояние между атомами, то результирующая становится силой притяжения. Итак, в обоих случаях сила, возникающая в результате внешнего воздействия, стремится вернуть элементы решетки в их первоначальное положение. Однако с увеличением межатомного расстояния сила притяжения растет только до определенного предела; при расстояниях, больших a' , она снова уменьшается. Сила, под воздействием которой атомы разойдутся на расстояние, большее a' , таким образом, оказывается достаточной, чтобы полностью отделить их друг от друга. Эту силу называют прочностью на разрыв, однако на практике разрыв кристаллов происходит под воздействием значительно меньших сил. Это обусловлено, с одной стороны, дефектами кристаллической решетки, а с другой — тем, что пластические деформации, вызываемые уже малыми внешними силами, изменяют силы, действующие между элементами решетки.

Тепловое движение в кристаллах состоит главным образом из колебаний атомов или молекул, находящихся в узлах решетки. В редких случаях молекулы со сферической или цилиндрической симметрией (например, H_2 , CH_4) совершают в кристаллах и вращательное движение, это удалось установить по величине молярной теплоемкости кристаллов (см. разд. VII, 9).

Как видно из рис. 109, кривая результирующей силы, действующей на атомы, асимметрична относительно точки равновесного состояния, то есть сила отталкивания для расстояния $a - \Delta a$ больше силы притяжения для расстояния $a + \Delta a$. Вследствие этого средняя точка колебаний с возрастанием их амплитуды сдвигается из положения A в сторону больших расстояний между атомами — кристалл расширяется. Таким образом, температурное расширение кристаллов является следствием асимметрии кривой результирующей силы, асимметрия

тем менее сказывается, чем ниже амплитуда колебаний; поэтому при *снижении температуры коэффициент температурного расширения*¹ *уменьшается*. При температуре, близкой к абсолютному нулю, он достигает предельного, нулевого, значения.

Коэффициент температурного расширения тем больше, чем меньше крутизна кривой. В свою очередь, чем меньше крутизна, тем выше при данной температуре амплитуда колебаний. То есть, чем более полого идет кривая, тем при большем расстоянии (для данной энергии колебаний) противодействующая сила достигает величины, достаточной для изменения направления движения колеблющегося тела на противоположное. Это обстоятельство объясняет зависимость между коэффициентом температурного расширения и точкой плавления.

Как известно, кристалл расплавляется при температуре, при которой амплитуда колебаний становится равной расстоянию между соседними элементами решетки, тогда в результате соударения элементов решетки друг с другом кристаллическая решетка разрушается. Согласно проведенным выше рассуждениям, этот процесс наступает при температуре тем более низкой, чем медленнее увеличивается сила в зависимости от расстояния. Поэтому кристаллы с большим коэффициентом температурного расширения расплавляются при более низкой температуре, чем кристаллы с малым коэффициентом температурного расширения.

Сжимаемость кристаллов также определяется крутизной названной кривой. Чем она больше, тем ниже сжимаемость, то есть тем больше должна быть сила, необходимая для уменьшения среднего расстояния между элементами решетки. Таким образом, вещества с малым коэффициентом температурного расширения, например алмаз, обладают низкой сжимаемостью и высокой точкой плавления, а вещества с большим коэффициентом температурного расширения, например щелочные металлы, — высокой сжимаемостью и низкой точкой плавления.

¹ Линейный коэффициент расширения равен относительному увеличению линейных размеров тела при повышении его температуры на 1 °C.

Итак, значительная часть свойств кристаллических веществ определяется взаимодействием сил притяжения и отталкивания. В этом единстве и борьбе противоположностей проявляется диалектика природы.

6. Металлы и их сплавы

Металлические элементы и образованные из них сплавы во многом отличаются от остальных элементов и их сплавов. Они обладают, например, высокой электро- и теплопроводностью, высокой отражательной способностью и пластичностью. Как показывает структурный анализ, металлическая связь осуществляется валентными электронами, находящимися между положительными ионами металлов, движущимися там более или менее свободно и в известной степени принадлежащими всей кристаллической решетке. Этот вид связи в некотором отношении приближается к нелокализованным связям, обусловленным π -электронами (которые существуют, например, в молекуле бензола).

Различие между металлами и неметаллическими элементами проявляется и в том, что первые, вообще говоря, кристаллизуются в решетку с наиболее плотной упаковкой шарообразных ионов. Подобной упаковке соответствуют кубическая плоскоцентрированная и гексагональная решетки (рис. 110). Координационное число для обеих решеток равно 12, следовательно, в них каждый ион имеет 12 непосредственно соседних ионов. Однако у некоторых металлов кристаллические решетки менее плотны, то есть их координационное число ниже (например, 8).

Большая часть неметаллических элементов находится в кристаллической решетке в виде молекул. Например, натрий и хлор оба одновалентны, однако в кристалле хлора присутствуют обособленные молекулы Cl_2 , оказывающие друг на друга лишь незначительное воздействие; каждый атом хлора имеет лишь одного непосредственного соседа. В кристалле натрия, напротив, каждый отдельный ион Na^+ имеет восемь непосредственных соседей¹. У хлора, как и у всех неметаллов,

¹ В газообразном состоянии присутствуют слабо связанные молекулы Na_2 , однако они расщепляются при образовании кристаллической решетки под воздействием сил, действующих со всех сторон.

координационное число равно валентности или, в случае многовалентных атомов, находится в стехиометрической связи с валентностью. У натрия, как и других металлов, не существует прямой связи между координационным числом и валентностью. Подобное различие определяется в первую очередь взаимным отталкиванием электронов внешней оболочки. В молекуле $\text{Cl}-\text{Cl}$ связывающему действию электронной пары противостоит взаимное отталкивание трех свободных электронных пар во

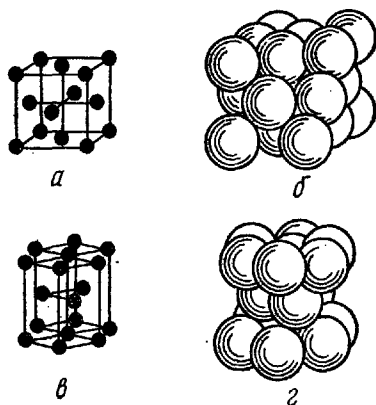


Рис. 110. Положения атомных ядер и соответствующее им пространственное заполнение кристалла при наиболее плотной упаковке в кубической (а, б) и гексагональной (в, г) решетках.

внешней электронной оболочке. После образования связи между электронами с противоположными спинами это обстоятельство препятствует возникновению более плотного соединения. Поэтому молекулы удерживаются в кристалле только относительно слабыми ван-дерваальсовыми силами. В атомах натрия (и вообще металлов) во внешней оболочке, кроме легко отщепляемых валентных электронов, других электронов нет; из-за отсутствия отталкивающего действия валентные электроны сами способны создать одну связь, которая равномерно распространяется по всей решетке¹.

¹ Отталкивание законченных электронных оболочек, конечно, проявляется и в кристаллах, когда ионы подходят друг к другу слишком близко.

Металлы независимо от их валентности образуют, вообще говоря, кристаллы с металлической связью высокой симметрии и с высоким координационным числом. Неметаллические элементы, напротив, в зависимости от своей валентности образуют более или менее сложные молекулы или кристаллические решетки, не проводящие электрического тока. У переходных элементов валентные и металлические связи действуют совместно. При более высокой температуре металлическая связь, обуславливающая менее упорядоченное состояние, более устойчива; при более низких температурах, наоборот, преобладает локализованная валентная связь, соответствующая большей упорядоченности. Так, стабильной модификацией олова при температуре выше 18°C является истинный металл, кристаллизованный в решетку с наиболее плотной упаковкой сферических ионов, в то время как при более низких температурах устойчивее серое олово, представляющее собой кристалл неметаллического характера с атомной связью.

Вследствие высокого координационного числа металлических кристаллов на связь двух соседних атомов приходится меньшее число электронов, чем при ковалентной связи. Например, в кристалле серебра координационное число равно 12, причем атом серебра обладает одним валентным электроном; таким образом, на непосредственную связь двух соседних атомов серебра приходится в среднем только $\frac{1}{6}$ электронного заряда валентных электронов. В алмазе, напротив, соседние атомы углерода удерживаются двумя электронами, то есть здесь электронный заряд, участвующий в связи между двумя соседними атомами, в двенадцать раз выше, чем у серебра. Поэтому алмаз и подобные ему кристаллы значительно тверже и обладают более высокой температурой плавления, чем серебро и другие металлы, а также существенно отличаются от них в других отношениях.

Для деформируемости металла играет роль и то обстоятельство, что его атомы удерживаются друг около друга нелокализованными электронами. Поэтому металлическая связь не ориентирована, но вследствие плотной упаковки и большого числа соседних атомов достаточно сильна; здесь элементы решетки покоятся, так сказать, на «большой поверхности». Благодаря этому

облегчается обработка металла путем прокатки, прессования и т. д. Изменение формы частиц металла, то есть сдвиг его атомов относительно друг друга, не приводит к изменению связанного состояния, элементы кристаллической решетки в известной степени катятся друг относительно друга, а их связанность остается после перестройки кристаллической решетки сильной (в некоторых случаях она даже усиливается). У алмаза и других кристаллов с атомной связью значительное изменение формы кристаллов возможно только путем разрыва локальных электронных пар (то есть путем освобождения химической связи); этот процесс требует существенно больших сил.

В кристаллах с атомной связью образуются законченные электронные оболочки с электронными парами. Согласно принципу Паули, в эти оболочки не могут поступать другие электроны; поэтому координационное число здесь определяется валентностью (валентные кристаллы). В металлических соединениях, содержащих нелокализованные электроны, напротив, насыщения валентности не происходит, *вследствие этого координационное число металлических кристаллов определяется в первую очередь заполнением пространства атомами*; влияние валентности и других специфических свойств здесь существенно меньше.

Наряду с общими свойствами металлических связей проявляются также индивидуальные особенности элементов (спин, орбитальный момент и т. д.); другими словами, в металлах, *кроме металлической связи, проявляется ионная и ковалентная связи*. Это обстоятельство тоже оказывает влияние на структуру кристаллической решетки (например, координационное число в кристаллической решетке щелочных металлов равно 8, тогда как чистой металлической связи соответствует число 12).

Нелокализованный характер металлических связей проявляется и в том, что различные металлы могут соединяться между собой в отношениях, не отвечающих их валентностям. Сплавы можно рассматривать как твердые растворы, хотя физические свойства некоторых сплавов стехиометрического состава (например, Ni_3Fe , AuCu_3 , FeCo) свидетельствуют о существовании у них и ковалентной связи.

По своей структуре сплавы делятся на две группы. В *сплавах замещения* каждый атом легирующего металла заменяет атом основного металла; поэтому в кристаллической решетке таких сплавов каждый атом занимает строго определенное место (если не учитывать неизбежных дефектов решетки). В *межрешетчатых* сплавах, напротив, легирующие, как правило, неметаллические атомы (например, атомы углерода, бора, азота и водорода) занимают промежуточное положение между узлами решетки металла. Межрешетчатые сплавы возникают тем легче, чем мельче легирующие атомы и чем рыхлее решетка металла; сплавы замещения образуются из металлов, атомы которых имеют приблизительно одинаковые размеры.

Некоторые свойства кристаллов, в частности электропроводность, существенно зависят от того, в каком энергетическом состоянии находятся электроны. Известно, что электроны свободных атомов могут находиться только в определенных квантовых состояниях (см. разд. II, 1). Если два атома образуют единую систему, согласно законам квантовой механики, квантовые уровни их электронов расщепляются, и такая система будет иметь два тесно прилегающих друг к другу энергетических уровня. Если же в одной системе (одном кристалле) объединены N атомов, то каждый отдельный энергетический уровень расщепляется на N уровней. При большом N многие расщепленные уровни лежат настолько близко друг к другу, что практически сливаются в одну полосу.

На рис. 111 схематично показано образование энергетической полосы для системы, состоящей из 5 атомов. Энергия как функция взаимного расстояния между атомами имеет минимум, соответствующее ему расстояние равно постоянной решетки. Расщепленные уровни тем дальше отстоят друг от друга, чем слабее связаны электроны. Соответственно этому у металлов относительно высокого порядкового номера расщепленные рентгеновские уровни квантовых состояний K - и L -оболочек лежат очень близко, поэтому рентгеновские спектры металлов состоят из относительно тонких линий. Однако уровни внешних оболочек расщепляются сильнее, и это приводит к появлению более или менее (в зависимости

от природы элементов) широких энергетических полос, которые могут частично перекрываться.

Вследствие образования в кристаллах энергетических зон энергия электронов может принимать только такие значения, которые соответствуют какой-либо зоне (в случае трехмерного кристалла — так называемой зоне Бриллюэна). Между двумя зонами находятся «запрещенные» зоны, и электроны с соответствующими им энергиями в кристалле отсутствуют.

Для энергетических зон кристалла сохраняется действие принципа Паули: на каждом отдельном уровне

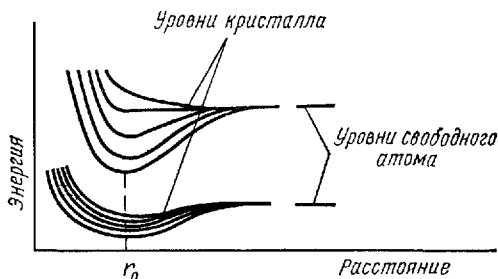


Рис. 111. Расщепление двух энергетических уровней при объединении атомов в общую квантовомеханическую систему (схематически показанное на примере 5 атомов); r_0 — постоянная решетки в данном направлении.

полосы могут находиться только два электрона с противоположными спинами. Согласно общей закономерности, при относительно низких температурах прежде всего заполняются наиболее глубокие уровни. Если кристалл состоит из N одновалентных атомов (например, щелочного металла), то основное состояние свободных атомов будет расщеплено на N уровней. Поскольку N валентных электронов занимают только $N/2$ уровней, то в энергетической зоне остаются свободными уровни, энергия которых больше энергии уже заполненных уровней. В таких кристаллах электроны при незначительных затратах энергии способны легко переходить на более высокие уровни, поэтому они способны легко перемещаться в электрическом поле. Таким образом, кристаллы, у которых энергетическая зона валентных электронов (*валентная зона*) в основном состоянии имеет

свободные уровни, хорошо проводят электричество и проявляют характер *металлов* (рис. 112). Однако если валентная зона полностью занята, то находящиеся в ее пределах электроны не могут двигаться под воздействием электрического поля. Поэтому поступательное движение электронов возможно только тогда, когда они могут перейти в более высокую энергетическую зону. Если следующая зона расположена далеко, для такого перехода требуется большая энергия (рис. 112, *в*), тогда электроны практически неподвижны и кристалл является *изолятором* (например, ширина запрещенной

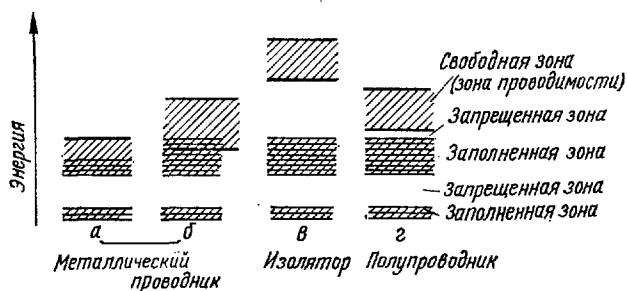


Рис. 112. Относительное расположение энергетических зон в кристаллах с различными свойствами.

а—одновалентный металл (валентная зона является одновременно зоной проводимости); *б*—двухвалентный металл (валентная зона и зона проводимости перекрываются); *в*—изолятор; *г*—полупроводник (зона, заштрихованная крест-накрест, полностью заполнена, просто заштрихованная зона—свободная).

зоны у алмаза составляет 6 эВ, а кристалла ZnO — 2,2 эВ). Если же следующая энергетическая зона находится совсем близко или даже перекрывается с нижней, переход электрона осуществляется лишь при незначительной энергии и кристалл хорошо проводит электрический ток. Например, кальций двухвалентен, в его кристалле наиболее низкие уровни валентности заняты. Однако кальций является хорошим проводником, потому что, как это следует из его спектра мягкого рентгеновского излучения, уровень (свободный в основном состоянии), возникший в результате расщепления первого уровня возбуждения, перекрывается с основной полосой (рис. 112, *б*). Под воздействием внешнего электрического поля электроны легко переходят на ближайшие свободные энергетические уровни, что и обуславливает

хорошую электропроводность кристалла. Вообще говоря, хорошими проводниками электричества являются кристаллы, у которых валентная зона не полностью заполнена, то есть она одновременно является зоной проводимости. Проводимость металлов возрастает с понижением температуры, так как уменьшение амплитуды колебаний элементов кристаллической решетки повышает свободу движения электронов. При температуре вблизи абсолютного нуля проводимость возрастает чрезвычайно сильно, сопротивление падает практически до нуля. Это явление сверхпроводимости¹ в последнее время используется на практике для сохранения без потерь токов, индуцированных в замкнутом контуре.

7. Полупроводники

Электронные полупроводники занимают в известном смысле промежуточное положение между металлами-проводниками и диэлектриками-изоляторами. К ним относятся проводники, удельная электропроводность которых при комнатной температуре лежит в интервале $1-10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В отличие от металлов у полупроводников электропроводность с повышением температуры возрастает по экспоненциальному закону. Она заметно изменяется также под влиянием малых количеств чужеродных веществ (загрязнений или примесей), при малых отклонениях от стехиометрического состава, а также под действием света и т. д. У некоторых полупроводников наряду с электронной наблюдается также ионная проводимость.

Полупроводниками преимущественно являются кристаллические вещества, однако полупроводниковыми свойствами обладают также некоторые стеклообразные и макромолекулярные вещества и даже жидкости. По химическому составу полупроводники значительно отли-

¹ Современная квантовая теория объясняет сверхпроводимость спецификой парного взаимодействия валентных электронов с квантами колебаний кристаллической решетки (фононами); специфика эта состоит в появлении так называемой энергетической щели, отделяющей заполненные уровни от свободных, причем преодоление этой щели за счет теплового движения оказывается возможным лишь при нагревании до некоторой, строго определенной критической температуры. — *Прим. ред.*

чаются друг от друга. В настоящее время наибольшее значение имеют кристаллы с ковалентной связью и атомными решетками (например, германий, кремний, карборунд). Однако встречаются полупроводники с ионными и молекулярными кристаллическими решетками.

Рассмотрим наиболее общие особенности структуры полупроводников и причины их отличия от металлических проводников. Электроны проводимости полупроводников принадлежат атомам, ионам или молекулам, от которых они сначала должны быть отделены. Это происходит главным образом в результате теплового движения; чем выше температура, тем больше энергия теплового движения и тем больше электронов проводимости. При снижении температуры число таких электронов уменьшается и проводимость полупроводника падает.

Когда от одного элемента решетки полупроводникового кристалла отделяется и начинает поступательное движение электрон, возникают два нарушения: в одном месте, которое покидает электрон, образуется *электронная дырка*, а в другом — появляется избыточный электрон. Проводимость электричества тесно связана с их перемещением (см. разд VII, 5).

Как мы уже говорили в предыдущем разделе, в полупроводниковых кристаллах электронные уровни расположены так, что валентная зона, полностью занятая электронами, и незанятая полоса проводимости лежат близко друг к другу (на расстоянии, меньшем 1 эВ; рис. 112, г). Но при низких температурах энергия внешнего электрического поля еще недостаточна, чтобы поднять электроны через запрещенную зону. С повышением температуры энергия теплового движения растет (при комнатной температуре она составляет 0,026 эВ), все больше электронов переходит в пустую зону проводимости, и поскольку там они могут легко двигаться, то кристалл становится проводящим. Кристаллы такого вида называются собственно полупроводниками (к ним принадлежат, например, кремний и германий); их проводимость относительно мала, но с повышением температуры она растет по экспоненциальному закону. Электропроводность полупроводников возрастает также под действием излучения, если энергия фотона $h\nu$ достаточна, чтобы перебросить электроны через запрещенную зону.

В полупроводниках в переносе электричества, кроме электронов, переселенных в зону проводимости, принимают участие и электронные дырки, образованные в нижней зоне. В такую дырку под действием электрического поля могут переходить электроны из нижней области зоны проводимости, таким образом, дырка перемещается и принимает участие в проводимости. Формально дырка ведет себя как положительный заряд: она как бы притягивает к себе электрон, который в результате этого перескакивает в пустое место. Таким образом, перемещение электронной дырки равнозначно движению положительного элементарного заряда.

Некоторые из неметаллических кристаллов под влиянием небольших количеств примеси становятся электронными проводниками. Это так называемые полупроводники с примесной проводимостью; в последнее время они приобрели очень большое практическое значение. В полупроводниках одного типа примесные атомы легко отдают электроны, то есть являются донорами электронов (например, в кристаллах кремния или германия это фосфор, сурьма или мышьяк, в ZnO — избыток цинка). Электронные уровни примесных атомов-доноров в кристалле лежат непосредственно (на расстоянии порядка 0,01 эВ) под пустой зоной проводимости (рис. 113) так, что электроны с них легко переходят в эту зону и повышают электропроводность полупроводника. Подобные полупроводники называются *избыточными полупроводниками или полупроводниками n-типа*. В них электрический ток проводится электронами, отданными донорами. К полупроводникам n-типа относятся TiO_2 , CdS , V_2O_5 , CdO , Ag_2S , HgS , Al_2O_3 .

Полупроводниковые свойства создаются также примесными атомами, легко воспринимающими электроны, так называемыми *акцепторами* (например, в кристаллах кремния или германия роль акцепторов выполняет бор или галлий). Незаполненные электронные уровни акцепторных примесей находятся непосредственно над полностью заполненной валентной зоной кристалла (рис. 113), и на них легко переходят электроны из этой зоны. А в первоначально заполненной зоне возникают электронные дырки, в которые могут переходить соседние электроны, и кристалл становится проводящим. Такого рода полупроводники называют *дырочными полупровод-*

никами или полупроводниками *p*-типа. Полупроводниками *p*-типа являются Cu_2O , Ag_2O , Cu_2S , Te , Se , Hg_2O , NiO , MnO , SnO .

Примесная проводимость может возникать и в результате химических реакций. Так, кристаллы некоторых окислов металлов с переменной валентностью в процессе незначительного восстановления становятся полупроводниками *n*-типа, а посредством незначительного окисления приобретают дырочную проводимость (полупроводники с восстановительной или окислительной проводимостью). Многие собственно полупроводники, например

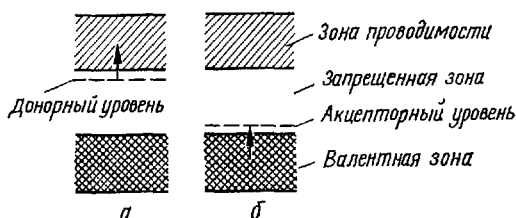


Рис. 113. Расположение энергетических зон в полупроводниках *n*-типа (а) и *p*-типа (б).

Si , Ge , PbTe , SiC , FeS , можно превратить в полупроводники *n*- или *p*-типа путем соответствующего выбора добавок. Элементы V группы периодической системы (мышьяк, сурьма и т. д.), которые имеют на один валентный электрон больше, чем германий, представляют по отношению к нему донорные добавки и превращают его в полупроводник *n*-типа; элементы III группы (индий, галлий и т. д.), у которых число валентных электронов на единицу меньше, чем у германия, превращают его в полупроводник *p*-типа. Удастся также одну часть одного и того же кристалла сделать полупроводником *p*-типа, а другую — *n*-типа; это имеет практическое значение, например, при выпрямлении электрического тока.

Среди органических веществ также встречаются электронные проводники, проводимость которых возрастает с повышением температуры (например, антрацен, коронен, фталоцианин). Хорошими полупроводниками являются макромолекулярные соединения, имеющие длинные цепи сопряженных двойных связей ($\dots -\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\dots$). Сопряженные двойные связи

(несмотря на обычный вид обозначения) не локализованы на двух атомах, а скорее π -электроны, вызывающие вторые связи, распределены относительно равномерно между всеми атомами углерода, связанными последовательностью сопряженных двойных связей, то есть образуют многоцентровую связь (см. разд. VI, 7 и VI, 10). π -Электроны движутся более или менее свободно вдоль всей цепочки сопряженных двойных связей и вследствие этого система сопряженных двойных связей по некоторым свойствам подобна металлам.

В системе сопряженных двойных связей свободно движущиеся электроны при определенных условиях могут переходить от одной молекулы к другой, так что макроскопическое тело в целом становится электронным проводником. Подвижность электронов внутри системы сопряженных двойных связей, а также частота их переходов к другим молекулам возрастает с повышением температуры, чем и обусловлены полупроводниковые свойства такой системы. Среди органических полупроводников существуют и светочувствительные полупроводники. При соответствующей обработке полупроводниками становятся полистирол, полиакрилонитрил и другие синтетические макромолекулярные соединения. По-видимому, некоторые важные макромолекулярные природные вещества, например хлорофил, белки, также обладают полупроводниковыми свойствами.

Применение полупроводников расширяется с каждым днем. В настоящее время они просто незаменимы в электронике, радиотехнике и электротехнике для изготовления выпрямителей, транзисторов, фотоэлементов и т. д.

Структурные свойства полупроводников представляют интерес и с точки зрения химии, в первую очередь для катализа окислительно-восстановительных реакций. Поскольку сущность окисления заключается в отдаче электронов, а восстановления — в получении электронов, действие катализаторов окислительных процессов повышается благодаря их p -проводимости, если каталитическая реакция идет посредством передачи электронов.

8. Сверхчистые вещества

Идеальные кристаллы являются материальными системами, образованными из одних и тех же или нескольких, но точно определенных видов атомов или молекул. Однако в действительности по-

добных кристаллов не существует, в реальных кристаллах, помимо геометрических дефектов решетки, всегда имеются какие-либо загрязнения, примеси. Чтобы судить о влиянии малых загрязнений, нужно знать требования к чистоте материала. Степень достижимой чистоты того или иного вещества определяется уровнем развития методов его получения. В свою очередь этот уровень в значительной мере зависит от требований практики. Оба фактора изменяются с развитием техники, соответственно этому изменяются и требования к чистоте. Так, в 1940 г. считалось вполне удовлетворительным, если полупроводники содержали не более $10^{-2}\%$ примесей. В настоящее же время стремятся получать вещества, в которых содержание неконтролируемых примесей составляет не больше $10^{-10}\%$! Допустимый уровень содержания различных примесных веществ зависит не только от их собственных свойств, но и от того, в какой мере они влияют на свойства основного материала (например, насколько уменьшается его прочность вследствие нарушений кристаллической решетки).

Современная промышленность, в частности радиотехника, атомная энергетика и т. д., выдвигает очень высокие требования к чистоте некоторых веществ. С развитием техники все большую роль начинают играть определенные свойства материалов, которые изменяются даже под влиянием исчезающе малых количеств примесей. Действие последних обусловлено либо их специфическими свойствами, либо их влиянием на кристаллическую текстуру основного материала.

Крупная, прежде всего электротехническая, промышленность предъявляет высокие требования к чистоте меди. Электропроводность меди значительно снижается даже при наличии в ней малых количеств примесей. Для электротехники удовлетворительными считаются медные проводники с содержанием примесей не выше $0,1\%$.

В последние десятилетия с целью повышения коэффициента полезного действия паровых машин в котлах получают пар все более высокого давления, а для этого требуется значительно более чистая вода, чем в котлах низкого давления.

Сравнительно недавно наиболее чистыми веществами считались приготавливаемые для химического анализа химикаты с содержанием примесей не выше $0,01-0,001\%$. Только по отношению к веществам, применяемым в спектральном анализе, к так называемым спектроскопически чистым веществам, требования были более высокими.

Требования к чистоте материалов существенно возросли в результате развития полупроводниковой техники и атомной промышленности.

Как мы уже отмечали, для изменения полупроводниковых свойств (см. разд. VII, 7) достаточно присутствия примесей в концентрациях $10^{-8}-10^{-9}\%$, уже в таких количествах они существенно влияют на электрические свойства полупроводников. Так, германий или кремний не пригодны как полупроводники, если в них на 10 млрд. атомов основного вещества приходится 1—2 атома меди или мышьяка. Потребовалось разработать соответствующие надежные методы точного контроля состава полупроводников, а также методы точной дозировки необходимых добавок в таких ничтожно малых относительных количествах. Здесь не пригодны обычные методы химического анализа, часто не достаточны и самые чувствительные методы физических исследований (спектроскопия, масс-спек-

троскопия). В таких случаях в качестве меры чистоты могут служить сами достигнутые свойства (полупроводниковые свойства или их изменения под внешним воздействием).

Высоки требования и к чистоте материалов, применяемых в атомной промышленности, в первую очередь материалов, используемых в реакторах. С одной стороны, необходимо, чтобы механические свойства (прочность и т. д.), устойчивость к коррозии, а иногда и электрические свойства конструкционных материалов заметно не изменялись под воздействием различных излучений, а с другой стороны, делящееся вещество и конструкционные материалы не должны поглощать больше нейтронов, чем это требуется для нормального течения реакции. Присутствие в делящихся материалах примесей с большим поперечным сечением захвата нейтронов (например, бора, кадмия, гафния, гадолиния) допустимо в количествах, не превышающих миллионных долей процента.

Химия полимеров также нуждается в очень чистых материалах, так как свойства некоторых высокополимерных соединений изменяются даже при исчезающе малых количествах примесей (см. разд. VIII, 3).

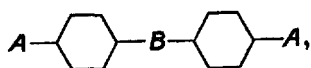
Однако, несмотря на все сказанное, абсолютно чистых веществ по-прежнему не существует. Металл с чистотой 99,99999999%, то есть относительной концентрацией примесей $10^{-10}\%$, все же содержит очень большое число посторонних атомов, в 1 г-а его (например, в 27 г алюминия) среди $6 \cdot 10^{23}$ его атомов все же находится около 10^{11} посторонних атомов, среди которых, по-видимому, встречаются атомы всех химических элементов.

Кристалл как система однородных атомов, ионов или молекул является в сущности только пределом, к которому по мере развития науки, потребностей практики и методов получения чистых веществ можно лишь подходить все ближе и ближе.

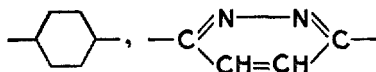
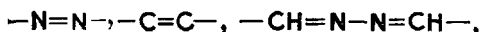
9. Жидкие кристаллы

Наиболее характерным макроскопическим свойством кристаллов является анизотропия (то есть зависимость некоторых свойств от направления), а жидкостей — изотропия. Существуют, однако, кристаллические вещества (*p*-азоксифенетол, *p*-азоксианизол), которые плавятся при определенной температуре, но возникающие из них жидкости анизотропны, им свойственно двойное лучепреломление света. Некоторые из таких жидкостей мутны, причем вызывающие мутность частицы невозможно удалить путем фильтрования. Находящиеся в таком агрегатном состоянии вещества называются жидкими кристаллами (*кристаллическими жидкостями, мезоморфным состоянием*). Если жидкие кристаллы продолжать нагревать, то при определенной температуре они превращаются в изотропную жидкость.

В состоянии жидких кристаллов могут находиться вещества, состоящие из длинных молекул. Их структура в основном принадлежит к следующему типу:



где связанная с бензольными кольцами средняя часть B представляет собой относительно прочную атомную группу вытянутой формы



Концевые группы могут быть обычными или разветвленными цепями углеводородов, алкоксильными цепями $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O}-$, цепями эфиров карбоновых кислот $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}-$ и т. д. Средняя часть удерживает бензольные кольца в направлении продольной оси достаточно жестко, однако вращение вокруг оси возможно. Длина средней части и обоих бензольных колец составляет, как правило, не более 10—12 Å, ширина местами достигает 3—5 Å.

Как показывает рентгеноструктурный анализ, в жидких кристаллах часть молекул образует связки или слои, в результате чего устанавливается определенный порядок в расположении молекул. Но этот порядок распространяется не на все тело, а на сгустки, состоящие из многих миллионов молекул, но все же субмикроскопические, которые и обуславливают анизотропию. В целом такие частицы движутся беспорядочно, что обуславливает жидкое состояние. Предпосылкой возникновения жидких кристаллов являются соответствующие формы молекул и положение атомных групп, притягивающих соседние молекулы и способствующих их параллельному расположению.

Известны два состояния жидких кристаллов: смектическое и нематическое.

В *смектическом* состоянии молекулы в сгустках не только расположены параллельно своим продольным осям, но и соединены перекрестными связями, в резуль-

тате чего образуются слои. Такие жидкости имеют большую вязкость (в 3—5 раз больше, чем жидкости в нематическом состоянии при одинаковой температуре). Частицы в таких жидкостях перемещаются, как бы скользя относительно друг друга. На стеклянной пластинке они образуют капли с уступами, края которых ограничены тонкими зигзагообразными линиями, особенно хорошо видимыми в поляризованном свете. На свойства жидкостей в смектическом состоянии магнитное поле не оказывает влияния. Смектическое состояние возникает при плавлении веществ, в которых силы когезии, связывающие молекулы, перпендикулярны направлению оси последних (например, этил-*p*-азоксибензоат, *n*-октил-*p*-азоксициннамат).

Нематическое состояние более близко к изотропной жидкости, чем смектическое. Здесь молекулярные сгустки состоят также из параллельных друг к другу молекул, но они не связаны друг с другом существенными силами когезии.

В нематических жидкостях молекулы образуют подобие связки, в пределах которой молекулы могут двигаться в направлении своих продольных осей (в смектическом состоянии это невозможно). Жидкости в нематическом состоянии оптически одноосны, во внешнем магнитном поле связи ориентируются вдоль его силовых линий. Вследствие этого нематические жидкости, кажущиеся мутными из-за беспорядочного расположения пучков, прозрачны в направлении силовых линий магнитного поля.

Но их вязкость возрастает в направлении, перпендикулярном силовым линиям, так как параллельно ориентированные пучки мешают протеканию жидкости в направлении, перпендикулярном их длине. Нематические жидкости образуют, например, *n*-азоксанизол и бензальбензидин.

Некоторые вещества могут находиться как в смектическом, так и в нематическом состоянии. При плавлении они сначала переходят в смектическое состояние, в процессе дальнейшего нагревания при определенной температуре возникает нематическое состояние. Это обусловлено тем, что смектическое состояние ближе к кристаллическому, а нематическое — к изотропной жидкости.

Структура некристаллических макроскопических тел (жидкости и полимеры)

1. Структура жидкостей

Жидкости занимают определенный объем, который может изменяться лишь в незначительной степени и то под действием высокого давления, следовательно, сжимаемость жидкостей мала. Однако жидкости не имеют собственной формы, они принимают форму в соответствии с действующими на них внешними силами, и эта форма легко изменяется при весьма небольших усилиях. Поэтому жидкости занимают промежуточное положение между газами и твердыми телами.

Собственный объем и большая по сравнению с газами плотность жидкостей (при комнатной температуре и атмосферном давлении она примерно в тысячу раз превышает плотность газов) говорят о том, что в них молекулы находятся очень близко друг к другу (на расстоянии, приблизительно в десять раз меньшем, чем в газах) и что потенциальная энергия, определяемая силами притяжения между молекулами, в среднем превышает кинетическую энергию теплового движения. Незначительная сжимаемость жидкостей обусловлена тем, что силы отталкивания, также действующие между молекулами в жидкостях, как и в кристаллах (см. разд. VII, 5), являются значительно более короткодействующими, чем силы притяжения. В жидкостях молекулы в результате взаимного притяжения приближаются друг к другу в среднем на такое расстояние, при котором сила притяжения компенсируется силой отталкивания. С повыше-

нием давления расстояние между молекулами уменьшается, что приводит к значительному возрастанию сил отталкивания. Поэтому даже при больших внешних воздействиях возможны лишь малые изменения объема.

При плавлении кристаллов их объем изменяется относительно слабо (большинство веществ при плавлении расширяется, однако некоторые, в частности вода, сжимаются; см. разд. VII, 3); отсюда следует, что расстояние между атомами, ионами или молекулами в жидкостях почти такое же, как в кристаллах, — различие составляет всего несколько процентов.

В отсутствие внешнего силового воздействия жидкость под влиянием внутренних сил (проявляющихся, например, в поверхностном натяжении) принимает шарообразную форму. Но поскольку поверхностное натяжение жидкости мало, шарообразная форма изменяется даже при очень слабом воздействии. Внутренние силы в жидкости не в состоянии преодолеть беспорядочное тепловое движение, они недостаточны для того, чтобы определенным образом упорядочить расположение молекул по всему объему жидкости подобно тому, как это имеет место в кристалле. Плавление кристаллов происходит именно тогда, когда кинетическая энергия молекул, возрастающая с повышением температуры, разрушает существующий в кристалле порядок. Однако в жидкостях средняя кинетическая энергия теплового движения еще недостаточна, чтобы все молекулы отошли друг от друга на большие расстояния.

Отсутствие собственной формы уподобляет жидкое состояние газообразному. Тем не менее по своему внутреннему строению жидкости существенно отличаются от газов; так что старое представление, согласно которому жидкости рассматривались просто как газы, но сжатые до большой плотности, оказалось необоснованным. В газах молекулы находятся друг от друга в среднем на расстоянии, значительно превышающем их собственные размеры и поэтому могут беспрепятственно двигаться между каждыми двумя соударениями. Напротив, в жидкостях молекулы лишены свободы передвижения, они более или менее плотно «упакованы» в занимаемом жидкостью макроскопическом объеме. Молекула получает возможность изменить свое местоположение только тогда, когда вследствие теплового движения по сосед-

ству с ней плотность «упаковки» уменьшается и возникает пустота — «дырка», в которую она может перейти. В жидкостях, где молекулы не могут двигаться свободно и прямолинейно, теряет свой смысл понятие средней длины свободного пробега, являющейся важным свойством газов. В жидкостях возникает *много больше «дырок»*, чем в кристаллах; этим и объясняется существенно меньшая вязкость (большая подвижность) жидкостей и большая скорость происходящих в них транспортных явлений (диффузии и т. д.).

В тепловую энергию жидкостей, помимо колебаний атомов внутри молекул, вносят вклад вращательное и колебательное движения молекул в целом. Но здесь центр тяжести таких колебаний не фиксирован, как в кристаллах, а все время меняет свое положение. По этой причине даже те процессы, которые в жидкостях формально протекают, как в газах (например, диффузия, внутреннее трение), по своему механизму существенно отличаются от последних.

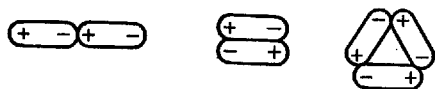


Рис. 114. Различные ассоциации дипольных молекул.

Разумеется, и в жидкости тепловое движение отдельных молекул происходит неодинаково; распределение тепловой энергии среди молекул носит статистический характер. Здесь также имеются молекулы с энергией, меньшей или большей ее среднего значения. Последние играют важную роль при испарении. Когда молекула с энергией выше средней находится на поверхности, она в состоянии преодолеть действие других соседних молекул, выражающееся в поверхностном натяжении. В результате средняя энергия оставшихся молекул уменьшается, что выражается в понижении температуры жидкости, если к ней не подводится тепло извне.

В жидкостях, кроме вандерваальсовых сил притяжения, действующих между нейтральными в целом молекулами, существует значительное притяжение между отдельными полярными молекулами. Под влиянием последнего могут возникать различные ассоциации молекул (рис. 114). Если связи между ними слабые, то такие ас-

социации почти мгновенно распадаются под воздействием теплового движения. Если же полярность молекул велика или они имеют большие дипольные моменты, а при связывании последние возрастают из-за деформации молекул, то создаются долгоживущие связи, объединяющие две или больше молекул. Однако эти связи не так прочны, как связи между составными частями молекул, и вследствие теплового движения они рано или поздно распадаются, но одновременно возникают и новые, так что в среднем часть молекул существует в ассоциированном виде. Степень ассоциации в различных жидкостях различна и изменяется с температурой, кроме того, она зависит от характера процессов. Сильная ассоциация заметно влияет на свойства жидкостей: увеличивает теплоту испарения, уменьшает объем жидкости, внутреннее трение у ассоциирующихся жидкостей больше, чем у близких к ним, но неассоциирующихся жидкостей.

Свойства *сильно ассоциирующихся* жидкостей (воды, спирта, карбоновых кислот и т. д.) нельзя объяснить только дипольными силами. В этих жидкостях между молекулами образуются водородные связи (см. разд. VI. 10), приводящие к относительно сильной ассоциации. Сильно ассоциирующиеся посредством водородных связей жидкости во многих отношениях отличаются от неассоциирующихся жидкостей.

В ассоциированных жидкостях, как и в кристаллах, происходит интерференция рентгеновского и электронного излучений, хотя интерференционная картина здесь менее четкая. Из этого и других явлений следует, что расположение молекул в этих жидкостях не полностью беспорядочно и напоминает в некоторой степени кристаллическую решетку. Однако здесь упорядоченное расположение молекул распространяется не на весь объем жидкости, а лишь на малые области, так называемые *сиботактические группы*¹, которые вследствие теплового движения непрерывно распадаются и возникают вновь. Их средние размеры и структура зависят не только от свойств вещества, но и от температуры. Вблизи точки

¹ Принято говорить, что в жидкости существует так называемый ближний порядок, характеризуемый, в частности, радиусом первой координационной сферы и числом ближайших соседей (среднее координационное число); подробнее — см. ФЭС, изд-во «Советская энциклопедия», М., 1965, т. 2. — *Прим. ред.*

плавления упорядоченные области велики, здесь жидкости по своему состоянию более близки к кристаллам, чем к газам («расплавленный кристалл»). С повышением температуры, то есть с ростом средней энергии теплового движения, эти группы становятся все меньше по размерам. Вблизи критической температуры упорядоченность исчезает, и состояние жидкостей приближается к состоянию сжатых газов («конденсированный газ»).

Присутствие сиботактических групп, то есть приближительная упорядоченность структуры жидкостей, изменяющаяся постепенно с повышением температуры, объясняет многие, ранее не понятные явления. Одним из них является, например, изменение свойств воды с температурой. Согласно Берналу и Фаулеру, при температуре, достаточно далекой от критической, молекулы воды частично связываются друг с другом посредством водородных связей, подобно тому как это имеет место для льда, так что здесь возникает сильная «ассоциация». Во льду это взаимодействие между молекулами распространяется на весь кристалл, и поэтому каждый атом кислорода окружен в тетраэдрическом порядке четырьмя атомами водорода (из которых два соединены обычными валентными связями, а два более далеких — водородными связями; см. рис. 107). По кристаллической структуре ко льду близок тридимит (устойчивая модификация SiO_2 при температуре, превышающей 870°C , при более низкой температуре стабильна модификация кварца). При плавлении нарушается дальний порядок кристаллической структуры, а ближний — приблизительно сохраняется (см. разд. VII, 3). Вблизи точки плавления сиботактические группы воды имеют рыхлую структуру типа тридимита. С повышением температуры эта структура постепенно превращается в несколько более рыхлую структуру типа кварца, и уже при комнатной температуре последняя становится преобладающей. Следствием такого превращения является, в частности, «аномальное» изменение плотности воды с температурой (максимум ее лежит при $+4^\circ\text{C}$). Подобные жидкости называются «аномальными».

Новые данные о структуре жидкостей позволили объяснить такие явления, хотя степень ассоциаций, возникающих в жидкостях, не всегда можно установить. Здесь

не происходит объединения определенного числа молекул в стехиометрическом отношении, а непрерывно возникают и распадаются синботактические группы различной величины, которые при динамическом рассмотрении распространены на всю жидкость.

В жидкостях, состоящих из неполярных молекул, ассоциации очень слабые, в них даже вблизи точки плавления беспорядочность в расположении молекул практически полная. Свойства таких неассоциирующихся, так называемых «нормальных»¹ жидкостей (к ним относятся, например, CCl_4) при изменении их состояния меняются относительно просто.

2. Структура стеклообразных веществ

Макроскопические физические свойства некоторых механически твердых тел не зависят от направления; эти вещества изотропны и не имеют характерной формы, обусловленной их внутренней структурой. Они называются «стеклообразными» (в соответствии с названием их наиболее известного представителя) или *аморфными*² веществами. Стеклообразные вещества не имеют точно определенной точки плавления, при нагревании они постепенно размягчаются и в конце концов становятся жидкими.

Стеклообразные вещества можно рассматривать как переохлажденные жидкости, у которых не происходит кристаллизации и вследствие низкой температуры очень велико внутреннее трение. В стеклообразное состояние могут быть переведены вещества самого различного состава — элементы, соединения и смеси соединений с ионными и ковалентными связями (например, SiO_2 , B_2O_3 и их соединения с окислами щелочных металлов, щелочноземельных металлов, свинца), а также высшие глицерины и другие органические соединения.

¹ Чаще употребляется термин «простая» жидкость, которая по определению состоит из сферически симметричных частиц с ненаправленными и ненасыщающимися силами взаимодействия. — *Прим. ред.*

² Понятие «аморфность» (то есть бесформенность), указывающее на отсутствие у этих веществ характерной кристаллической формы, выбрано неудачно, так как важнейшей характеристикой кристаллов является не их внешняя форма, а внутренняя структура, выявляемая по кристаллической решетке. Недавно было принято называть «аморфными» вещества, которые не кристаллизуются (или кристаллизуются только при особых условиях).

Ранее считалось, что молекулы в стеклообразных веществах совершенно не упорядочены. Путем рентгено- и электронографических исследований было, однако, установлено (Лебедев, 1921; Ранделл, 1930), что в расположении молекул здесь существует более или менее определенный порядок и по своей структуре стеклообразные вещества подобны жидкостям. Этот порядок по существу близок к кристаллическому, но в стеклообразных веществах дефекты встречаются настолько часто, что дальний порядок в основном нарушен. Порядок типа кристаллической решетки в стеклообразном состоянии распространяется только на короткие расстояния (примерно 5—10 Å), то есть существует только ближний порядок.

Стеклообразное состояние, вообще говоря, является метастабильным. При соответствующих условиях стеклообразное вещество может перейти в кристаллическое состояние (например, радужность в старых стеклах появляется в результате происшедшей в них кристаллизации). Это говорит о том, что при одних и тех же температуре и давлении внутренняя энергия и объем данного вещества в стеклообразном состоянии больше, чем в кристаллическом. Нестабильность стеклообразных веществ увеличивается с повышением температуры и понижением давления, и, наоборот, чем ниже температура и выше давление, тем стабильнее стеклообразное состояние.

Вещества, находящиеся в стеклообразном состоянии, реагируют на внешнее воздействие двояко. Кратковременное воздействие лишь немного нарушает взаимное расположение молекул, после его прекращения снова устанавливается первоначальное состояние, изменение такого рода является упругим. При продолжительном внешнем воздействии (а в остальном таком же, как и в первом случае) происходит медленное изменение местоположения атомов и молекул, то есть медленное изменение внутренней структуры вещества; возникает пластическая деформация — вещество как бы течет. Стеклообразные вещества являются одновременно и упругими и пластическими (текучими) материалами. Чем выше температура и меньше давление, тем легче изменяется расположение молекул и тем сильнее деформируемость стеклообразного вещества.

Типичными представителями веществ в стеклообразном состоянии являются кварцевое и силикатные стекла. Особенности их структуры хорошо видны из рис. 115, где схематически показано строение кристаллического кварца SiO_2 (рис. 115, а) и кварцевого стекла (рис. 115, б) в плоском разрезе. В кристаллическом кварце связи $\text{Si}-\text{O}$ образуют регулярную решетку, распространенную на весь кристалл, в которой (за исключением незаполненных узлов) каждый атом кремния и кислорода имеет идентичное окружение. Каждый атом кремния

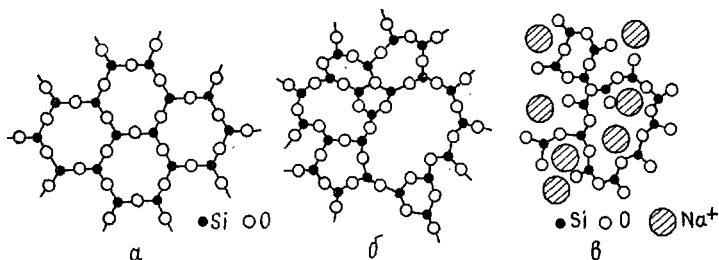


Рис. 115. Схема кварцевой структуры в плоском представлении. а—кристаллический кварц; б—кварцевое стекло (плавленный кварц); в—натриевое стекло.

окружен в тетраэдрическом порядке четырьмя атомами кислорода, и каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния. В кварце эта структура простирается по всем трем направлениям. В кварцевом стекле каждый атом кремния также окружен четырьмя атомами кислорода и каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния, но здесь в отличие от кристаллического состояния угол между валентностями



не везде одинаков. В результате дальний порядок, характерный для кристаллов, нарушается, образуются различные по величине «кольца» и отсутствует характерное для кристаллов идентичное повторение структурных элементов. Все же отличие кристаллического и стеклообразного состояний здесь не слишком велико, чем и объясняется относительная устойчивость (нестабильного по существу) стеклообразного состояния.

В кварцевом стекле окружение отдельных атомов кремния и кислорода не одинаково, поэтому их внутренняя энергия и соответственно свободная энтальпия неоднородны, так как искажение сети атомов приводит к напряжению (то есть к избытку потенциальной энергии). Поскольку свободная энтальпия отдельных групп SiO_2 принимает значение, соответствующее плавлению, при различных температурах, кварцевое стекло не имеет определенной точки плавления и при нагревании постепенно размягчается. Сходной структурой обладают стеклообразные B_2O_3 и Al_2O_3 . У всех этих веществ общую сеть атомов удерживают большие силы валентности, чем и обусловлена их высокая температура плавления.

В силикатных стеклах (рис. 115, в) ионы SiO_4 приблизительно тетраэдрической формы образуют сеть, в ячейках которой расположены положительные ионы металлов (Na^+ , K^+ и т. д.). Присутствие ионов металла несколько нарушает непрерывную систему связей $\text{Si}-\text{O}$, так как некоторые атомы кислорода оказываются связанными только с одним атомом кремния. В результате отдельные кольца связей $\text{Si}-\text{O}$ открываются, что в зависимости от свойств металла приводит к большему или меньшему снижению температуры плавления, например натриевое стекло плавится при значительно более низкой температуре, чем кварц. В стеклообразном состоянии органических веществ, например глицерина, молекулы удерживаются водородными связями, приводящими к возникновению в жидком состоянии ассоциаций.

Вообще говоря, в стеклообразное состояние можно перевести каждое, само по себе кристаллическое, вещество, если удастся перестроить его кристаллическую решетку так, что элементы решетки не будут повторяться в строго периодическом порядке, причем энергия этого состояния будет лишь незначительно отличаться от энергии, соответствующей регулярной кристаллической решетке. Образно говоря, одни и те же структурные элементы можно расположить и в регулярном порядке (то есть получить кристаллическое состояние), и в несколько нарушенном порядке, но мало отличающемся от первого по внутренней энергии (то есть получить стеклообразное состояние).

По своей внутренней структуре стеклообразное состояние близко к жидкости. Оно возникает в результате

того, что при охлаждении жидкости (расплава) кристаллизация не появляется (происходит лишь переохлаждение) и вследствие растущей с понижением температуры вязкости ограниченно упорядоченная внутренняя структура жидкости «замерзает» (образуется «ближний» порядок).

Однако химически однородные (состоящие из одного соединения) стеклообразные вещества можно получить и в кристаллическом виде. Химически неоднородные (состоящие из нескольких соединений) стеклообразные вещества можно рассматривать как переохлажденные «замерзшие» растворы, компоненты которых удается разделить друг от друга в виде кристаллов. Существуют, однако, макромолекулярные вещества, изотропные в твердом состоянии, подобно стеклообразным веществам, но отличающиеся от последних тем, что они совершенно не способны кристаллизоваться (целлюлоза, каучук, шерсть, синтетические вещества и т. д.). Такие вещества собственно и являются аморфными, их большие сложные молекулы не могут быть расположены в виде кристаллической решетки.

3. Макромолекулы

Как мы уже говорили (см. разд. V, 1), молекулы, несмотря на разнообразие их химических и физических свойств, имеют общие черты и поэтому образуют определенную категорию материальных систем. Однако, когда в молекуле число атомов, соединенных друг с другом ковалентными химическими связями, очень велико, возникают *макромолекулы* (гигантские молекулы), которые по многим свойствам качественно отличаются от обычных молекул.

Если обратиться к нарисованной ранее картине представлений о структуре химических веществ, то станет ясным, насколько трудно точно определить границы применимости термина «молекула». Неправильно, например, определять молекулу как сумму ее атомов, соединенных друг с другом ковалентными связями, поскольку в кристаллах с атомной связью (в частности, в алмазе и в карборунде) атомы всего кристалла связаны между собой такими же силами. Кристалл является открытой системой, он может дотраиваться, во-

обще говоря, беспредельно без заметного изменения его химических свойств. Поэтому о молекуле можно говорить только тогда, когда между некоторым числом атомов определенного вида возникают определенные электронные орбиты с двумя и больше центрами (химические соединения; см. разд. VI, 4). Это делает возможным образование относительно самостоятельных и кинетически достаточно независимых атомных групп, которые значительно изменяются, когда к ним присоединяются другие атомы¹. Таким образом, молекулы представляют собой относительно завершённые материальные системы.

Обычные молекулы состоят из нескольких или нескольких десятков атомов, а их молекулярный вес, как правило, не превышает 1000. Однако соответствующим путем можно во много раз повысить число атомов, соединенных друг с другом ковалентными связями; возникающие при этом гигантские молекулы содержат многие десятки тысяч атомов и имеют молекулярный вес выше 10^6 . Повышение молекулярного веса постепенно влечет за собой появление ряда новых свойств, не встречающихся у обычных молекул. К ним, в частности, относится гибкость, скручиваемость молекул, их способность свертываться в клубки, закономерная последовательность различных реакционноспособных атомных групп, специфические для таких молекул реакции, решетчатое соединение молекулярных цепочек, медленное изменение их свойств со временем (старение) и т. д.

Сильное возрастание размеров молекул приводит к качественно новым образованиям — *макромолекулам* с характерными для них новыми химическими и физическими закономерностями, которые влияют на важные в практическом отношении свойства макроскопических тел, построенных из макромолекул. В химии макромолекулярных соединений наряду с общими химическими законами действуют собственные специфические законы, определяемые свойствами внутренней структуры этих соединений. Качественно новые свойства в зависимости

¹ Характерные для молекулы замкнутые электронные конфигурации могут возникать не только путем обычных ковалентных связей, но также посредством межмолекулярных связей, в результате образования молекулярных соединений (как, например, в ферроцене).

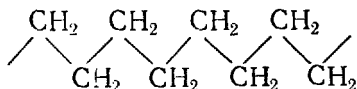
от вида вещества выступают при различном числе атомов (так, свойства таннина с молекулярным весом около 1000 соответствуют свойствам «низкомолекулярных» соединений, а парафиновые углеводороды приблизительно с таким же молекулярным весом обладают свойствами макромолекулярных соединений).

Природные и синтетические макромолекулярные вещества, вообще говоря, возникают путем связывания молекул низкомолекулярных веществ (мономеров) и называются *высокополимерами* или просто — *полимерами*.

Образование макромолекул. Процессы образования макромолекул из мономеров можно разделить на две основные группы: полимеризация и поликонденсация.

Путем *полимеризации*¹ присоединяются друг к другу момеры, содержащие двойные связи, в результате расщепления одной из них. Например, процесс полимеризации этилена (в действительности более сложный) можно представить схематически так: вследствие какого-либо воздействия, чаще всего в результате столкновения со свободным радикалом или под действием излучения, возникает свободный двухвалентный радикал (бирадикал) —CH₂—CH₂—.

При его столкновении с другими молекулами этилена двойные связи последних также раскрываются, и это приводит к последующему соединению молекул. Если этот процесс продолжается, то образуется молекула в виде длинной цепочки (молекула полиэтилена) следующего состава:



Формулу полимера, построенного из n мономеров, можно записать в виде² (—CH₂—CH₂—) _{n} . Величина n , ука-

¹ Этот процесс иногда также называют аддитивной полимеризацией. — *Прим. ред.*

² Эта и другие подобным образом записанные формулы не совсем точны. Свободным валентностям на концах цепочки после завершения полимеризации принадлежат атомы или атомные группы, которые не отмечены в формуле. Однако относительное количество этих атомов или групп в случае высокополимеров чрезвычайно мало, поэтому, как правило, при записи формул они не указываются.

зывающая степень полимеризации, в рассматриваемом случае составляет 200—7000 (что приблизительно соответствует молекулярному весу от 5000 до 2 000 000). Расстояние между атомами углерода и углы между валентными связями точно определяются методами рентгеновского и электронного структурного анализа (рис. 116). В образовавшейся макромолекуле атомы углерода расположены не вдоль одной прямой, а зигза-

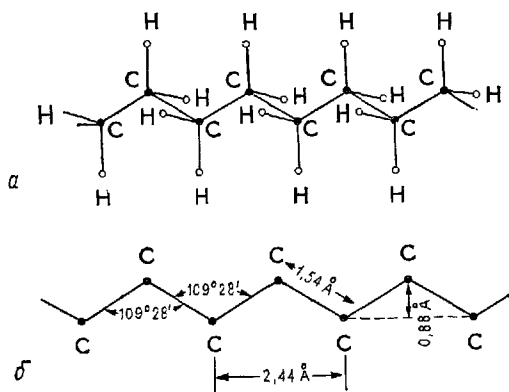
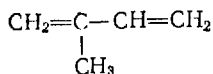


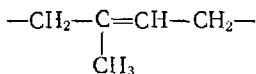
Рис. 116. Схема каркаса углеродной цепи насыщенных углеводородов (парафинов); положение атомных ядер (а) и размеры углеродной цепи (б).

гообразно, соответственно тетраэдрической симметрии углеродных валентностей.

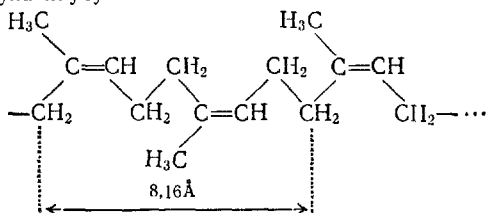
При полимеризации мономеров со многими двойными связями используются не все эти двойные связи, при этом могут возникать полимеры с особыми химическими свойствами. Так, например, мономером, соответствующим макромолекуле натурального каучука, является изопрен (2-метил-1,3-бутадиен), содержащий сопряженную двойную связь:



При полимеризации обе двойные связи расщепляются и возникает бирадикал с переместившейся одной двойной связью



(см. разд. VI, 11). Путем ссоединения таких бирадикалов образуется макромолекула каучука



Оставшиеся в макромолекуле двойные связи делают возможной вулканизацию, то есть превращение малоэластичного, легко деформи-

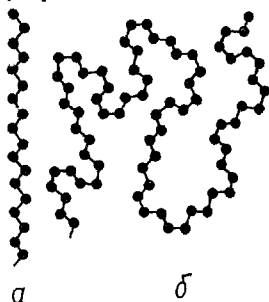
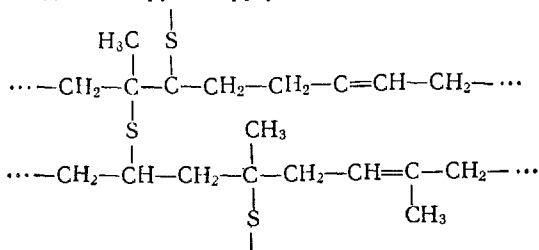


Рис. 117. Схема макромолекулы каучука, вытянутой (а) и закрученной (б).

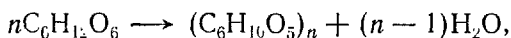
руемого каучука незначительной прочности в чрезвычайно эластичное и тем не менее относительно прочное вещество, а именно в известную всем резину. При нагревании с серой или с соответствующим ее соединением часть двойных связей расщепляется и ставшие свободными валентности связывают атомы серы, так что серные мостики присоединяют друг к другу соседние макромолекулы.



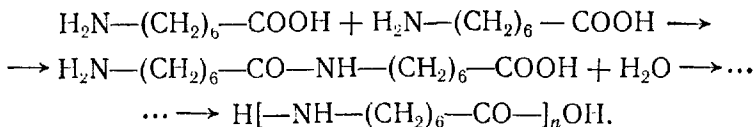
(В этом схематическом представлении не учтена зигзагообразная форма углеродных цепочек.) В результате возникает распространенная на все образование пространственная решетка химических связей, они и обуславливают устойчивость формы и одновременно большую эластичность резины. Причина ее большой растяжимости заключается в том, что макромолекулы не вытянуты вдоль прямых, а более или менее скручены в клубки (рис. 117).

Под действием соответствующей силы макромолекулы могут выпрямляться, но, будучи предоставлены сами себе, снова скручиваются. Однако, поскольку атомные группы могут легко поворачиваться вокруг простых связей (см. разд. VI, 7), в натуральном каучуке деформации, вызванные растяжением, легко становятся устойчивыми. Пространственная решетка серных мостиков, возникающая при вулканизации, препятствует остаточному свертыванию, поэтому деформация резины является упругой: после прекращения внешнего воздействия первоначальная форма восстанавливается.

При *поликонденсации* макромолекулы возникают без участия двойных связей, а путем соединения одинаковых или различных мономеров, обладающих двумя или несколькими реакционноспособными атомами или атомными группами (так называемыми функциональными группами), причем они вступают в реакцию с отделением малых молекул (H_2O , HCl , NH_3 и т. д.). Таким способом, например, из глюкозы строится целлюлоза:

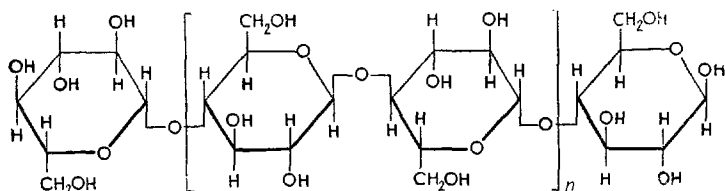


а из аминокислот образуются макромолекулы полипептидов



Характерное свойство макромолекулярных структур состоит в том, что в них закономерно чередуются малые атомные группы, соответствующие мономерам. Идентичные повторяющиеся атомные группы являются *структурными элементами* (*элементарными членами цепочки*) макромолекул. Структурные элементы иногда повторяются не в одинаковом положении, например, кольца глюкозы в целлюлозе попеременно находятся в поло-

жениях, повернутых друг относительно друга на 180°:



Наименьшая часть макромолекулы, которая по отношению к пространственной структуре повторяется идентично (в приведенной выше формуле ей соответствует часть, заключенная в квадратных скобках), называется *периодом идентичности*.

В построении макромолекул могут принимать участие не только один, но и два (а иногда и больше) различных мономеров, при этом образуются так называемые *сополимеры*, обладающие рядом весьма полезных свойств. Кроме того, вследствие полимеризации или поликонденсации возникают не только макромолекулы с прямыми (линейными) атомными цепочками, но и

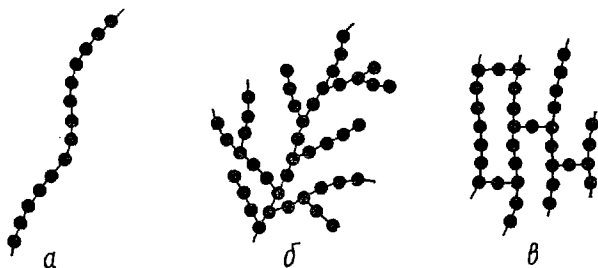


Рис. 118. Схемы углеродных цепей макромолекул линейной (а), разветвленной (б) и сетчатой (в) структуры.

макромолекулы с разветвленными цепями, а также с сетчатой структурой (рис. 118). Несмотря на одинаковую химическую структуру таких макромолекул, их свойства различны. Поэтому полимеризацию или поликонденсацию необходимо проводить так, чтобы путем целенаправленного выбора катализаторов и создания определенных условий получить вещества с нужными свойствами и соответствующей структурой. В этом заключается основная трудность синтеза макромолекул.

В сополимерах весьма разнообразными могут быть не только форма молекул, но и расположение различных структурных единиц (регулярное и нерегулярное). Это видно из рис. 119, где *A* и *B* представляют различные структурные единицы. Когда макромолекула построена из более мелких цепочек («блоков») различных мономеров, то говорят о «*блокполимерах*». В *стереоблокполимерах* химический состав блоков идентичен, но чередуются стереоизомеры. Получение блокполимеров регулярной структуры является очень трудной задачей.

Многие свойства макромолекулярных соединений необъяснимы на основе представлений классической химии, поскольку они качественно отличаются от свойств обычных молекул. К ним в первую очередь относится ступенчатый характер построения макромолекул, сильная зависимость их свойств от геометрической формы и иная роль молекулярного веса по сравнению с той, какую он играет в отношении свойств малых молекул.

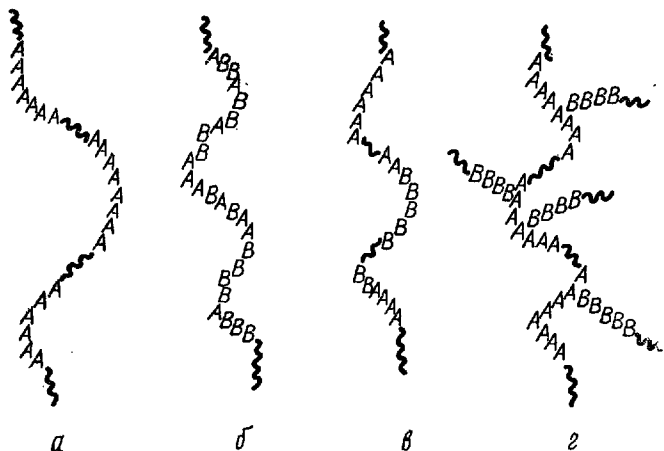


Рис. 119. Схемы простейшего линейного полимера (*a*), нерегулярного линейного сополимера (*б*), регулярного линейного сополимера (*в*), привитого сополимера (*г*); (*A* и *B* — структурные единицы).

Ступенчатый характер построения молекул из одной или нескольких структурных единиц приводит к многочисленным следствиям. Наименьшей частью макромолекулы, принимающей участие в химических и физико-химических процессах, является (в противоположность воззрениям классической химии малых молекул) не вся молекула, а *элементарный член цепочки* (структурная единица). В отношении физико-химических и механических свойств роль «наименьшей части» играют *сегменты*, состоящие из многих элементар-

ных членов цепочки. Это можно объяснить тем, что вокруг простой химической связи принципиально возможно вращение частей макромолекулы, но оно затрудняется взаимным отталкиванием отдельных атомных групп. По этой причине макромолекулы обладают гибкостью, но для изменения их формы требуется сила. Взаимодействие достаточно удаленных друг от друга частей макромолекулы пренебрежимо мало, поэтому они имеют части (сегменты), ведущие себя по отношению к деформации как кинетические единицы. Размеры таких сегментов макромолекул для одного и того же вещества зависят от внешних условий (температуры, в растворах — от растворителя, от величины и скорости изменения силы, вызывающей деформацию и т. д.).

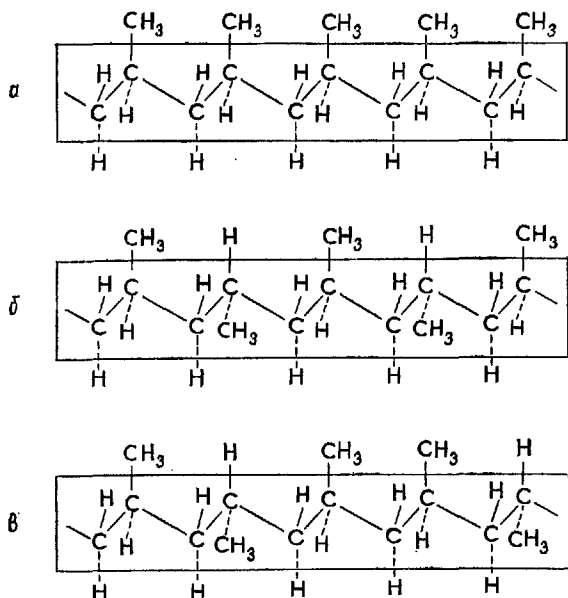


Рис. 120. Схемы участков макромолекул: изотактического (а), синдиотактического (б) и атактического (в) полипропилена $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$.



Связи, обозначенные штрихами, проходят ниже плоскости рисунка.

Роль формы молекул. Свойства полимеров значительно зависят от геометрической формы, а также от механических свойств макромолекул. Это влияние во много раз сильнее, чем в случае низкомолекулярных веществ. Свойства линейных макромолекул, содержащих заместители, существенно зависят также от способа их распределения. Можно выделить три основных типа расположения заместителей в таких молекулах. В изотактических полимерах заместители расположены на одной и той же стороне цепочки молекулы

(рис. 120, а). В синдотактических полимерах заместители размещены строго поочередно на различных сторонах молекулы (рис. 120, б). В атактических полимерах заместители беспорядочно расположены по обеим сторонам цепочки (рис. 120 в).

Линейные (цепочечные) полимеры различной структуры или формы значительно отличаются по своим свойствам, но имеются и некоторые общие характерные для этого вида полимеров особенности. Полностью линейный полимер может растворяться в соответствующем растворителе, так как между его молекулами (более или менее вытянутыми вдоль прямых или свернутыми в клубки) действуют вандерваальсовы силы того же порядка величины, как и между молекулами растворителя и макромолекулами. Поэтому молекулы соответствующего растворителя ослабляют связи между макромолекулами.

Линейные макромолекулы расположены в веществе более или менее параллельно друг другу. Этим объясняется относительно высокая прочность на разрыв и упругость линейных полимеров. Осн таких макромолекул лежат вдоль сильных ковалентных связей атомов; перпендикулярно им из-за приблизительно параллельного положения молекул во многих местах возникают хотя и слабые в отдельности, но сильные в своей совокупности вандерваальсовы связи, так что прочность на разрыв оказывается не малой и в направлении, перпендикулярном оси макромолекулярной конструкции. Все же эти вещества подвержены воздействию растворителя, поскольку из-за гибкости макромолекулы небольшие молекулы последнего могут отщеплять вандерваальсовы связи по группам. Многие линейные полимеры удается расплавлять и без расщепления макромолекул, так как под действием энергии теплового движения могут последовательно разрываться отдельные слабые связи.

Разветвленные полимеры также способны растворяться в соответствующих растворителях, причем даже лучше, чем линейные полимеры того же химического состава и равного молекулярного веса. Разветвление макромолекул препятствует их параллельному расположению даже при плотной упаковке, в результате связи, удерживающие соседние макромолекулы, ослабляются, а относительно рыхлая упаковка облегчает проникновение молекул растворителя. Поэтому прочность на разрыв у разветвленных полимеров меньше, чем у линейных.

Свойства *сетчатых полимеров* существенно отличаются от свойств линейных и разветвленных полимеров. Без расщепления они не растворяются и не могут быть расплавлены. Образование сетки приводит к возникновению химических связей между линейными макромолекулами, которые достаточно сильны и поэтому молекулы растворителя не могут расщепить их. Физические свойства этих веществ существенно зависят от вида и числа химических связей между молекулами. С увеличением числа связей повышается твердость веществ и уменьшается их эластичность; в известном смысле эти материалы по своим свойствам приближаются к кристаллу.

Молекулярный вес полимеров играет для них существенно другую роль, чем молекулярный вес для низкомолекулярных веществ. У последних он пропорционален массе молекулы и является константой, характеризующей данное химическое соединение. С изменением молекулярного веса существенно изменяются также и свойства вещества; например, даже у соседних членов гомологических

рядов органических соединений точки кипения достаточно отличаются, чтобы путем дистилляции можно было выделить из смеси гомологов отдельные соединения. Однако с повышением молекулярного веса различие между соседними членами гомологического ряда уменьшается, так как приращение молекулы на одну группу CH_2 в процентном отношении каждый раз изменяет ее массу все меньше. С увеличением молекулярного веса гомологов их разделение друг от друга все более затрудняется. Свойства макромолекул, состоящих из многих тысяч атомов, изменяются за счет добавления или отделения нескольких десятков атомов настолько мало, что в настоящее время пока еще отсутствуют методы разделения их на части, состоящие из точно равных по величине макромолекул. По той же причине из высокополимеров не образуется однородного продукта — он всегда состоит из макромолекул различной величины, но лишь с едва отличающимися друг от друга свойствами (гомологи полимеров). Поэтому можно говорить лишь о статистически среднем или среднем молекулярном весе полимеров.

Для полимеров молекулярный вес теряет свое значение характерной величины. Каждый полимер состоит из многих макромолекул различного молекулярного веса, то есть является *полидисперсным веществом*. Хотя свойства полимеров (главным образом физические) зависят от среднего молекулярного веса, его изменение приводит к постепенному (не скачкообразному) количественному изменению свойств в противоположность низкомолекулярным веществам,

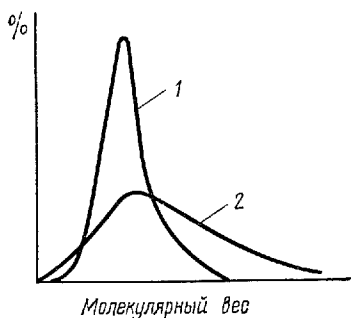


Рис. 121. Распределение молекулярных весов макромолекулярного вещества с меньшей (1) и большей (2) степенью дисперсности.

у которых даже малые изменения молекулярного веса вызывают скачкообразные качественные изменения их свойств. Однако макромолекулярное вещество нельзя однозначно охарактеризовать и средним значением молекулярного веса, так как при одном и том же молекулярном весе форма макромолекул, от которой сильно зависят их свойства, может быть различной.

Тем не менее хотя бы в общих чертах важно знать, в каких процентных отношениях находятся макромолекулы различного молекулярного веса, так как от этого зависит ряд свойств полимера. Чтобы установить такие отношения, прибегают к фракционированию и определению среднего молекулярного веса различных фракций.

Степень полидисперсности вещества можно представить в виде кривой распределения молекулярного веса. На рис. 121 приведены кривые распределения молекулярного веса двух полимеров одного и того же среднего молекулярного веса, но существенно различной дисперсности; одно вещество (*кривая 1*) более однородно по своему молекулярному весу, чем другое (*кривая 2*). С практической точки зрения значение величины полидисперсности не менее важно, чем среднего молекулярного веса.

4. Структура органических полимеров

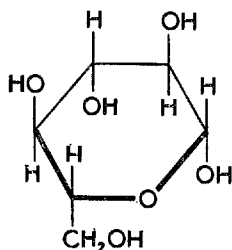
Каркас молекул органических полимеров образован преимущественно из атомов углерода. У одних органических полимеров макромолекулярная цепь составлена исключительно из атомов углерода (полимеры из углеродных цепей — полиэтилен, каучук), у некоторых — местами представлены другие атомы (гетероцепочечные полимеры), например, в целлюлозе и крахмале это атомы кислорода, а в белках — атомы азота.

Как уже отмечалось, характерной особенностью строения полимеров является наличие длинных цепей с сильными ковалентными связями, тогда как атомы, перпендикулярные этим цепям, удерживаются относительно слабыми связями. Последние образуются под действием слабых ван-дер-Ваальсовых сил или встречающихся местами сил ковалентной связи, которые хотя и сильны сами по себе, но связывают, подобно мостикам, атомные цепи только в отдельных участках. Поэтому здесь их действие более слабо, чем в атомных цепях (в линейных макромолекулах). Эта двойственность связей является одной из основных причин различия между полимерами и кристаллами с ковалентной связью или стеклообразными веществами. У последних сильные ковалентные связи пронизывают все макроскопическое тело, но между ними и полимерами не существует резкой границы. Полимеры, атомные цепи которых соединены многими мостиками ковалентной связи, по своему строению приближаются к стеклообразным веществам.

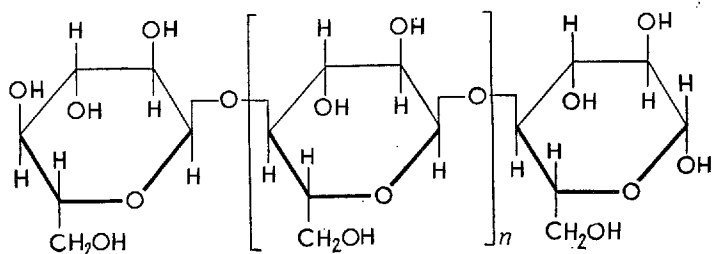
Органические полимеры широко распространены в природе как неотъемлемая часть живых организмов. В последние десятилетия очень быстро возрастает значение искусственно получаемых полимеров (так называемых синтетических материалов).

Среди природных полимеров важнейшими являются полисахариды (целлюлоза, крахмал), белки, нуклеиновые кислоты и разнообразные их производные, являющиеся предметом изучения биохимии. Здесь мы коснемся лишь некоторых основных черт их структуры.

Мономером целлюлозы и крахмала является глюкоза (виноградный сахар $C_6H_{12}O_6$), которая за счет образования лактона обладает кольцевой структурой



Молекулы глюкозы в результате отделения воды соединяются в макромолекулы целлюлозы (см. стр. 463) (величина n для целлюлозы достигает нескольких сотен тысяч). Между макромолекулами целлюлозы существует значительное взаимодействие, вызываемое относительно многочисленными сильнополярными гидроксильными группами, так что макромолекулы расположены в волокнах упорядоченно (рис. 122). Крахмал является стереоизомером целлюлозы



Различие в пространственных структурах целлюлозы и крахмала приводит к различию их физико-химических свойств.

Белки состоят из макромолекул очень сложной структуры, их мономеры образованы из аминокислот

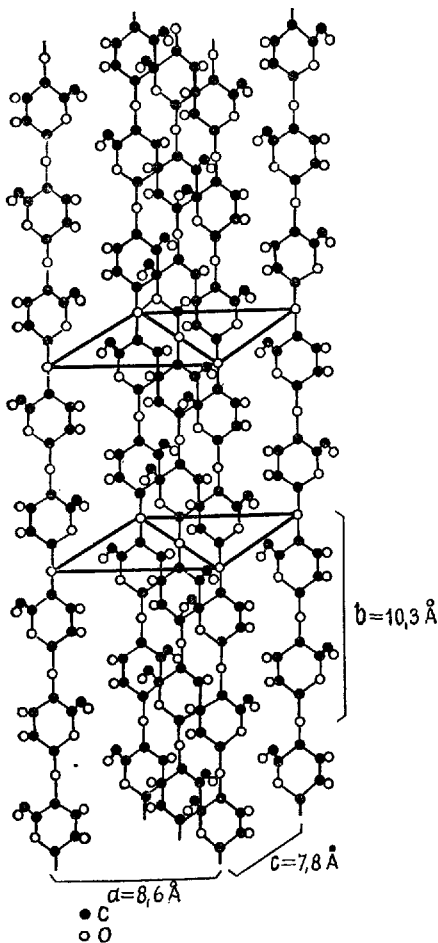
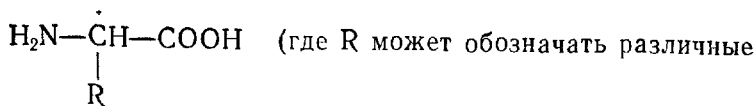
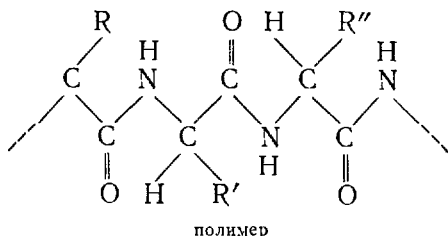
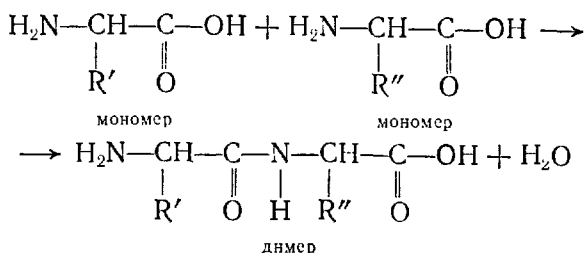


Рис. 122. Структурная схема участка целлюлозного



органические атомные группы). Когда различные аминокислоты соединяются в результате конденсации, возникают так называемые *полипептидные цепи*, являющиеся основой белковых макромолекул:



Полипептидные цепи вступают во взаимодействие друг с другом посредством водородных связей и другими путями. В простейшем случае они имеют структуру, схематически показанную на рис. 123, в действительности же строение макромолекул белка значительно сложнее, в частности, их атомные цепи расположены винтообразно.

Из *искусственных полимеров* важнейшими являются так называемые *синтетические материалы*, которые хорошо обрабатываются и благодаря разнообразию своих химических и физических свойств находят самое широкое применение. У большинства синтетических веществ основная цепь макромолекул состоит из атомов углерода, прерываемых в некоторых местах другими атомами (например, кислорода и азота). Правда, в последнее время получили распространение и синтетические материалы, в которых основная цепь макромолекул об-

разована атомами не углерода, а других элементов (так, в силиконах это атомы кремния и кислорода).

Свойства макроскопических тел, состоящих из высокополимеров, зависят от их структуры, а она в свою очередь тесно связана со структурой макромолекул. Поэтому при рассмотрении структуры синтетических материалов мы ограничимся тем, что покажем, как важнейшие особенности их внутреннего строения сказываются на обрабатываемости высокополимеров и возможности их практического применения.

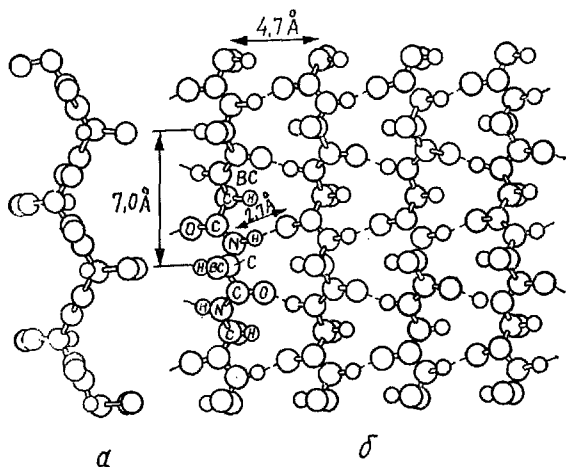


Рис. 123. Схема расположения полипептидных цепей, вид сбоку (а) и в плоскости (б).

Внутренняя структура макроскопических тел существенно зависит от их состояния. Полимеры могут находиться в механически *твердом, жидком или промежуточном между ними пластическом состоянии*. Однако они не способны превратиться в пар без разрушения. Отсюда следует, что даже при невысоких температурах энергия теплового движения здесь достаточна, чтобы разорвать связи между частями макромолекулы, и разрыв этих связей наступает при температуре более низкой, чем та, при которой в результате теплового движения макромолекулы могли бы оторваться друг от друга и превратиться в самостоятельно движущиеся молекулы газа.

Тепловое движение макромолекул отличается от теплового движения малых молекул. Вследствие относительно больших размеров они не способны целиком перемещаться ни в твердом, ни в жидком состоянии высокополимера, только отдельные сегменты макромолекул совершают колебания относительно друг друга, непрерывно сталкиваясь и изменяя свою форму, что приводит к деформации макромолекулы.

Линейные (цепочечные) полимеры по своей внутренней структуре отличаются от сетчатых. Для линейных, а иногда и разветвленных макромолекул, состоящих из многих сотен и даже многих тысяч структурных единиц, характерно то, что их поперечник ничтожно мал по сравнению с длиной, поэтому их гибкость велика. Под воздействием атомных групп, находящихся в самой молекуле и в ее окружении, линейные молекулы могут принимать самую разнообразную форму — от вытянутой до формы запутанной нити. Плотность упаковки молекул, находящиеся между ними пустоты, разрыхление, вызываемое тепловым движением, сцепляющее влияние разветвлений и т. д. — все это определяет макроскопические свойства полимерных веществ.

Макроскопические тела, построенные из полимеров, изотропны. Переход между тремя состояниями совершается в них постепенно, поэтому к ним неприменимы понятия агрегатных состояний в их классическом смысле.

В *пластическом состоянии* полимеры изменяют свою форму даже под действием малых сил и по своим свойствам они подобны высоковязкой жидкости. В этом состоянии, соответствующем относительно высокой температуре, энергия теплового движения достаточна, чтобы связь макромолекул (или их групп) со своим окружением стала рыхлой и могли бы происходить процессы перемещения; вследствие этого макроскопические количества таких веществ оказываются способными к пластической деформации.

В *высокоэластическом (каучукоподобном)* состоянии вещество может испытывать очень сильную упругую деформацию под действием относительно малых внешних сил (его, например, можно растянуть в длину во много раз, а после прекращения внешнего воздействия оно снова принимает свою первоначальную форму). В этом со-

стоянии находятся линейные макромолекулярные вещества тогда, когда энергия теплового движения достаточна, чтобы отдельные части макромолекул могли двигаться относительно друг друга и соседних молекул, но она не достаточна, чтобы разделить молекулы целиком и придать им способность перемещаться относительно друг друга (иначе вещество станет жидким). При этих условиях большое значение приобретает гибкость макромолекул, благодаря ей отдельные части молекул получают возможность поворачиваться вокруг химических связей и, кроме того, под действием внешней силы изменять свои валентные углы. Типичным примером высокоэластического вещества может служить каучук, однако и многие другие вещества, твердые при комнатной температуре (полистирол, поливинилхлорид, полиэтилен, полиметакрилат), удастся с повышением температуры перевести в это состояние.

В *твердом (стекло- или смолообразном)* состоянии полимеры деформируются чрезвычайно слабо даже при очень сильных внешних воздействиях, а с прекращением их они вновь принимают первоначальную форму, то есть здесь деформация является упругой (до тех пор, пока не происходит разлом или разрыв материала). В твердом состоянии могут находиться при низкой температуре как линейные, так и сетчатые (трехмерные) полимеры.

С понижением температуры тепловое движение частей линейных макромолекул ослабляется, все большую роль начинает играть притяжение между соседними макромолекулами, увеличивается адгезия. При температурах ниже температуры стеклования (перехода в стеклообразное состояние) взаимодействие между макромолекулами оказывается настолько сильным, что они крепко прилипают друг к другу и макромолекулярное вещество становится твердым. Если между соседними молекулами не возникают ковалентные химические связи, то этот процесс обратим. При нагревании материал снова размягчается и становится эластичным. Этим свойством обладают очень важные в практическом отношении *термопластичные синтетические материалы* (например, поливинилхлорид, полиэтилен, полиметакрилат). Из них легко изготовлять предметы любой формы, так как в размягченном состоянии, вызванном нагреванием, они легко прессуются. Предметы, изготовленные из термопласти-

ков, путем нагревания можно снова размягчать и таким образом «сваривать» их друг с другом. В присутствии даже малых количеств примесей силы адгезии, действующие между молекулами, ослабляются, в результате переход из пластического состояния в стеклообразное замедляется. Вещества такого вида (мягчители и пластификаторы) часто используются для уменьшения жесткости синтетических материалов.

В *сетчатых (трехмерных) полимерах* макромолекулы непосредственно или путем включения промежуточных атомов по всем направлениям соединены сетью ковалентных (химических) связей. Если каждая макромолекула образует немного мостиков, то возникает высокоэластическое состояние (так, при вулканизации натурального каучука небольшим количеством серы получается резина). Если же мостики ковалентных связей между линейными макромолекулами образуют плотную сеть, то создается механически твердое вещество (например, при вулканизации каучука большим количеством серы получается эбонит).

Сетчатые твердые полимеры не способны растворяться и не могут размягчаться без распада, так как при температуре, при которой разрушаются мостики ковалентной связи, разрываются также атомные цепочки, поскольку ковалентные связи в общем и целом сильны и там.

Сетчатые полимеры получают из веществ, в которых химические связи между макромолекулами возникают при высоких температурах. Вещества такого рода, *термореактивные полимеры*, являются твердыми в обычном состоянии, но при нагревании временно размягчаются, поскольку возрастает подвижность их линейных макромолекул (в этом состоянии они легко формуруются под давлением). Одновременно происходит (непосредственно или с помощью соответствующих добавок) построение мостиков ковалентной связи, так что вскоре материал приобретает твердость, но теряет способность снова размягчаться. Термореактивными являются фенолформальдегидные смолы (фенольная смола, фенопласты), мочевиные смолы (аминопласты) и другие.

Степень упорядоченности в макромолекулярных веществах. Обрисованные выше в общих чертах три состояния макромолекулярных соединений (жидкое, вы-

сокоэластичное и твердое) не разделены четкими границами. Превращения происходят не при определенных значениях температуры, а в пределах более или менее определенных температурных интервалов. Они зависят также (особенно вследствие релаксационных эффектов) от внешних условий, например от скорости изменения температуры. Путем изучения макроскопических свойств и на основании рентгеноструктурного анализа удалось установить, что внутренняя структура макромолекулярных веществ приближается к структуре жидкостей и состояние таких веществ определяется как *аморфное*.

В аморфном состоянии атомные цепи в объеме всего макроскопического тела расположены беспорядочно, однако в малых областях существует порядок в расположении атомных цепей или их отдельных частей; возможно, они образуют сгустки, состоящие из многих макромолекул. В более или менее упорядоченных областях атомные цепи, образованные ковалентными связями, удерживаются вандерваальсовыми силами или во многих случаях силами водородных связей; в сетчатых полимерах атомные цепи сохраняют свое положение благодаря ковалентным связям, и их строение приблизительно соответствует структуре замерзшей жидкости.

Кристаллические полимеры. Полимеры, вообще говоря, изотропны. Однако существуют полимеры (некоторые белки, ацетилцеллюлоза, натуральный каучук), которые обладают анизотропией или же приобретают ее при известных условиях (например, при растяжении, охлаждении). Отсюда следует, что определенный порядок в расположении макромолекул может распространяться даже на относительно большие области. Некоторые полимеры могут также образовывать микроскопические кристаллы.

Упорядоченное, или кристаллитное, образование возникает, вообще говоря, только в случае линейных макромолекул, а при пространственно-разветвленной структуре оно возможно лишь тогда, когда перекрестные связи, соединяющие атомные цепи, слабы. Кристаллизация линейных полимеров затруднена как из-за большой длины молекул, так и вследствие запутанности в их расположении. Как показывают рентгеноструктурные исследования, упорядоченное расположение обычно принимают не макромолекулы в целом, а только их отдельные части;

в результате образуются структуры, близкие к субмикроскопическим кристаллитам размером до нескольких сотен ангстрем, тогда как длина макромолекул составляет от десятков тысяч до сотен тысяч ангстрем. Кристаллизация редко распространяется больше чем на половину данного полимерного вещества.

Макроскопический порядок в линейных полимерах проявляется в различной степени. В аморфном состоянии (рис. 124, *а*) упорядочены лишь очень малые области. В начале кристаллизации порядок устанавливается среди больших сегментов, остальная часть макромолекул

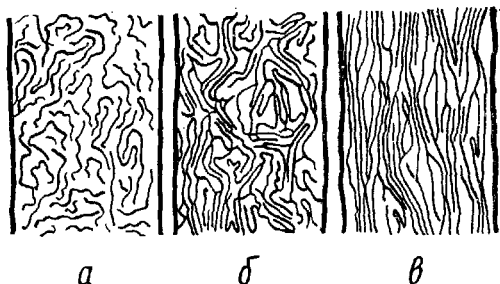


Рис. 124. Различная степень упорядоченности в расположении макромолекул в кристаллизованном полимерном веществе.

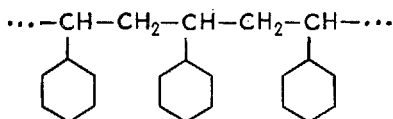
а—аморфное состояние; *б*—появление кристаллических сегментов; *в*—ориентированное расположение.

остается неупорядоченной (рис. 124, *б*), в дальнейшем параллельно располагаются также и части молекул, находящиеся вне кристаллитов (рис. 124, *в*).

Образование кристаллитов связано с плотной упаковкой макромолекул или сегментов, что приводит к уменьшению их гибкости. В результате вещество становится более твердым, крепким и менее деформируемым. Факторы, затрудняющие изменение порядка расположения линейных молекул, препятствует процессу кристаллизации. Так, натуральный каучук заметно кристаллизуется при сильном растяжении, но вулканизация (наличие серных мостиков между линейными макромолекулами) значительно уменьшает кристаллизацию.

Вещества с разветвленными линейными макромолекулами, вообще говоря, не кристаллизуются, так как разветвления (особенно если они не регулярны) препятствуют изменению положения молекул. Однако веще-

ства, состоящие из регулярно разветвленных макромолекул, могут все же образовывать кристаллы. Например, обычный полистирол



боковые фенильные цепи которого расположены нерегулярно, не образует кристаллов, но его регулярная стереоизомерная модификация, полученная особыми способами, может кристаллизоваться (рис. 125).

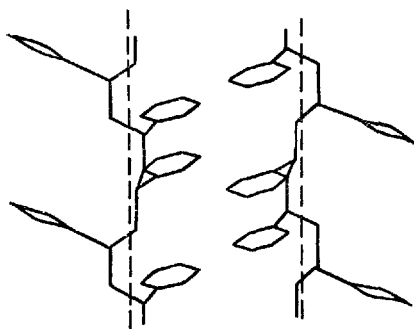


Рис. 125. Схема участка кристаллической решетки для регулярной стереоизомерной модификации полистирола.

Релаксационные явления. Изменения многих (в первую очередь механических и электрических) свойств полимеров, вызываемые внешними воздействиями, растянуты во времени. Если, например, тело, изготовленное из макромолекулярного вещества, растянуто, то сила, требующаяся для поддержания соответствующего уровня деформации, постепенно уменьшается со временем до некоторого предельного значения. Если же действующая сила постоянна, то вызванная ею в первый момент деформация продолжается и далее, опять же до некоторого предела.

Причина этих *релаксационных явлений* заключается в том, что деформирующая сила (механическая или электрическая) вносит возмущение в расположение макромолекул и они стремятся занять новое положение.

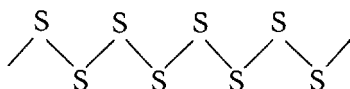
Однако внутреннее трение, обусловленное относительно сильным взаимодействием между соседними молекулами, велико, и для изменения порядка расположения требуется более или менее длительное время (*время релаксации*, которое может составлять от долей секунды до многих лет). Пока не установлен новый порядок расположения, деформация происходит не за счет перемещения макромолекул в целом или вращения их вокруг связей, а в результате упругих изменений расстояний или валентных углов между атомами, соединенными химическими связями. Хотя такое изменение порядка происходит быстрее, для него требуется большая сила, чем для перемещения целой макромолекулы или поворота ее частей вокруг валентных связей (этот процесс вследствие большой вязкости полимеров протекает медленно). Релаксационные явления обычно приводят к возникновению остаточной (пластической) деформации. У некоторых полимеров при кратковременных, периодически меняющихся воздействиях такая деформация отсутствует, тогда как длительное воздействие такой же или даже меньшей силы вызывает остаточную деформацию — материал «течет».

5. Структура неорганических полимеров

Среди неорганических соединений также распространены полимеры. Здесь существуют цепочечные, кольцеобразные и сетчатые (трехмерные) структуры простого и сложного химического состава. Однако часто довольно трудно разграничить вещества на полимеры в узком смысле этого понятия (в которых макромолекулы, состоящие из атомных цепочек с сильными ковалентными связями, соединены друг с другом слабыми связями) и кристаллы с атомной решеткой (в которых сетка сильных ковалентных связей равномерно распространяется на все макроскопическое тело). Не касаясь этого вопроса, рассмотрим здесь структуру некоторых важных неорганических полимеров, хотя в широком смысле их можно отнести и к стеклообразным веществам.

Полимерные вещества встречаются уже среди химических элементов. В результате структурных исследований было установлено, что в ромбической модификации серы находятся кольцеобразные, состоящие из восьми

атомов серы молекулы (S_8), которые, соединяясь друг с другом относительно рыхлой связью, образуют кристалл. Пластическая же модификация серы содержит длинные и состоящие из многих атомов цепочки, свернутые в спирали:



В этих цепочках расстояние между соседними атомами составляет 2,07 Å, а валентный угол 106° .

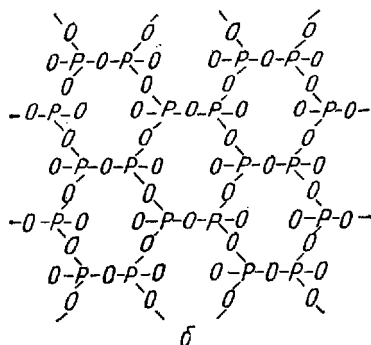
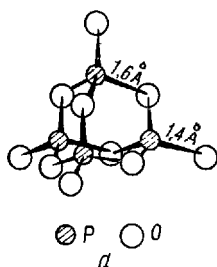
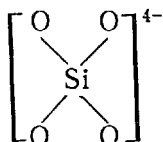


Рис. 126. Структура молекулы P_4O_{10} (а) и соответствующей ей макромолекулы (б).

В парах пятиоксида фосфора (P_2O_5) содержатся молекулы P_4O_{10} (рис. 126, а). При быстрой конденсации паров возникают макромолекулы, образующие пространственную кольцеобразную сетку (рис. 126, б).

Силикаты. Важнейшими из неорганических полимеров являются *силикаты* — наиболее распространенное вещество в мире минералов. Примерно четверть всех встречающихся в земной коре веществ состоит из кремния, половина — в соединении с кислородом, причем значительная часть их представлена в виде силикатов. Простейшие силикаты (например, оливин $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ в цементе) содержат ионы ортосиликата



Их пространственная структура показана на рис. 127. Атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода,

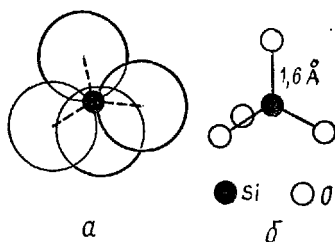
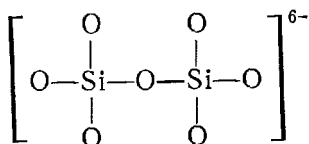
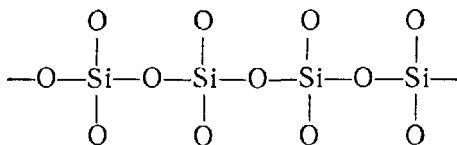


Рис. 127. Структура иона $[\text{SiO}_4]^{4-}$, пространственное заполнение (*a*) и положение атомных ядер (*b*).

расположенными в вершинах тетраэдра. Ионы ортосиликата посредством атомов кислорода также могут присоединяться друг к другу. В результате присоединения второго тетраэдра $[\text{SiO}_4]^{4-}$ возникает ион $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$



(например, в $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, рис. 128). С помощью атомов кислорода многие тетраэдры соединяются в длинные це-



образуя при этом ионы полисиликатов общего состава $[(\text{SiO}_3)_n]^{2n-}$ (рис. 129). Эти цепочки, соединяясь друг с

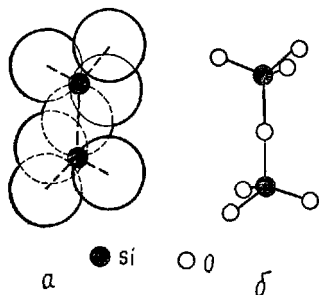


Рис. 128. Структура иона $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, пространственное заполнение (а) и положение атомных ядер (б).

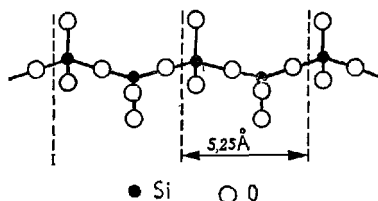


Рис. 129. Структура полисиликата с открытой цепью.

другом в двойные цепочки, могут также образовывать замкнутые кольца (рис. 130). В кристаллах силикатные

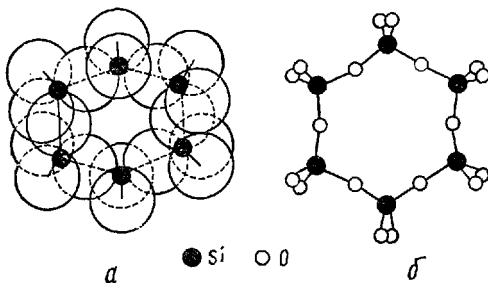


Рис. 130. Структура иона $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ циклического полисиликата, пространственное заполнение (а) и положение атомных ядер (б).

цепочки расположены параллельно друг другу и между ними находятся ионы металлов в количественном отношении, соответствующем их заряду.

В некоторых силикатах часть атомов кремния заменена атомами алюминия, это так называемые *алюмосиликаты*, на рис. 131 показана схема структуры $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. В соответствии с меньшей валентностью алюминия изменяется ионный заряд и относительное количество встроенных в кристаллическую решетку ионов остальных металлов.

Решетка многих силикатов имеет *слоистую структуру*, причем некоторые слои удалены друг от друга на боль-

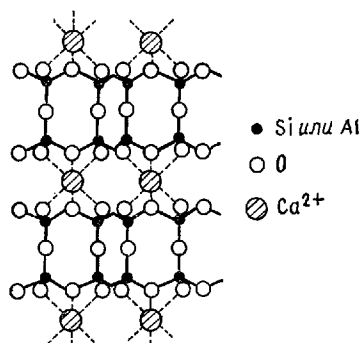


Рис. 131. Схема кристаллической решетки гексагонального $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

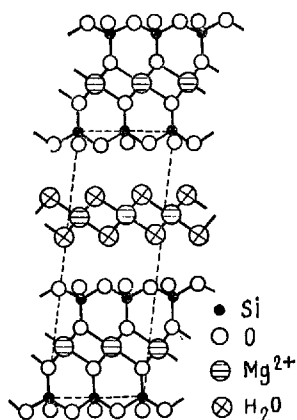
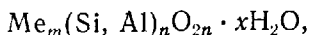


Рис. 132. Схема решетки глины (кристалла вермикулита).

Часть ионов Mg^{2+} и молекул H_2O между слоями в действительности отсутствует.

шее расстояние, чем плоскости решетки внутри слоев, так что здесь структура оказывается более рыхлой. Относительно большое расстояние между соседними слоями облегчает расщепляемость материала (например, слюды). Проникновение воды между слоями вызывает набухание, что характерно для минералов глины; на рис. 132 показана схема структуры одного из них.

Важную группу силикатов составляют *цеолиты*. Это алюмосиликаты сложного состава общего вида



где Me означает одно- или двухвалентный металл. В цеолитах тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и соответственно $[\text{AlO}_4]^{5-}$ образуют пространственную решетку (рис. 133, а). Если пред-

ставить атомы кремния (и соответственно алюминия) связанными друг с другом прямыми, то получится пространственная конструкция кубической формы, вершины

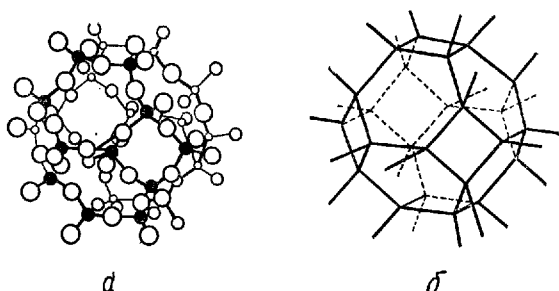


Рис. 133. Спаривание тетраэдров SiO_4 в цеолите (а); комбинация кубоктаэдр, образованная атомами Si (б).

которой срезаны октаэдром (кубоктаэдр, рис. 133, б). Они располагаются по отношению друг к другу так, что

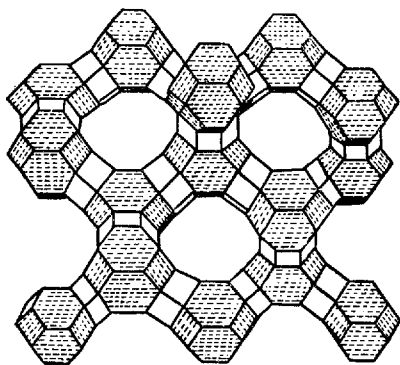


Рис. 134. Плоская проекция кристаллической решетки типичной цеолитной структуры (структура фаязита).

между ними остаются пустоты определенных размеров, объединенные в каналы (рис. 134). Размеры пустот зависят от состава цеолитов. В самих кубоктаэдрах находятся также более мелкие пустоты. Поскольку решетка, образованная из силикат- или алюминатионов, имеет отрицательный заряд, положительные ионы металлов рас-

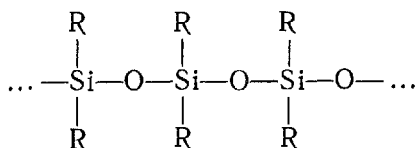
полагаются в пустотах, где присутствует также некоторое количество молекул воды.

Цеолиты благодаря своей особо рыхлой структуре обладают двумя важными в практическом отношении свойствами. Одно из них состоит в том, что металлы (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) здесь могут легко обмениваться. Например, если поместить натриевый цеолит в раствор соли кальция или магния, то ионы Na^+ обмениваются с ионами Ca^{2+} или Mg^{2+} и связывают последние. Это свойство, в частности, применяется для смягчения жесткой (содержащей кальций и магний) воды. Связанные ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} можно снова заменить ионами Na^+ в растворе NaCl . Вещества цеолитной структуры, применяемые в качестве ионообменных веществ, называют также *пермутитами*: их можно получать и искусственным путем.

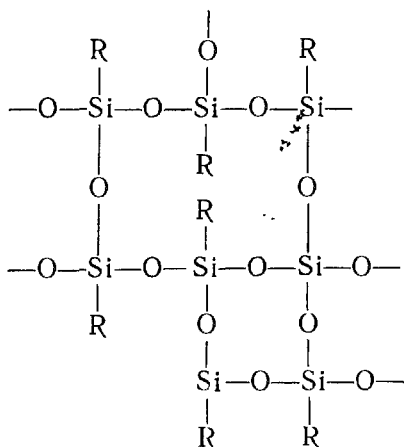
Другая важная особенность цеолитов заключается в том, что путем нагревания из них можно удалить воду, при этом остаются пустые каналы определенных размеров, в которых могут быть связаны другие молекулы. Поскольку размеры каналов различных цеолитов отличаются друг от друга, то каждый цеолит адсорбирует только такое вещество, молекулы которого могут проникнуть в каналы. Например, диаметр каналов шабазита $[(\text{Na}_2, \text{Ca})(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ равен $4,9 \text{ \AA}$, он может адсорбировать только молекулы с диаметром меньше $5 \text{ \AA}$ (например, метана, этана), но не углеводороды с большими кольцами или с разветвленными углеводородными цепями. Каналы кристаллов фаязита $[\text{NaCa}_{0,5}(\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}) \times 10\text{H}_2\text{O}]$ имеют диаметр $8-9 \text{ \AA}$, в них могут уже адсорбироваться нормальные и изопарафинуглеводородные молекулы, вплоть до изооктана. Каналы других натуральных цеолитов имеют другие размеры, искусственно можно также получать цеолиты с различными размерами пустот. Поскольку различные цеолиты адсорбируют молекулы, отличающиеся друг от друга по величине, с их помощью можно разделять молекулы по их размерам так, как просеивается песок по размерам песчинок. Благодаря этому свойству цеолиты и другие вещества подобной структуры называют молекулярными ситами. Они все более широко начинают применяться для разделения веществ, которые другими методами трудно сепарировать (например, отделения углеводородов с прямолинейными цепями от углеводородов с разветвленными угле-

родными цепями большей пространственной протяженности).

Силиконы. Между неорганическими и органическими полимерами промежуточное положение занимают силиконы (кремнеорганические полимеры). Их макромолекулы построены из одной цепочки (силоксановой цепи), состоящей из чередующихся атомов кремния и кислорода, к которым присоединены органические атомные группы. Часть силиконов — жидкие и высокоэластичные вещества — состоит из линейных макромолекул



где R означает некоторую органическую группу, например $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. Другая часть силиконов образует пространственную решетку

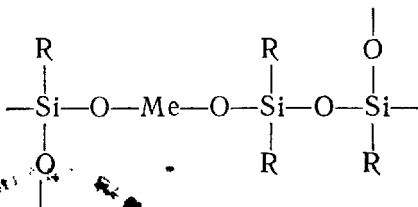


Эти силиконы представляют собой смолообразное твердое синтетическое вещество.

Силиконы ведут себя во многом подобно органическим синтетическим материалам, но обладают значительными преимуществами, благодаря чему область их применения все более расширяется. Например, их можно

без разрушения нагревать до более высокой температуры, чем органические полимеры; некоторые из них почти не меняют свои важные для практического использования свойства в интервале температур от -50 до $+300^{\circ}\text{C}$. Это можно понять, если вспомнить, что находящиеся в силиконах связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ аналогичны тем же связям в кварце, обладающем очень высокой точкой плавления. Хотя присутствие органических групп существенно ослабляет связи, они все же остаются более сильными, чем связи $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ в органических полимерах. Важным в практическом отношении свойством силиконов является их влагуостойчивость, которая, так же как и их влаготталкивающая способность, обусловлена органическими группами, обрамляющими силоксановую цепочку.

Недавно были получены кремнеорганические соединения, в атомных цепях которых находятся атомы металлов



(Me означает какой-либо металл, например Al, Ti, Pb, V). Эти кремнеметаллоорганические соединения обладают во многих отношениях еще более благоприятными свойствами, чем силиконы, и поэтому имеют большое практическое значение.

Оглавление

От редактора перевода	5
От автора	7
Глава I. Некоторые основные проблемы физики микромира	13
Глава II. Строение электронных оболочек (основы атомной физики)	43
Глава III. Строение атомного ядра (основы ядерной физики)	100
Глава IV. Искусственные превращения атомных ядер (основы ядерной химии)	227
Глава V. Строение молекул (основы молекулярной физики)	267
Глава VI. Химическая связь (основы квантовой химии) . . .	332
Глава VII. Строение кристаллических тел (основы физики твердого тела)	400
Глава VIII. Структура некристаллических макроскопических тел (жидкости и полимеры)	448

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ

ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ МАТЕРИИ

Редактор А. Н. Кондрашова

Художник С. И. Мухин. Художественный редактор Ю. С. Урманцев

Технический редактор В. П. Сизова

Сдано в набор 20.02.76. Подписано к печати 6.07.76.

Бумага тип № 1 $84 \times 108^{1/32} = 7,63$ бум. л, 25,62 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 25,10

Изд. №12/8586 Цена 1 р. 42 к. Зак. 72

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени

Ленинградская типография №2

имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома

при Государственном комитете Совета Министров

СССР по делам издательств, полиграфии

и книжной торговли

198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29