

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 12

ДЕКАБРЬ — 1974 г.

ТОМ XLIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ

ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.2

## ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И НОВОЕ В ИЗУЧЕНИИ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

*B. И. Гольданский*

Дается обзор многообразных достижений советских ученых, восходящих к одному из основоположников отечественной химии — гениальному Д. И. Менделееву и его величайшему творению — Периодическому закону, оказавшему огромное влияние на развитие физики и химии на все четыре уровня представлений о строении вещества (элементарные частицы, ядра, атомы, молекулы).

Рассматривается фундаментальный вклад советских ученых в предсказание, открытие и изучение новых изотопов и новых видов радиоактивности, в синтез новых трансурановых элементов и установление их валентных состояний (в том числе, совершенно неожиданных) в становлении химии «новых атомов», где протон или электрон замещены другими элементарными частицами.

Главные современные методы изучения строения вещества базируются на регистрации сверхтонких взаимодействий (СТВ) между электронами и ядрами, электронами наружных и внутренних оболочек, т. е.— по существу — взаимодействий между периодическими и монотонными функциями атомных номеров химических элементов.

Советским ученым принадлежит как само открытие СТВ, так и важнейший вклад в их химическое использование (открытие ЭПР, внедрение в химию ЭПР и гамма-резонансной спектроскопии, широчайшее применение в химии ЯМР, создание фотоэлектронной спектроскопии в УФ-области и прецизионной рентгенохимической спектроскопии и т. п.).

Упоминаются работы советских химиков-теоретиков по обоснованию периодичности свойств химических элементов в рамках метода МО, которые служат иллюстрацией сохранения в полной мере плодотворности Периодического закона и на нынешнем квантово-механическом уровне трактовки проблемы химических связей.

Библиография — 157 наименований.

Возникновение и возвышение в нашем отечестве химических наук неразрывно связано с тремя великими именами, о которых нельзя не вспомнить в дни юбилея нашей Академии — именами М. В. Ломоносова, А. М. Бутлерова, Д. И. Менделеева.

Каждый из этих титанов оставил неизгладимый след в истории науки. Из всех троих на долю Менделеева выпало наиболее полное при жизни признание. Достаточно сказать, что Д. И. Менделеев был

\* Статья представляет собою расширенный текст доклада на Юбилейном Общем собрании АН СССР, посвященном ее 250-летию.

удостоен более 130-ти почетных званий и дипломов от российских и зарубежных ученых обществ, университетов и академий. Но при всем блеске прижизненных подтверждений главного творения Менделеева — Периодического закона, его громадная значимость еще полнее раскрылась потомкам. Сбылось предчувствие Менделеева: «...периодическому закону — будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает...»<sup>1</sup>.

С давних пор установилось представление о своеобразной иерархии естественных наук: математика — физика — химия — биология, в которой «старшая» в ряду наука обогащает «младшую» методами и представлениями, стимулирует ее развитие. Периодический закон явился ярчайшим примером обратной связи в этой иерархии — огромного и разветвленного влияния химического открытия на развитие физики.

Открытие атомного ядра Резерфордом и исследование рентгеновских спектров Мозли привели к раскрытию физического смысла номера элемента в менделеевской системе как величины положительного заряда ядер атомов этого элемента. Теория Бора связала планетарную модель атома с квантовой теорией, дала теоретическое истолкование происхождения периодичности химических свойств элементов, позволила предсказать структуру шестого периода менделеевской системы и свойства неизвестных в то время гафния и рения. Но особое, неизмеримо важное значение приобрело другое следствие сопоставления периодической системы с квантовой теорией — выдвинутый в 1925 г. Паули «принцип исключения». От Менделеева — через принцип Паули — прошла дорога к статистике Ферми — Дирака и далее к теории валентной химической связи, к теории атомных ядер и универсального слабого взаимодействия, металлов и полупроводников, сверхпроводимости и сверхтекучести.

Закон Менделеева или, по крайней мере, менделеевский метод систематизации и периодизации свойств известных объектов и экстраполяции к новым, еще не открытым объектам нашли и находят себе широкое применение на всех четырех уровнях науки о строении вещества: элементарные частицы — ядра — атомы — молекулы. Все достижения при выявлении системы в том, что еще недавно казалось хаосом, служат залогом будущего проникновения в глубины познания. Сколько ясно понимал это великий Менделеев, видно хотя бы из таких замечательных его слов: «Легко предположить, но ныне пока нет еще возможности доказать, что атомы простых тел суть сложные существа, образованные сложением некоторых еще меньших частей, что называемое нами неделимым (атом) — неделимо только обычными химическими силами, как частицы неделимы в обычных условиях физическими силами... Выставленная мною периодическая зависимость между свойствами и весом, по-видимому, подтверждает такое предчувствие...»<sup>2</sup>.

Главное содержание этого обзора составляют новейшие достижения ученых — особенно советских ученых — в изучении строения вещества на уровне атомов и молекул, т. е. химического строения. Но вначале нельзя не упомянуть об элементарных частицах и, тем более, о ядрах.

Последние десятилетия ознаменовались не только открытием множества новых элементарных частиц, но и первыми большими успехами в их систематизации и предсказании на этой основе существования новых частиц. Автор первой систематики элементарных частиц, основанной на введении нового квантового числа — странности и на использовании представлений теории групп — нобелевский лауреат американец Гелл-Манн — прямо указывает на аналогию своих работ с менделеевским открытием регулярностей в свойствах химических элементов и говорит о

будущем возникновении из системы частиц теории, объясняющей их взаимодействия,— подобно возникновению принципа Паули и квантовой механики, объяснивших найденные Менделеевым регулярности и свойства атомных систем.

Еще ближе, еще полнее аналогия систематизации элементов с завоевавшей всеобщее признание систематизацией атомных ядер, основанной на представлениях о наличии в ядрах многих нейтронных и протонных оболочек. Именно оболочечная модель ядра позволила раскрыть такое важнейшее свойство ядерных сил, как их ярко выраженную зависимость от относительной ориентации спина и орбитального момента нуклонов —

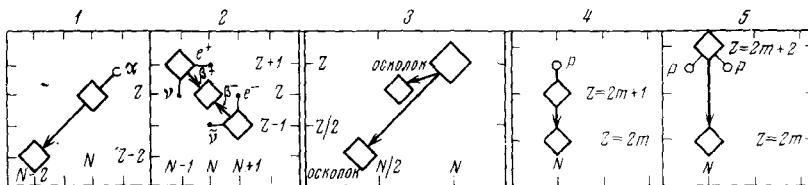


Рис. 1. Схемы, иллюстрирующие пять основных типов радиоактивного распада ядер — самопроизвольного превращения химических элементов: 1 —  $\alpha$ -распад, 2 —  $\beta^-$ ,  $\beta^+$  и электронный захват, 3 — спонтанное деление, 4 — протонный распад, 5 — двупротонный распад. Символы:  $e^-$  — электрон,  $e^+$  — позитрон,  $\nu$  — нейтрино,  $\bar{\nu}$  — антинейтрино. Везде по оси абсцисс — число нейтронов в ядре, по оси ординат — число протонов (заряд ядра)

нейтронов и протонов. Между тем, создание и развитие оболочечной модели ядра было обусловлено достижениями в изучении радиоактивности и, в частности, изучением открытого в 1935 г. в СССР Курчатовым с сотр. явления изомерии искусственных радиоактивных изотопов<sup>3</sup>.

Фундаментальный вклад советских ученых в исследования радиоактивности, самопроизвольного превращения химических элементов, можно проиллюстрировать рис. 1, на котором схематически изображено пять уже наблюдавшихся или предсказанных основных элементарных типов радиоактивности. Из них только два —  $\alpha$ - и  $\beta$ -распад — были известны с конца XIX — начала XX столетий. Третий — спонтанное деление — был открыт в 1940 г. в СССР Петржаком и Флеровым<sup>4</sup> — тогда молодыми учениками В. Г. Хлопина и И. В. Курчатова. Четвертый — протонная радиоактивность — предполагался еще Резерфордом, но на современном уровне знаний был предсказан лишь в 50-е годы советскими учеными<sup>5, 6, 7</sup>, а обнаружен на опыте — на примере изомера  $^{53m}\text{Co}$  лишь в 1970 г.<sup>8</sup>. Наконец, пятый — двупротонная радиоактивность — был предсказан в СССР в 1960 г.<sup>6, 9</sup> и пока еще не наблюдался на опыте. Интересная ожидаемая особенность многих десятков ядер с четным числом протонов — способность испускать сразу пару протонов, но не одиночные протоны — обусловлена спариванием протонов с противоположными спинами и имеет своим химическим аналогом образование координационных связей, в которых, как известно, один из атомов предоставляет сразу пару электронов.

Сочетание эффекта спаривания, характерного для любых частиц с полуцелыми спинами (электрон, протон, нейtron и т. п., объединяемые под общим названием фермionов) с наличием вокруг ядра потенциального барьера даже для нейтральных частиц (в этом случае — это чисто центробежный барьер) приводит, как это было недавно теоретически показано, к возможности появления еще одного элементарного типа радиоактивного распада ядер — двунейтронной радиоактивности, т. е. испускания пар нейтронов долгоживущими изомерными ядрами<sup>9</sup>.

Известны или предсказаны также несколько двустадийных радиоактивных процессов, первым актом которых является тот или иной вариант  $\beta$ -распада, а за ним уже практически мгновенно следует вылет из возбужденного (за счет использования части энергии  $\beta$ -распада) промежуточного ядра какой-либо другой частицы или его деление. Подобные процессы и испускаемые в них частицы называются запаздывающими, причем «запаздывание» обусловлено здесь медлительностью первого акта —  $\beta$ -распада, т. е. не распадом возбужденного ядра, а его возникновением.

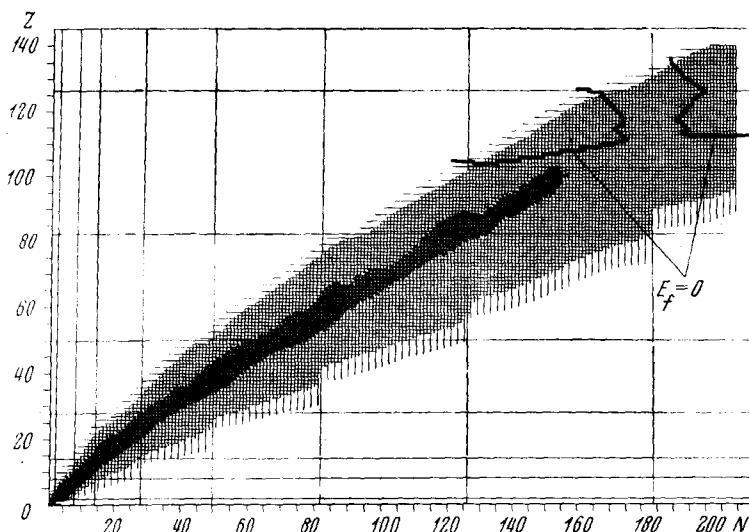


Рис. 2. Стабильные и радиоактивные изотопы. По оси абсцисс — число нейтронов  $N$ , по оси ординат — число протонов  $Z$  (атомный номер элементов). Выделена область ныне известных изотопов. Верхняя граница определяется предсказываемой неустойчивостью к выбросу протонов, нижняя — к выбросу нейтронов. В правом верхнем углу обозначена граница возможного «перешейка стабильности» к спонтанному делению в окрестностях  $N=184$ ,  $Z=126$  и  $114$ . При отсутствии оболочечных эффектов спонтанное деление давало бы границу стабильности в виде горизонтальной линии близ  $Z \approx 110-112$ .

До советских работ были известны только запаздывающие  $\alpha$ -частицы и нейтроны. В 1962 г. в Дубне в лаборатории Г. Н. Флерова было открыто испускание запаздывающих протонов<sup>10</sup>. В другой серии опытов было найдено, что вероятность деления нескольких ядер трансуранных элементов гораздо выше ожидавшейся из теоретических соображений, и предложено объяснение этих фактов запаздывающим делением ядер урана и плутония, возникающих из нептуния и америция, в результате медленного процесса электронного захвата из внутренних оболочек<sup>11</sup>.

Теоретический анализ, проведенный ленинградскими учеными, привел к выводу о возможности испускания в качестве запаздывающих частиц также ядер трития и гелия-3<sup>12</sup>.

В настоящее время известно  $\sim 2000$  изотопов ета пяти химических элементов, из коих лишь 15% — стабильные изотопы. Однако хотелось бы подчеркнуть, что систематизация энергий связи нуклонов в ядрах приводит к выводу о возможности обнаружения еще почти 4000 радиоактивных изотопов с сильным дефицитом или сильным избытком числа нейтронов в ядрах. Соотношение областей уже известных и пока не открытых изотопов хорошо видно из рис. 2. А новые изотопы — это не толь-

ко вопросу количества, но и принципиально новых свойств и явлений, которые предстоит изучить.

Современный этап поисков и исследований нейтронодефицитных и нейтронизбыточных изотопов начался с 1959—1960 гг., когда в работах советских ученых<sup>13, 14</sup>, в частности Зельдовича, были предложены пути определения границ устойчивости ядер на основании оболочечной теории ядер и одного из основных свойств ядерных сил — их независимости

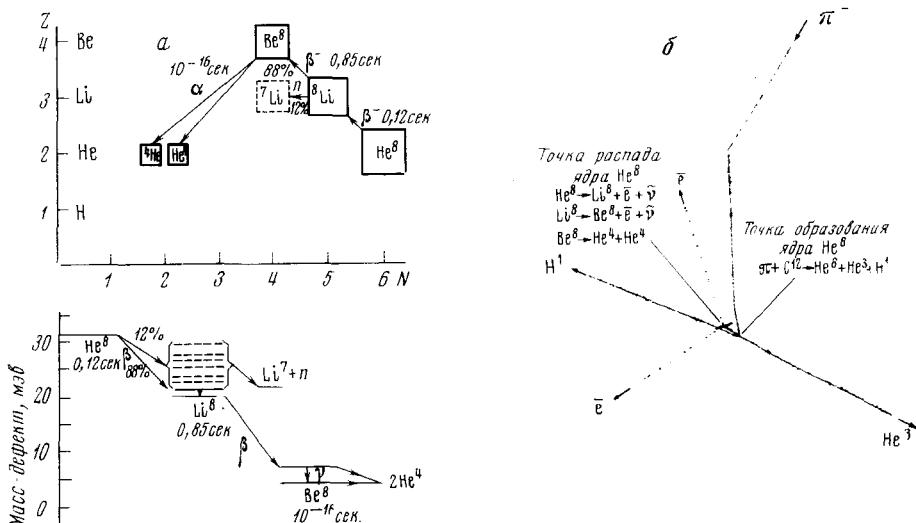


Рис. 3. а — вверху — иллюстрация пути распада ядер  $^8\text{He}$ , внизу — схема распада ( $^8\text{He} \rightarrow ^8\text{Li} \rightarrow ^8\text{Be} \rightarrow ^4\text{He}$ ); б — картина образования ядер  $^8\text{He}$  при бомбардировке фотоэмulsionий  $\pi$ -мезонами ( $\pi^- + ^{12}\text{C} \rightarrow ^1\text{H} + ^8\text{He} + ^8\text{He}$ ) и последующего распада  $^8\text{He}$  (получена на синхроциклотроне Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ в Дубне)

от электрических зарядов. С тех пор найдены многие десятки новых изотопов даже самых легких элементов, и их свойства оказались в прекрасном согласии с предсказаниями. Можно привести чрезвычайно интересный пример сверхтяжелого гелия  $^8\text{He}$ , который вдвое тяжелее обычного<sup>15</sup>. Предсказание и обнаружение этого изотопа советскими учеными отмечены дипломом на открытие<sup>15</sup>. Гелий-8 — своеобразный рекордсмен среди атомных ядер, на каждый протон здесь приходится по три нейтрана. В результате трех последовательных радиоактивных превращений — двух  $\beta$ - и одного  $\alpha$ -распада (см. рис. 3) каждый атом сверхтяжелого гелия превращается в два атома обычного гелия, так что наполненный  $^8\text{He}$  аэростат самопроизвольно раздулся бы вдвое за доли секунды, без изменения химического состава наполняющего его газа.

В ряду поисков новых радиоактивных изотопов наиболее широкую популярность по понятным причинам приобрели работы по синтезу новых трансурановых элементов, далеко расширившие границы менделеевской периодической системы.

Хорошо известно, что первый трансурановый элемент — нептуний — был синтезирован в 1940 г. и что фундаментальный вклад в расширение менделеевской системы был внесен группой ученых Радиационной лаборатории в Беркли (США), возглавляемой Г. Сиборгом. В 1941—1945 гг. Сиборг и его сотр. получили с помощью ускорителей, ядерных реакто-

ров и ядерных взрывов восемь новых элементов — от плутония до элемента № 101, названного авторами открытия менделеевием «...в знак признания приоритета великого русского химика Дмитрия Менделеева, который первым использовал периодическую систему элементов для предсказания химических свойств тогда еще не открытых элементов. Этот принцип является ключом при открытии почти всех трансурановых элементов»<sup>16</sup>. В 1958 г. ученые из Беркли объявили о получении ими 102-го, а в 1961 г.— 103-го элементов, названных соответственно нобелием и лоуренсием<sup>17-19</sup>. В дальнейшем огромный вклад в работы по синтезу и изучению трансурановых элементов внесла лаборатория Г. Н. Флерова в Дубне.

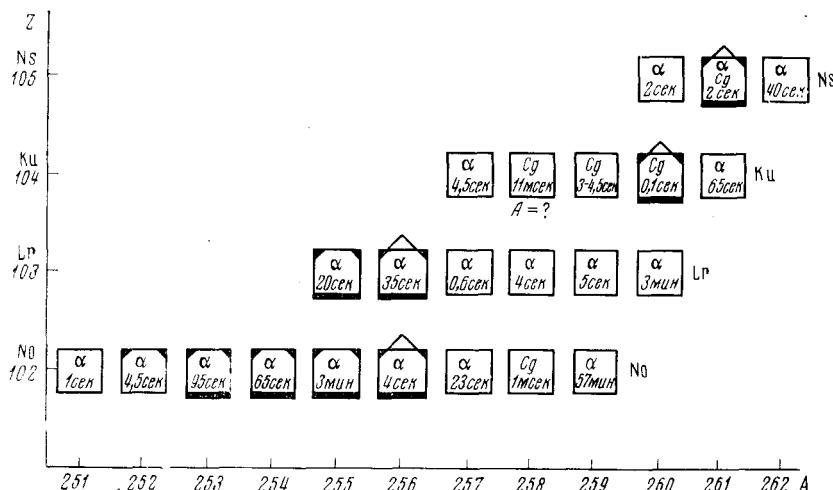


Рис. 4. Изотопы элементов 102—105. Заштрихованы уголки и подчеркнуты обозначения тех изотопов, для которых ныне принятые характеристики были впервые установлены в Дубне в СССР. Треугольниками сверху отмечены первые изотопы каждого из элементов, объявленные свойства которых не подвергались впоследствии ревизии. В клетках — вид распада (с. д.— спонтанное деление) и периоды полураспада

В 1963 г. и в последующие годы Флеров с сотр. впервые получили многие изотопы элементов 102 и 103, что заставило пересмотреть массовые числа, приписанные ранее изотопам этих элементов в Беркли<sup>20-23</sup>.

В 1964 г. работы дубнинских ученых увенчались таким замечательным достижением, как получение первого из изотопов нового элемента № 104, названного курчатовием (символ — Ku)<sup>24</sup>. В феврале 1971 г. в Дубне было объявлено о синтезе следующего, 105-го элемента, для которого предложено наименование нильсборий (символ — Ns)<sup>25</sup>. В дальнейшем несколько других изотопов курчатовия и элемента 105 были синтезированы в Беркли.

Некоторое представление о нынешнем состоянии дает рис. 4, где обозначены все известные сейчас изотопы четырех новейших элементов и выделены те изотопы элементов 102 и 103, для которых ныне принятые характеристики были впервые установлены в Дубне, а особо — первооткрытые там изотопы элементов 104 и 105, внесенных советскими учеными в менделеевскую систему\*.

\* В июле 1974 г. объявлено о синтезе дубнинскими учеными новых изотопов курчатовия ( $A=255, 256$ ) и первого изотопа элемента № 106 (видимо,  $A=259$ ). (Препринт Д7-8099 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ).

Перейдем теперь к тому, что представляет в новых элементах основной интерес для химиков — к их химическим свойствам. Вот уже почти тридцать лет не прекращаются дискуссии об актинидной теории Сиборга, выдвинувшего представление о заполнении оболочки из четырнадцати  $5f$ -электронов в элементах от тория до № 103, следующих за актинием — подобно заполнению  $4f$ -оболочки в редкоземельных элементах. При этом подчас проявляется тенденция видеть в периодической системе аналог не географического атласа, но плана, который обязан указывать каждую улицу, каждый дом — и усматривать во всяком отличии актинидов от лантанидов ниспровержение актинидной теории.

Между тем, факторы, влияющие на реальные свойства элементов в химических соединениях, на большую или меньшую устойчивость разных их валентных состояний весьма многообразны. Модельные расчеты вряд ли способны решить проблему. Даже для расчета энергетики электронных конфигураций свободных атомов и ионов уже нужны сложные программы и высокоскоростные ЭВМ (таким путем, к примеру, было установлено, что электронная конфигурация  $7s^27p$  для свободного атома лоуренсия благодаря релятивистским эффектам и спин-орбитально-му расщеплению на  $\sim 0,5$  эв выгоднее, чем аналогичная лютецию конфигурация  $6d7s^2$ ). До сих пор отсутствуют последовательные молекулярно-орбитальные расчеты даже для изолированных молекул соединений лантанидов и актинидов. Что же говорить о реальных растворах и твердых соединениях, где надо учитывать еще энергию сольватации, межионное и межмолекулярное взаимодействие, а для радиоэлементов — и различные эффекты авторадиолиза. Здесь решающее слово принадлежит химикам — всесторонние химические исследования должны подготовить почву для будущих расчетов, и всякие новые, особенно неожиданные факты закладывают фундамент для будущих обобщенных теоретических построений.

Именно по этой причине трудно переоценить значение исследований химии трансурановых элементов, выполненных в последние 7—8 лет в Институте физической химии (ИФХ) АН СССР под общим руководством В. И. Спицына и приведших к обнаружению экстремальных валентных состояний — семивалентных нептуния, плутония<sup>28—29</sup> и америция<sup>30</sup>, двухвалентных калифорния, эйнштейния<sup>31</sup>, фермия<sup>32</sup> и одновалентного менделеевия<sup>33</sup>.

Окисление трех актинидов до семивалентного состояния оказалось возможным лишь в щелочных средах, в которых нептуний удалось окислить действием более, чем двадцати, а плутоний — более, чем десяти окислителей, включая озон, персульфат, гипобромит и ион-радикал  $O^\cdot$ , образующийся при радиолизе водных растворов щелочей. Наиболее трудным оказалось получить семивалентный америций — это удалось обеспечить радиолизом охлажденных почти до 0° щелочных растворов  $Am^{VI}$ , пересыщенных  $N_2O$  — акцептором возникающего при радиолизе сильного восстановителя — гидратированного электрона. Получено около двадцати твердых соединений семивалентных нептуния и плутония — в основном, пернептунатов и периплутонатов щелочных и щелочноземельных металлов.

Восстановление фермия и менделеевия до низших валентностей проводилось действием магния в водно-этанольных растворах хлоридных солей инертных носителей. Низшее валентное состояние менделеевия удалось обнаружить, имея лишь сотни атомов изотопа  $^{256}Md$  (с периодом полураспада 1,5 часа).

Экспериментальные валентные состояния пяти актинидов, найденные в перечисленных выше работах советских ученых, выделены крестиками

на рис. 5, где показаны все известные такие состояния для лантанидов и актинидов (квадратиками выделены наиболее устойчивые состояния). Из рис. 5 видны и общие для обеих групп свойства, и их различия, обусловленные характерным для более тяжелых элементов сближением энергии связи  $ns$ ,  $np$ ,  $(n-1)d$  и  $(n-2)f$  электронов. Результаты этих исследований В. И. Спицына с сотр. свидетельствуют об определенном родстве дальних актинидов ( $Z \geq 98$ ) с переходными  $d$ -элементами, вместе с тем, они заставляют предположить возможность обнаружения восьмивалентного плутония, пяти- и шестивалентного кюрия, пятивалентного берклия. На рис. 5 приведены также результаты, полученные в СССР,

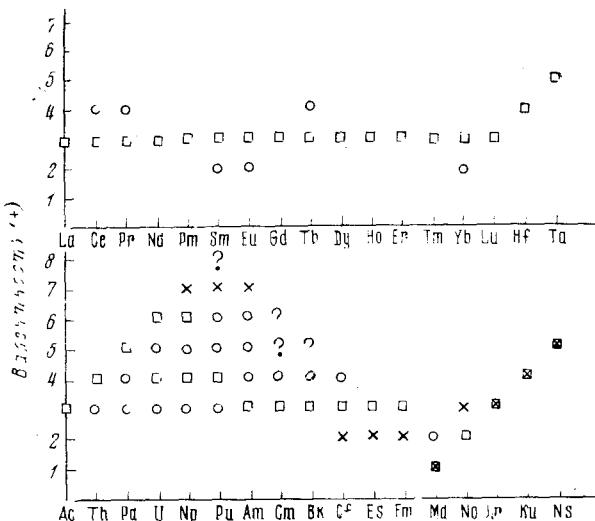


Рис. 5. Валентные состояния лантанидов и актинидов (в также гафния и курчатовия, тантала и нильсбория). Наиболее устойчивые состояния отмечены квадратиками, состояния впервые обнаруженные в СССР — крестиками (Nr, Ru, Am, Cf, Es, Fr, Md — в Институте физической химии АН СССР, No, Lr, Ku, Ns — в Дубне)

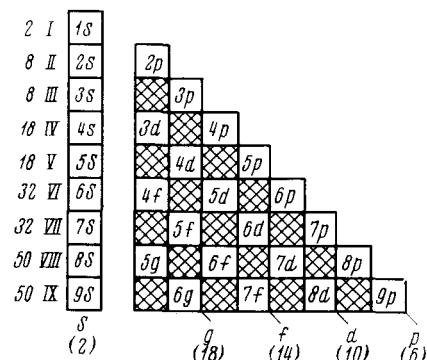
в Дубне, группой советских и чехословацких радиохимиков под общим руководством Звары<sup>34-37</sup>. Эта группа разработала рекордную по экспрессности и чувствительности методику установления химической природы новых элементов по летучести их безводных галогенидов. В 1966 г. таким способом была продемонстрирована близость летучести хлоридов курчатовия и гафния при существенно меньшей летучести хлоридов актинидов<sup>34</sup>. Для этого опыта решающей важности, доказавшего, что элемент № 104 входит уже в подгруппу титана четвертой группы менделеевской системы и что, таким образом, в соответствии с актинидной теорией, элементом № 103 завершается заполнение четырнадцатиэлектронной 5f-оболочки, хватило всего 16-ти атомов курчатовия. В дальнейшем свойства курчатовия были подтверждены и уточнены посредством выделения и регистрации радиоактивного распада уже 60-ти его атомов<sup>35</sup>. Кроме того, было показано, что валентность нобелия и лоуренсия в их хлоридах не превышает трех<sup>35, 36</sup>. Новым крупным достижением явилось наблюдение того, что хлорид нильсбория более летуч, чем  $HfCl_4$ , но менее летуч, чем  $NbCl_5$ , как и следовало ожидать для пятивалентного экантала<sup>37</sup>. Следует подчеркнуть, что опыты проводились с изотопами Ku и Ns, время жизни которых не превышает нескольких секунд.

Успехи в синтезе и в изучении свойств далеких трансурановых элементов повысили интерес к вопросу о пределах, до которых может быть расширена периодическая система. Всего десять лет назад считалось, что спонтанное деление ограничивает возможности синтеза элементов значениями  $Z \approx 110-112$ . Однако расчеты советских и зарубежных теоретиков-ядерщиков<sup>38-40</sup> указали на возможность существенного упроч-

нения ядер благодаря заполнению ядерных оболочек, содержащих 114, 126 и 164 протона, 184 и 258 нейтронов. В результате не исключается появление показанного на рис. 2 своеобразного «перешейка стабильности», куда могут попасть многие изотопы элементов в окрестностях 114-й, 126-й и даже 164-й клеток менделеевской системы.

Каковы ожидаемые химические свойства этих элементов? Использование данных о ныне известных элементах и их экстраполяция приводят к последовательности электронных оболочек, изображенных на рис. 6. Каждый из периодов системы представлен здесь клетками с символами электронных оболочек, заполняемых в этом периоде, т. е. каждая клет-

Рис. 6. Схема последовательности заполнения электронных оболочек в периодической системе элементов. Внизу обозначены числа электронов в целиком заполненных различных оболочках, слева — номера периодов (римские цифры), равные номерам  $s$ -оболочек, а также полное число элементов в каждом из периодов



ка содержит по 2, 6, 10, 14 или 18 элементов. Элемент 114 находится в конце седьмого, а элемент 164 — в конце восьмого периодов, и оба они — аналоги свинца. Элемент 126 попадает во впервые появляющуюся в 50-элементном восьмом периоде группу из восемнадцати элементов — «октадеканидов», видимо, схожих с актинием — в их атомах будет заполняться  $5g$ -оболочка<sup>41–42</sup>. Гипотетический восьмой период системы на рис. 6 завершается элементом № 168, а девятый период — элементом № 218.

В последние годы предпринималось немало попыток разыскать в природе или получить на ускорителях какие-либо сверхтяжелые элементы, но пока не удалось этого сделать с достаточной определенностью. Однако возникшие в последнее время связи между химией и физикой элементарных частиц открыли совершенно новые перспективы обогащения и расширения наших представлений о химических элементах. Здесь имеются в виду многочисленные примеры так называемых «новых атомов», в которых протон замещен другой положительной частицей или электрон — другой отрицательной частицей<sup>43</sup>. Возможность замещения протона более легкой положительной частицей означает, что обычный водород — протий — перестает быть самым легким обитателем первой клетки менделеевской системы. Сегодня известны, например, каоний — в 2 раза, пионий — в 7 раз и мюоний — в 9 раз более легкие атомы, в которых протон замещен соответственно  $K^+$ ,  $\pi^+$  или  $\mu^+$ -мезоном. Время жизни этих атомов определяется распадом мезонов и составляет  $10^{-8}$ — $10^{-6}$  сек. Легчайшим из всех мыслимых изотопов водорода является позитроний (химический символ —  $Ps$ ), атом которого состоит из позитрона и электрона и в 920 раз легче водорода. Ввиду равенства масс позитрона и электрона позитроний — это единственный атом вообще без тяжелого ядра. Помимо чрезвычайно малой массы, позитроний отличает от обычного радиоактивного водорода — трития еще и то важнейшее обстоятельство, что все характеристики его гибели, обусловленной взаимной аннигиляцией позитрона и электрона, а именно — время

жизни, число испускаемых при аннигиляции  $\gamma$ -квантов, их энергия и угол разлета — зависят от свойств окружающей среды, позволяют совершенно по-новому исследовать эти свойства. Ничтожное время жизни позитрония ( $10^{-10}$ — $10^{-7}$  сек.) затрудняет накопление его в концентрациях более нескольких атомов в  $1 \text{ см}^3$ , и потому никакие классические методы химии неприменимы к изучению реакций позитрония. Это удается сделать лишь с помощью ядерных методов, позволяющих заметить образование и гибель каждого единичного атома позитрония по регистрации сопутствующих этим процессам  $\gamma$ -квантов. Сочетание таких методов с широким варьированием внешних условий — состава среды, концентраций, температуры, давления и т. п. позволило осуществить в ИХФ АН СССР за последние 12 лет всесторонние количественные исследования всех классов химических реакций позитрония<sup>43—45</sup>. Соответствующие примеры приводятся в табл. 1 — это реакции окисления, донорно-акцеп-

ТАБЛИЦА 1

## Примеры химических реакций позитрония

Тип реакции	Пример реакции	Метод	Среда
Окисление	$\text{Ps} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow e^+ + \text{Fe}^{2+}$	Временной, угловой	Водные растворы
Донорно-акцепторное взаимодействие	$\text{Ps} + M(\text{C}^+ : ) \rightleftharpoons \text{PsM}$ карбониевый ион	Временной	Органические растворы
Замещение	$\text{Ps} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PsCl} + \text{Cl}$	Временной, угловой	Газы, органические растворы
Присоединение	$\text{Ps} + (\text{CF}_3)_2\text{NO} \rightarrow (\text{CF}_3)_2\text{NOPS}$	Временной, угловой	Газы, растворы, твердая фаза
Орто-пара-конверсия	$o\text{-Ps} + \text{NO} \rightarrow p\text{-Ps} + \text{NO}$ $\uparrow \downarrow \quad \downarrow \uparrow$	Временной, угловой	Газы, растворы
«Смешанное» взаимодействие (конверсия или присоединение)	$o\text{-Ps} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\quad} \text{PsNO}_2$ $\uparrow \downarrow \quad \downarrow \uparrow$ $p\text{-Ps} + \text{NO}_2$	Временной, угловой	Газы, водные и органические растворы

торного взаимодействия, замещения, присоединения, конверсии. Таким образом, впервые в истории радиохимии удалось детально изучить химию атомов, живущих не более  $10^{-7}$  сек., включая кинетику и механизм реакций с их участием. Но при всем самостоятельном интересе химии позитрония более существенны те результаты, которые удалось получить новым, позитронным методом для химии в целом. Так, например, используя как эталон сравнения весьма малое «собственное» время жизни позитрония (относительно аннигиляции), удалось измерить скорость ряда сверхбыстрых химических реакций, происходящих за десятимилиардные доли секунды (доли наносекунды) и время жизни промежуточных продуктов порядка триллионных долей секунды (пикосекунд). Варьирование температуры и состава растворителей, в которых наблюдались реакции позитрония, позволило создать общий метод разграничения кинетических и диффузионных факторов в кинетике жидкофазных реакций. Сопоставление скорости разных реакций атомов водорода и позитрония позволило сделать общий вывод о механизме переноса электрона при окислении ионами переменной валентности в растворах. Наблюдения реакций позитрония с карбониевым ионом в разных органических структурах дали возможность определить электронную проводимость разных групп по сравнению с проводимостью бензольного кольца.

Таким образом, химия позитрония уже прошла этап «примерки» ее возможностей к известным фактам и вступила во второй — основной — этап, когда она стала поставщиком новых ценных сведений для химии. Химия других новых атомов, называемая иногда обобщенно мезохимией, находится еще на первом этапе. Но и уже полученные результаты весьма многообещающие. Пионерские работы в области мезохимии проведены на синхроциклотроне возглавляемой В. П. Джелеповым Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) в Дубне — сотрудниками этой лаборатории и ряда других, в том числе и академических институтов<sup>46—47</sup>.

В работах Института теоретической и экспериментальной физики (ИТЭФ) ГКАЭ СССР проведены систематические исследования физико-химических взаимодействий водородоподобного атома — мюония<sup>43, 46—50</sup>. На основе работ<sup>51—53</sup> здесь был предложен и развит метод определения абсолютных констант скорости химических реакций мюония с органическими и неорганическими соединениями, исследован механизм этих реакций, получены количественные характеристики изменения реакционной способности в зависимости от строения молекулы. В качестве независимых эталонов времени использовались известные ядерно-физические константы  $\mu^+$ -мезона и мюония, что позволило изучить поведение единичных атомов мюония за время  $10^{-9}$ — $10^{-5}$  сек. В ряде случаев пересчет на водород данных для реакций мюония позволил более точно охарактеризовать скорости реакций самих водородных атомов, чем соответствующие прямые опыты. Исследованы температурные зависимости реакционной способности мюония, определены энергии активации его реакций. Для фазового перехода вода — лед выявлен резкий скачок поляризации  $\mu^+$ -мезона, связываемый с образованием координационно замкнутой системы водородных связей в кристалле льда.

Впервые было показано наличие ларморовой прецессии триплетного мюония в конденсированных, химически инертных средах, определена энергия сверхтонкого расщепления в атоме мюония в зависимости от влияния периодического потенциала кристаллической решетки ряда материалов, включая полупроводники. Изучены спин-обменные взаимодействия мюония в растворах парамагнитных ионов, показана глубокая аналогия с результатами, получаемыми методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР), но с существенным расширением пределов измерений по концентрациям вещества и временам спин-спиновой релаксации.

В работах Института атомной энергии им. И. В. Курчатова ГКАЭ СССР было открыто явление двухчастотной прецессии спина  $\mu^+$ -мезона в атоме мюония, возникающее благодаря квадратичному эффекту Зеемана на уровнях основного состояния мюония<sup>54</sup>. Двухчастотная прецессия была использована для изучения характеристик мюония, внедренного в кристаллическую матрицу ряда материалов. Развивается метод изучения диффузии  $\mu^+$ -мезона и мюония в твердом теле<sup>55, 56</sup>, основанный на том, что величина взаимодействия магнитного момента  $\mu^+$ -мезона с магнитными моментами ядер среды зависит от скорости диффузии  $\mu^+$ -мезона в кристаллической решетке. Релаксация спина  $\mu^+$ -мезона, вызываемая диполь-дипольными взаимодействиями, была отмечена в металлах и во льду легкой и тяжелой воды.

Большой интерес представляет также взаимодействие с веществом  $\mu^-$ - и  $\pi^-$ -мезоатомов, в которых один из электронов замещен  $\mu^-$  или  $\pi^-$ -мезоном<sup>57—67</sup>. Замедляясь в среде, отрицательно заряженные мезоны в конечном счете захватываются на атомные орбиты, образуя мезоатомы, затем в ряде каскадных переходов с испусканием мезорентгеновского излучения мезон достигает основного энергетического состояния на

внутренней  $K$ -оболочке. Путем изучения характеристического спектра рентгеновского излучения, времени жизни мезонов и их деполяризации удается изучать взаимодействие  $\mu^-$ -мезонов с веществом. Наблюдения химических реакций  $\pi^-$ -мезонов основываются на специфике картины гибели этих мезонов при их взаимодействии со свободными протонами по сравнению с гибелю в составе любых других  $\pi$ -мезоатомов. Такие работы были начаты более 10 лет назад в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ (Прокошкин с сотр.<sup>58, 59</sup>); в последнее время в них участвуют также Институт химической физики АН СССР (ИХФ), Государственный институт, прикладной химии (ГИПХ) и др. Радиусы атомных орбит, как известно, обратно пропорциональны массам находящихся на них частиц, так что для атомов мезоводорода в основном состоянии этот радиус ничтожен — порядка  $10^{-11}$  см. Казалось бы, мезоатомы не должны чувствовать других химических связей в молекуле, удаленных от них на сотни мезоатомных размеров. Поэтому совершенно неожиданным явилось обнаружение и в мире мезоатомов многих закономерностей, подчиняющихся менделеевской периодической зависимости от атомного номера  $Z$ . Примеры таких закономерностей для  $\mu^-$ - и  $\pi^-$ -мезоатомов (определяющихся для  $\pi^-$  из соотношения  $W_{Z_m H_n}^{\text{эксп.}} = \frac{n a_{H-Z} Z^{-2}}{n + m Z}$ ,

где  $W_{Z_m H_n}^{\text{эксп.}}$  — устанавливаемая на опыте вероятность ядерного захвата  $\pi^-$ -мезонов протонами атомов водорода) приведены на рис. 7. Подобные примеры привели к созданию так называемой «модели больших мезомолекул»<sup>60—62</sup>, рассматривающей свойства и превращения молекул с участием возбужденных мезоатомов. В этих атомах мезон располагается не на основной, а на удаленных от ядра орбитах с главным квантовым числом  $n$  и радиусом, увеличенным поэтому в  $n^2$  раз и достигающим обычных атомных размеров. Такие орбиты, как видно из рис. 7, уже не мезоатомные, а мезомолекулярные. Наблюдения образования и превращений больших мезомолекул позволяют сделать ряд выводов о свойствах других валентных связей в этих молекулах и об электронных эффектах разных функциональных групп. Вместе с тем, подобные наблюдения позволяют установить определенную корреляцию между мезохимическими и радиационно-химическими реакциями и определить константы скорости химических реакций с участием мезоатомов и мезорадикалов.

Выше уже упоминалось о четырех уровнях в строении вещества и мы следовали от частиц — через ядра — к атомам и молекулам. Но столбовая дорога современных исследований основана на синтезе представлений о строении ядер и электронных оболочек, на единстве квантово-механического описания свойств тех и других.

Благодаря открытию и истолкованию Периодического закона Менделеева химия и физика располагали двумя типами зависимостей свойств электронных оболочек от заряда ядер, представленных на рис. 8. Применительно к наружным, валентным оболочкам это — периодическая зависимость, изображенная здесь на примере атомных объемов; применительно к внутренним, глубинным оболочкам это — степенная, монотонная зависимость, выраженная на рис. 8 линейным законом Мозли.

Следующий современный этап, в становление и развитие которого внесли огромный вклад советские ученые, характеризуется обнаружением, исследованием и использованием в химии, да и во всех других естественных науках взаимодействий между наружными и внутренними электронами, наружными электронами и ядрами, т. е. как бы взаимосвязей между периодическими и степенными функциями атомного номера элементов (как частный случай, самими значениями  $Z$ ).

Первый пример таких взаимодействий, объединяемых теперь под названием сверхтонких взаимодействий (СТВ), был открыт в 1928 г. Терениным и Добрецовым<sup>68</sup> и — независимо — Шюлером<sup>69</sup> в результате прецизионных исследований оптических спектров паров натрия. Было найдено, что каждая из двух компонент желтой  $D$ -линии расщеплена — всего на  $0,02 \text{ \AA}$ , и это расщепление удалось объяснить, предположив наличие спинов и магнитных моментов не только у электронов, но и у ядер. В упомянутой работе Теренина и Добрецова для исследований СТВ были, кстати, впервые применены атомные пучки — техника, широко использованная позднее в разных резонансных методах.

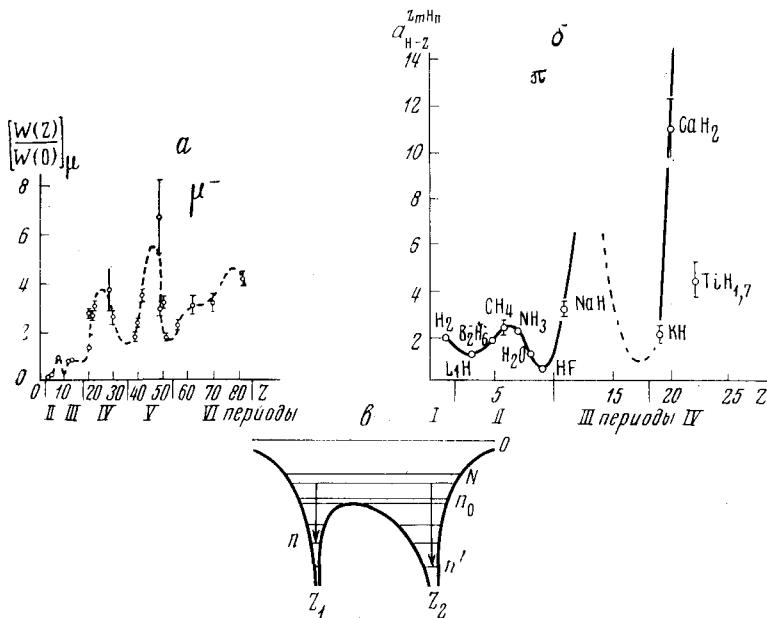


Рис. 7. *a* и *б* — примеры периодических зависимостей некоторых мезоатомных превращений от атомного номера элемента  $Z$ .

*a* — отношение вероятности атомного захвата  $\mu^-$ -мезонов элементом  $Z$  —  $W(Z)$  и химически связанным с ним кислородом —  $W(O)$  в окислах  $Z_mO_n$ <sup>57</sup>.

*б* — коэффициенты  $\alpha_{H-Z}$ , характеризующие отношение вероятностей захвата  $\pi$ -мезонов водородом —  $W(H)$  и химически связанным с ним элементом —  $W(Z)$  в предельных гидридах  $Z_mH_n$  (совокупность данных ряда советских и иностранных работ).

*в* — схема мезонных уровней в двухатомной «большой» мезомолекуле  $Z_1Z_2$ . Уровни, расположенные выше  $n_0$ , обобщенные — мезомолекулярные, ниже находятся мезоатомные уровни  $Z_1$  и  $Z_2$ <sup>60</sup>.

Перечень различных вариантов СТВ и методов, связанных с их использованием, дан в табл. 2.

К числу основных видов СТВ относится взаимодействие электрических зарядов, магнитных и квадрупольных моментов ядер с зарядом  $s$ -электронов и внутримолекулярными магнитными и неоднородными электрическими полями. Эти СТВ используются в открытом в 1944 г. Звойским<sup>70, 71</sup> электронном парамагнитном резонансе (ЭПР) и в других методах радиоспектроскопии, в частности, ЯМР и ядерном квадрупольном резонансе (ЯКР). СТВ играют решающую роль и в гамма-резонансной или мёссбауэрской спектроскопии (ГРС), впервые поставлен-

ной на службу химии работами советских ученых<sup>72, 73</sup>. Во всех случаях энергия СТВ с участием валентных электронов на много порядков меньше, чем даже для наиболее слабых химических связей, и зависимость этой энергии от заряда ядра представляет как бы ничтожнейшие периодические зазубрины на фоне гораздо более сильных периодических или монотонных зависимостей. В качестве примера этого положения на рис. 9 показаны в логарифмическом масштабе периодическая зависимость от  $Z$  плотности валентных  $s$ -электронов в области ядра и монотонное увеличение общей плотности всех  $s$ -электронов на ядрах элементов от лития до криптона.

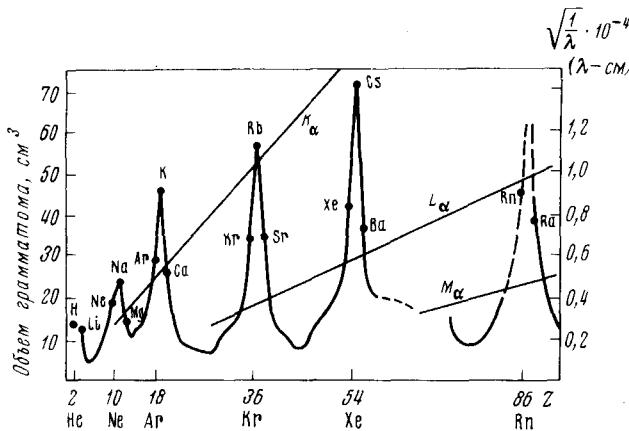


Рис. 8. Характерные примеры периодической и линейной зависимостей от атомного номера элемента  $Z$ . Периодическая зависимость дана для атомных объемов, линейная для корня квадратного из волнового числа  $\alpha$ -линий рентгеновских  $K$ -,  $Z$ - и  $M$ -серий (закон Мозли)

Взаимодействие между электрическими зарядами внешних и внутренних электронных оболочек оказывается в изменениях — на доли электронвoltage и даже электронвольты — энергии электронов, вырываемых из внутренних оболочек атомов, а также приводит к появлению специфической тонкой структуры рентгеновских спектров.

На этом основана так называемая фотоэлектронная спектроскопия, созданная в ее рентгеновском варианте Зигбаном с сотр. в Швеции<sup>74, 75</sup>, а в ультрафиолетовом варианте — Терениным с сотр. в СССР<sup>76</sup>, а также прецизионная рентгенохимическая спектроскопия, созданная сотрудниками Академии наук СССР в Институтах геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ), минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ), общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова (ИОНХ), ядерной физики им. Б. П. Константина (ЛИЯФ)<sup>77-83</sup>.

Наконец, изотопическая зависимость энергий колебательных уровней и потенциалов ионизации нашла в последнее время интереснейшее применение для лазерного разделения изотопов, успешно осуществленного в Институте спектроскопии АН СССР<sup>84</sup>.

Приведем несколько примеров крупных успехов советских ученых, связанных с использованием СТВ в разнообразных химических задачах.

Через несколько лет после открытия Завойским ЭПР там же, в Казани Козыревым и др.<sup>85</sup> (и независимо — в Англии<sup>86</sup>) была впервые наблюдана сверхтонкая структура (СТС) спектров ЭПР, что явилось залогом успешного применения нового метода в химии<sup>86</sup>.

Как известно, химическая спектроскопия-ЭПР во многом обязана своим становлением Воеvodскому<sup>87</sup>, сделавшему ее мощным оружием структурно-кинетических исследований, в частности, наблюдений свободных радикалов, образующихся непосредственно в ходе облучения разных веществ, а также исследований так называемых химических слав-

бых взаимодействий<sup>88, 89</sup>, энергия которых несравненно меньше обычной тепловой энергии, но близка к энергии СТВ. Подобные взаимодействия слишком слабы для наблюдения методами вроде оптической спектроскопии, измерений дипольных моментов и т. п., тем не менее именно они часто определяют важнейшее химическое явление — взаимное влияние реакционной способности удаленных друг от друга разных функциональных групп и сказываются в различной (пространственной или временной) делокализации электронов в молекулах. Метод ЭПР обеспечил возможность прямого наблюдения подобной делокализации электронов<sup>90, 91</sup>, попытки которого были начаты еще в конце 50-х годов<sup>90</sup> на примере анион-радикалов типа изображенного вверху на рис. 10. Но здесь левое и правое кольца оказываются не эквивалентными из-за приближения того или иного протоиона (например,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{R}^+$ ) к отрицательному заряду, и это препятствует делокализации, «размазыванию» свободной валентности и отрицательного заряда между двумя кольцами. Лишь в самое последнее вре-

ТАБЛИЦА 2

## Сверхтонкие взаимодействия и методы, связанные с их использованием

Характер взаимодействия или зависимости	Параметр и энергия взаимодействия	Экспериментальные методы
Магнитное дипольное ( $M_1$ ) взаимодействие между ядром и непарными («чужими») электронами	$\mu_{\text{я}} H \sim 10^{-6} - 10^{-4} \text{ эВ}$	Методы радиоспектроскопии.
Электрическое квадрупольное ( $E_2$ ) взаимодействие между ядром и валентными электронами или соседними ионами	$e_0 Q \sim 10^{-7} - 10^{-6} \text{ эВ}$	Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), Ядерный магнитный резонанс (ЯМР), Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), Двойные резонансы, спиловое эхо и др.
Кулоновское (электростатическое — EO) экранирование заряда ядра $z$ -электронами	$\frac{V_z}{V} I_1 \sim 10^{-8} - 10^{-7} \text{ эВ}$	Гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия (ГРС)
Кулоновское (электростатическое — EO) экранирование заряда внутренних электронов наружными, зависимость энергии вакантных уровней от эффективного заряда атомного остова	$\frac{V_{\text{внутр.}}}{V} I_{\text{внутр.}} \sim 0,1 - 10^{-6} \text{ эВ}$	Рентгенозаводальная (РЭС) и фотозаводальная спектроскопия (ФЭС) или электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА)
Зависимость кулоновской энергии взаимодействия электронов с ядрами от массы ядер (изотопические эффекты в потенциалах ионизации)	$\frac{m}{M} \cdot \frac{\Delta M}{M} I \sim 10^{-6} - 10^{-5} \text{ эВ}$	Прецисионная рентгенохимическая спектроскопия, определение эффективных зарядов атомов
Зависимость энергии колебательных уровней от массы ядер (изотопические эффекты в колебательных уровнях молекул)	$\frac{\Delta M}{M} E_{\text{колеб.}} \sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ эВ}$	Прецисионная оптическая спектроскопия и лазерные методы разделения изотопов

О б о з н а ч е н и я:  $\mu_{\text{я}}$  — магнитный момент ядра,  $H$  — внутримолекулярное магнитное поле на ядре,  $e$  — заряд электрона,  $q$  — градиент внутримолекулярного электрического поля,  $Q$  — квадрупольный момент ядра,  $V$  — объем ядра,  $I$  — объем внутренней оболочки,  $I_1$  — потенциал ионизации ( $I_1$  — для первого,  $I_{\text{внутр.}}$  — для внутреннего электрона),  $m$  — масса электрона,  $M$  — ядро,  $\Delta M$  — разность масс изотопов,  $E_{\text{колеб.}}$  — энергия колебательного уровня.

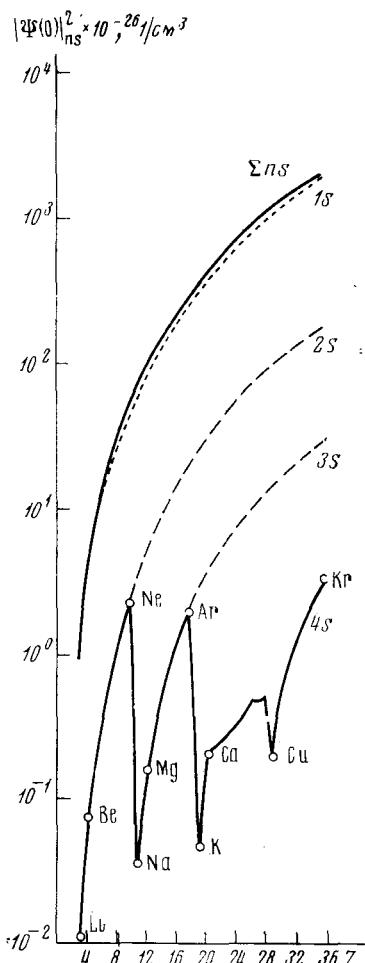


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость плотности валентных  $s$ -электронов  $|\Psi(O)|^2_{ns} \times 10^{-26} / \text{см}^3$  в области расположения ядра — нижняя сплошная кривая, плотности  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$  (пунктируемые кривые) и суммарной плотности всех  $s$ -электронов — верхняя сплошная кривая (все в расчете на один  $s$ -электрон в нерелятивистском приближении) от атомного номера  $Z$ .

Рис. 10. Иллюстрация исследований делокализации электронов в молекулах методом ЭПР. Вверху и в центре — примеры объектов наблюдений (радикал и бирадикал). Внизу — характерная форма спектров, отвечающих локализации (триплет) и делокализации (квинтет) электронов в азотокислом бирадикале<sup>91</sup>.

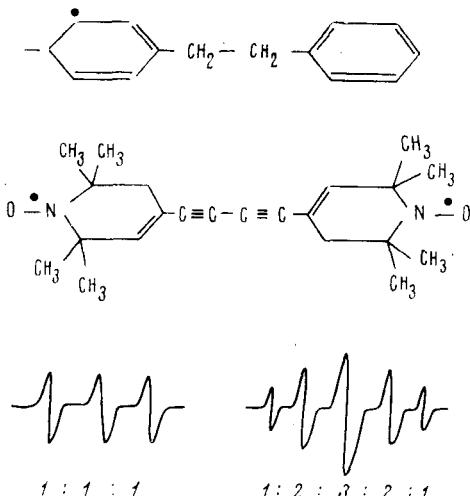


Рис. 10

мя удалось продемонстрировать обмен электронами между двумя удаленными друг от друга одинаковыми функциональными группами на примере стабильного азотокислого бирадикала, показанного в центре рис. 10<sup>91</sup>.

Спектр ЭПР этого бирадикала в разных растворителях характеризовался наличием пяти (рис. 10, внизу справа), а не трех (рис. 10, внизу слева) компонент СТС, что свидетельствует об одинаковом взаимодействии каждого из неспаренных электронов сразу с двумя — «своим» и «чужим» — ядрами азота  $^{14}\text{N}$ . Частота эффективного обмена местами расположения двух электронов превышает здесь  $10^8$ — $10^9$  1/сек.

Среди других интересных недавних применений метода ЭПР в химии можно назвать прямые наблюдения туннельного переноса электронов в облученных замороженных щелочах при низких температурах, когда расстояние туннелирования исчисляется десятками ангстрем<sup>92</sup>. Метод оказался чувствительным к наблюдению чрезвычайно медленных движений парамагнитных меток — с линейными скоростями до  $10^{-7}$  см/сек и коэффициентами диффузии до  $10^{-17}$ — $10^{-18}$  см $^2$ /сек<sup>93</sup>. Трудно переоценить возможности, которые такие наблюдения открывают для физико-

химической биологии, для изучения явлений молекулокинеза \*, в частности — конформационных переходов молекул биополимеров и различных видов движения на молекулярном, надмолекулярном и клеточном уровнях. Как известно, метод ЭПР возник и долгое время применялся лишь в опытах с конденсированной фазой. Однако в дальнейшем этот метод получил довольно широкое применение для изучения цепных разветвленных реакций в газовой фазе<sup>94, 95</sup>, а начиная с 1967 г., в основном — в трудах Налбандяна с сотр.<sup>96, 98</sup>, благодаря существенному повышению чувствительности приборов ЭПР, и в исследованиях особенно интересных для теории и практики вырожденно-разветвленных газофазных реакций, вроде окисления углеводородов, когда концентрация активных центров гораздо меньше.

Дальнейшие перспективы изучения газофазных и поверхностных реакций парамагнитных атомов и свободных радикалов на основе сверхтонких взаимодействий открывает разработанный Тальрозе с сотр. мазерный кинетический метод<sup>99—100</sup>. Здесь, как и в ЭПР, используется магнитное СТВ между электроном и ядром, обусловливающее, например в случае водородных атомов, известные переходы между двумя сверхтонкими подуровнями основного состояния с длиной волны  $\lambda = 21 \text{ см}$ . Взаимодействие пучка H-атомов водородного квантового генератора (ВКГ) — мазера с разными молекулами приводит к наблюдаемой на опыте релаксации инверсии сверхтонких подуровней и благодаря этому удается обеспечить прекрасную точность определения кинетических констант при повышении чувствительности примерно на 4 порядка по сравнению с ЭПР в газовой фазе.

В настоящее время около половины всех спектрометров ЭПР, используемых в мировой науке, сосредоточено в нашей стране. Весьма значительный экономический эффект сулит широкое внедрение ЭПР в промышленность — для экспрессного анализа или для оптимизации ряда технологических, в частности — каталитических процессов с использованием парамагнитных ионов переходных элементов. Теоретическими предпосылками подобного внедрения может успешно служить большой цикл работ, выполненных ГЕОХИ<sup>101</sup> по применению ЭПР к изучению комплексообразования парамагнитных ионов в растворах. В ИХФ<sup>102</sup> предложены подходящие для упомянутых целей портативные ЭПР-спектрометры.

Чрезвычайно широкое распространение получил в работах химиков нашей страны ЯМР. Для этого варианта радиоспектроскопии характерно то, что благодаря глубокой изолированности системы ядерных магнитных моментов от всех других степеней свободы в конденсированной фазе обмен энергией между этой системой и окружением чрезвычайно затруднен. Времена ядерной магнитной спин-решеточной релаксации в молекулярных кристаллах достигают многих часов, в чистых органических жидкостях — минут (примерно таково же и время спин-спиновой релаксации в жидкостях). Действие же различных локальных полей в жидкостях усредняется благодаря броуновскому движению, в твердой фазе — посредством наложения специально подбираемых внешних ВЧ-полей. В результате в обычных условиях опытов, т. е. при внешних магнитных полях  $H \sim 10^4 \text{ Гс}$ , когда энергия взаимодействия поля с ядерными магнитными моментами — порядка  $10^{-7} \text{ эв}$ , а характерная частота прецессии этих моментов  $\nu \sim 10^8 \text{ Гц}$ , удается получить линии ЯМР шириной до  $\Delta\nu \sim 10^{-2} \text{ Гц}$ . Хотя относительная ширина спектральных линий ЯМР  $\frac{\Delta\nu}{\nu} \sim 10^{-10}$  на несколько порядков больше, чем для эффекта Мёссбау-

\* Введенный В. А. Энгельгардтом термин, означающий функциональное движение молекул.

эра, но по абсолютной ширине линии ( $\Delta\nu \sim 10^{-2}$  Гц отвечает  $\Delta E \sim 10^{-17}$  эВ) метод ЯМР не имеет пока равных. Такие рекордно узкие пики закономерно смещаются, в зависимости от молекулярной структуры среды, благодаря двум причинам: хим. сдвигу и косвенному спин-спиновому взаимодействию ядер.

Интервал безразмерных хим. сдвигов изменяется от  $2 \cdot 10^{-5}$  для протонов до  $\sim 10^{-4} - 10^{-3}$  для тяжелых атомов. Константы спин-спинового взаимодействия — по модулю — варьируются от нуля до нескольких килогерц, в зависимости от плотности валентных электронов в области ядра и от степени перекрывания электронов в цепи связей, на концах которой расположены те два атома, взаимодействие чьих ядер и является предметом исследования.

Советские ученые внесли чрезвычайно большой вклад в формирование теоретических основ ЯМР. В выполненных в ИХФ АН СССР и получивших всемирную известность работах<sup>103</sup> были соединены представления о спиновой температуре и резервуаре диполь — дипольных взаимодействий и даны широко цитируемые уравнения, описывающие превращения в системе ядерных спинов при любых значениях насыщающего поля. Настольной книгой специалистов в области ЯМР во всем мире стала советская книга «Теория ядерного магнитного резонанса», в которой впервые была дана общая теория магнитного экранирования ядер<sup>104</sup>.

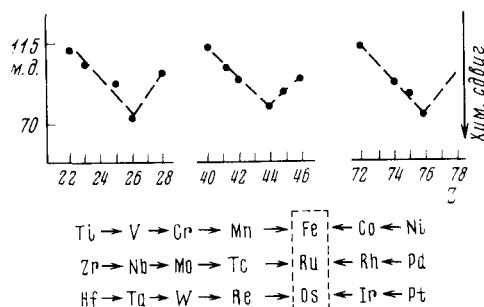
Основными примерами фундаментальных экспериментальных результатов, полученных у нас с помощью ЯМР, послужат некоторые работы Института элементоорганических соединений (ИНЭОС) АН СССР.

В свое время А. Н. Несмеянов детально проанализировал теснейшую связь химии элементоорганических соединений с Периодическим законом<sup>105</sup>. Недавним наглядным подтверждением такой связи явилось установление<sup>106</sup> периодичности экранирования ядер углерода в циклопентадиенильных (Ср) лигандах изоструктурных π-комплексов переходных металлов (экранирование максимально для подгруппы железа, как это показано на рис. 11). Однако с помощью ЯМР удается вскрыть и гораздо более тонкие закономерности. В химии широко обсуждались электронные эффекты, связанные с разными заместителями. Но то, что происходит в месте подключения заместителей оставалось скрытым «за семью замками» и было предметом теоретических спекуляций, ибо сам ключевой атом обычно не участвует в том круге взаимодействий, для которого рассматривается роль заместителей.

На рис. 12 показано изменение экранирования на ключевом атоме углерода в замещенной ароматической системе<sup>107</sup>. Оказалось, что эффект заместителей на ключевом атоме по модулю на один-два порядка сильнее, чем в «собственно ароматической» части молекулы и притом его знак при слабо-полярной связи с заместителем (типа алкильных или метиновой групп) противоположен ожидавшемуся в соответствии с электронодонорным или электроноакцепторным характером заместителя. Для альтернативных ароматических систем это альтернирование знака просматривается и внутри области кольцевой делокализации π-электронов, в неальтернативных системах обращение знака эффекта характерно лишь для ключевого атома. Эти факты дают экспериментальный ориентир для выбора адекватного квантово-химического описания электронных влияний слабополярных С-заместителей. Если же связь ключевого атома с α-атомом заместителя сильно полярна, то химические сдвиги ЯМР <sup>13</sup>C изменяются в соответствии с обычными представлениями об индуктивном влиянии заместителя, т. е. альтернирование эффекта на ключевом атоме углерода уже отсутствует. Это хорошо видно из центральной ча-

Рис. 11. Вверху — изменение химических сдвигов ядер  $^{13}\text{C}$  в ЯМР-спектрах незамещенных лигандов в  $\pi\text{-Cr}$ -производных переходных металлов в миллионных долях ( $m.d.$ ) по отношению к тетраметилсилану.

Внизу — последовательность возрастания экранирования ядер  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  в  $\pi\text{-Cr}$ -производных переходных металлов



сти рис. 12, где показан ход экранирования и суммарное экранированию изменение суммарной электронной плотности соответствующих атомов углерода Ср-лиганда ферроцена с ионом карбония в качестве заместителя. В нижней части рис. 12 показано наложение эффектов, характерное для заместителей смешанного типа, например альдегидной группы.

Известно, что для современной физики элементарных частиц характерны довольно сложные представления о пространственной, зарядовой и временной симметрии их взаимодействий, о связи зарядовой и пространственной четности частиц и античастиц. К примеру, нейтрино рассматривается как своеобразный винт с левой резьбой, а антинейтрино — с правой резьбой. В научной литературе подобные свойства характеризуются такими терминами как «chirality» и «helicity» — в переводе «спиральность», «закрученность», менее удачно — принятые теперь в нашей химической литературе выражения «хиральность» или «ручность».

Изучение свойств и взаимодействий оптически активных соединений с асимметрическими атомами открыло много своеобразных новых аналогий между химией и физикой элементарных частиц, которые иногда уже объяснены, а подчас еще ждут своего строгого истолкования на базе квантовой механики и теории групп. К числу таких новых фактов относится, например, обнаруженное Курсановым с сотр.<sup>108</sup> следующее интересное явление (см. рис. 13). При наличии в Ср-кольце какого-то заместителя с симметрическим атомом в непосредственном соседстве с кольцом ЯМР — спектры двух  $\alpha$ -атомов, равно как спектры двух  $\beta$ -атомов  $^{13}\text{C}$  попарно одинаковы. Но если с Ср-кольцом соседствует асимметрический атом, то возникает различие спектров между  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -, между  $\beta$ - и  $\beta'$ -атомами  $^{13}\text{C}$ . В данном случае речь идет о внутримолекулярном ближнем и дальнем влиянии асимметрических атомов. Многие другие примеры такого рода для ряда классов элементоорганических соединений успешно исследованы в последнее время Рeutовым с сотр. (см., напр.,<sup>109</sup>). В цикле работ Кабачника с сотр.<sup>110, 111</sup> продемонстрированы эффекты межмолекулярного взаимодействия зеркальных антиподов, что стало возможным лишь благодаря исключительной абсолютной чувствительности ЯМР и прекрасной точности воспроизведения результатов. Для раствора «левых» молекул биологически активных фосфорных десипептидов в оптически неактивном растворителе (хлороформе) наблюдается определенный химический сдвиг в синглетном ЯМР спектре  $^{31}\text{P}$ . Точно такой же сдвиг наблюдается, естественно, и для раствора «правых» молекул. При равенстве количества левых и правых молекул наблюдается тоже синглет ЯМР, но уже смещенный. В общем же случае, т. е. в лево-правой смеси имеются две линии ЯМР, положения и интенсивности которых зависят от соотношения концентраций левых и правых форм, как это показано на рис. 14. Таким образом, «гомоконтакты» и «кросс-контакты» левых и правых молекул в инертном растворителе различны,

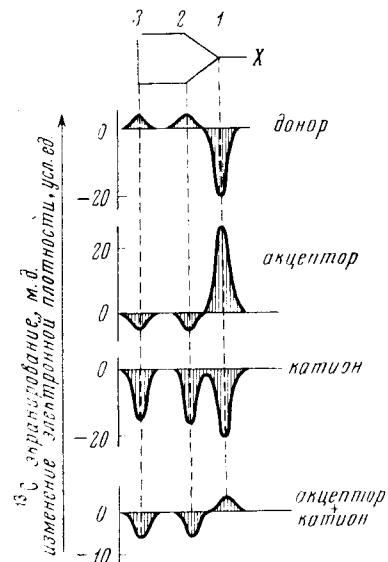


Рис. 12

Рис. 12. Изменение экранирования ядер  $^{13}\text{C}$  в Ср-лиганде ферроцена под влиянием заместителей с атомом углерода в  $\alpha$ -положении  $^{107}$ . Доноры (алкилы) увеличивают электронную плотность в положениях 2 и 3, но уменьшают ее на ключевом атоме. Акцепторы ( $\text{CN}$  и метин) уменьшают электронную плотность в положениях 2 и 3, но увеличивают ее на ключевом атоме углерода. Ион карбония создает эффект одинакового знака, уменьшая электронную плотность на всех атомах Ср-кольца. Заместители смешанного типа (альдегидная группа и т. п.), создавая на ключевом атоме конкуренцию эффектов противоположного знака, приводят к слабому изменению экранирования ключевого ядра  $^{13}\text{C}$ .

Рис. 13. Возрастание мультиплетности спектров ЯМР молекулы цикlopентадиенилмарганецтрикарбонила (ЦТМ) под влиянием асимметрического заместителя  $^{108}, ^{109}$ . Слева вверху:  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомы попарно химически эквивалентны (дают общий сигнал ЯМР), если заместитель оптически неактивен.

Справа вверху: если заместитель оптически активен, то все четыре атома в замещенном кольце химически нейквивалентны. Внизу слева: спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , внизу справа — спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

их взаимное экранирование нейквивалентно. Пара из левой и правой молекул образует ассоциат-диастереомер, короткоживущий в ЯМР-шкале времени ( $t \leq 10^{-3}$  сек). Представляется фундаментально важным исследовать уже не только аналогию, но и возможное влияние асимметрии элементарных частиц в нашем мире на асимметрию на молекулярном и биологическом уровне.

Нельзя не упомянуть здесь хотя бы совсем коротко и о весьма интересных работах Куняняца  $^{112}, ^{113}$  со фторорганическими и Андрианова  $^{114}-^{117}$  — с кремнийорганическими соединениями. Для тех и других классов соединений получены обширные структурно-ЯМР спектральные корреляции, продемонстрирована характеристичность химических сдвигов разных F- и Si-содержащих функциональных групп. Методом фурье-спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  получены количественные характеристики влияния атомов фтора на величину спин-спинового взаимодействия C—Hg. Показано, что в молекулах типа  $\text{R}_2\text{Hg}$ , где R — фторсодержащий заместитель с  $sp^3$ -гибридизацией  $\alpha$ -атома углерода, лишь малая доля наблюдаемого взаимодействия спинов ядер  $^{13}\text{C}$  и  $^{199}\text{Hg}$  обусловлена обычно распространенным контактным ферми-механизмом.

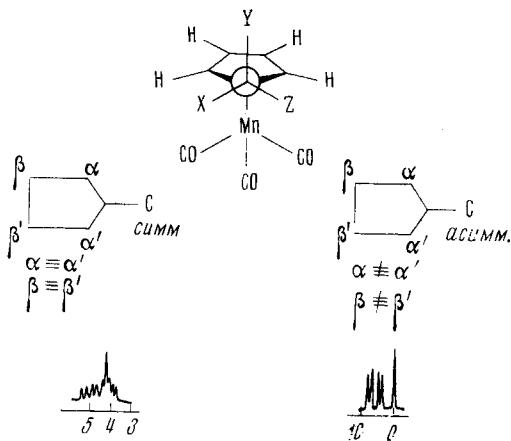
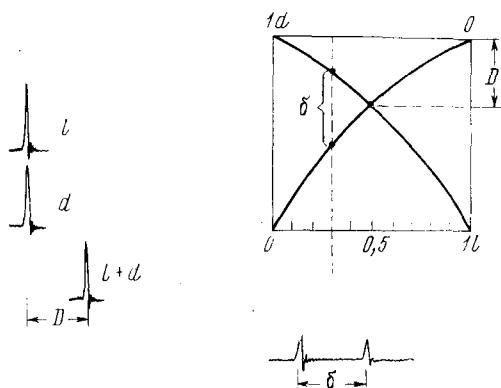


Рис. 13

Рис. 14. Явление СКАД (статистически контролируемая ассоциат-диастереомерия) в растворах энантиомеров<sup>110, 111</sup>. Слева: правые и левые молекулы, взятые порознь, дают синглетный сигнал ЯМР с тождественно совпадающим хим. сдвигом, если они смешаны поровну, то синглетный сигнал смещается (девиация хим. сдвига). Справа: при неравных концентрациях левых и правых молекул в растворе спектр ЯМР становится дублетным, причем отношение интенсивностей компонент равно отношению концентраций.



С помощью ЯМР удалось открыть весьма оригинальную реакцию расширения циклов силоксанов, вместе с тем ЯМР-исследования органоцикло силоксанов привели к важному и для самого метода результату — правильной формулировке обратной задачи, возникающей при интерпретации наблюдаемых изменений химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия.

Исключительно важный и четкий результат уже на уровне структуры сложных биомолекул был получен в Институте биоорганической химии им. М. М. Щемякина Овчинниковым с сотр.<sup>118</sup>. Методом фурье-спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C были продемонстрированы конформационные перестройки антибиотика валиномицина при комплексообразовании с катионом калия. Как явствует из рис. 15, комплексообразование сопровождается сильными (от 3 до 5,5 миллидолей) сдвигами сигналов карбонильных групп в сторону меньших магнитных полей, что объясняется как влиянием водородных связей, так и участием самих карбонильных групп в слабом ион-дипольном взаимодействии,держивающем катион K<sup>+</sup> в закрытом бутоне валиномицина. Проведенные опыты окончательно подтвердили картину конкуренции между внутри- и межмолекулярными водородными связями, обусловливающими связывание ионов в центральной полости этих красивых, похожих на цветок, циклических молекул и освобождение ионов при конформационном раскрытии бутона, когда влияние среды разрывает показанные двойными линиями на рис. 15 (слева) внутримолекулярные водородные связи. Значимость полученных результатов особенно велика по той причине, что изученные конформационные перестройки обеспечивают транспорт ионов через клеточные мембрany.

В отличие от ЯМР, где условия резонанса формируются сильным однородным внешним магнитным полем, в методе ЯКР пространственное квантование магнитного момента ядер задается внутрикристаллическими градиентами электрического поля (ГЭП), ориентирующими ядерные квадрупольные моменты. Ограниченнность рамок обзора не позволяет нам остановиться сколько-нибудь детально на работах советских ученых по изучению химического строения вещества методом ЯКР, хотя именно у нас получена основная часть накопленных сейчас в мире данных о химических сдвигах частот ЯКР. В работах ИНЭОС<sup>119, 120</sup>, Казанской химической школы А. Е. и Б. А. Арбузовых<sup>121</sup>, а также Воронкова<sup>122</sup> построены многочисленные корреляции между частотами ЯКР и различными σ-константами (типа констант Гамметта, Тафта и т. п.) — характеристиками реакционной способности молекул. Выявлены и ограничения корреляционного подхода, обусловленные многофакторностью

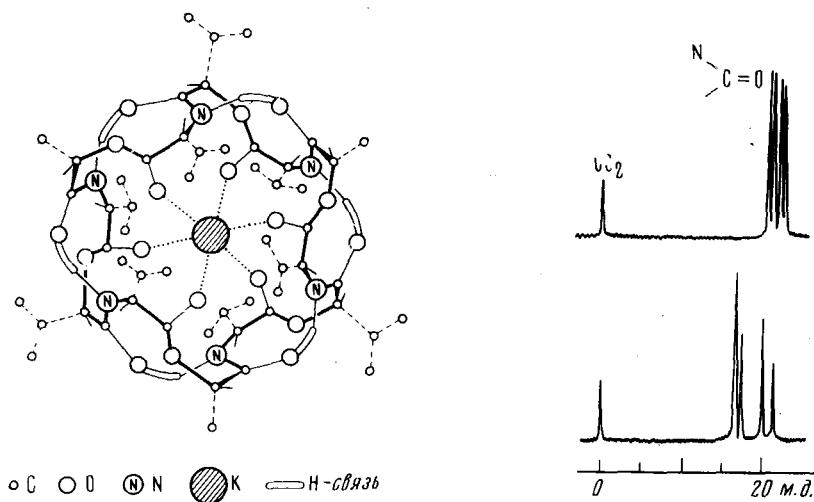


Рис. 15. Наблюдение конформационной перестройки валиномицина при комплексообразовании с ионами щелочных металлов.<sup>118</sup> Слева: пространственная структура калийного ( $K^+$ ) комплекса валиномицина. Справа: положение ЯМР-сигналов карбонильных групп в валиномицине (вверху) и его  $K^+$ -комплексе (внизу).

связей между значениями ГЭП на том или ином ядре и активностью центров в разных классах реакций.

Перейдем к мёссбауэровской или гамма-резонансной спектроскопии (ГРС), приложения которой к различным областям химии ассоциируются повсеместно в первую очередь с Институтом химической физики (ИХФ). В феврале 1966 г. исследования в этой области докладывались Годичному общему собранию АН СССР и этот доклад был тогда опубликован (см. Вестник Академии наук СССР № 4 за 1966 г., стр 44), поэтому здесь мы ограничимся лишь двумя-тремя существенными новинками.

Еще в 1962 г. в ИХФ был открыт эффект асимметрии гамма-резонансных спектров, поясняемый рис. 16 и позволяющий обнаруживать и количественно описывать анизотропию связей и колебаний атомов в молекулах и кристаллах по виду спектров для изотропных поликристаллических порошков — подобно тому, как в рентгенографии дебаевский метод дает структуру монокристаллов из опытов с порошками. Этому эффекту, упоминаемому в мировой литературе как именной эффект советских ученых, за минувшие годы было посвящено более сотни публикаций\*. В 1973 г. в ИХФ был описан новый эффект близкого типа — различие компонент мёссбауэровских спектров уже не по площади, а по форме, изучение которого дает характеристики анизотропной диффузии молекулярных и надмолекулярных систем<sup>133</sup>.

Богатые новые возможности получения как структурной, так и динамической информации открыло использование нового варианта ГРС — эмиссионной спектроскопии, когда исследуемые атомы берутся не в стабильной форме поглотителей, а в радиоактивной форме излучателей резонансных гамма-квантов.

Использование мёссбауэровской метки — изотопа железа  $^{57}\text{Fe}$ , спектры которого различны во всех четырех вариантах: двух- и трехвалент-

\* В качестве примера упомянем несколько интересных публикаций последних лет <sup>123–132</sup>.

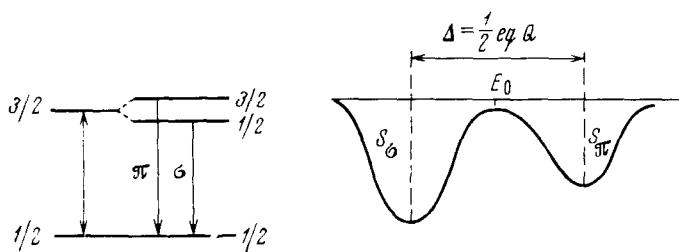


Рис. 16. Иллюстрация эффекта асимметрии сверхтонкой структуры гамма-резонансных спектров, обусловленной анизотропией движения мёссбаузовских атомов.

Слева: схема перехода  $3/2 \rightarrow 1/2$  при квадрупольном расщеплении верхнего уровня ( $\pi$ -переход  $3/2 \rightarrow 1/2$ ,  $\sigma$ -переход  $1/2 \rightarrow 1/2$ ).  $q$  — направление градиента электрического поля  $z \parallel q$ ,  $x \perp q$ . Справа — асимметрия мёссбаузовского квадрупольного дублета для изотропного порошкообразного образца при различии среднеквадратичных амплитуд колебаний  $z^2$  и  $x^2$  вдоль и перпендикулярно  $q$  в молекуле или в кристалле.  $S_\pi$  и  $S_{\perp}$  — площади пиков

ного, высоко- и низкоспинового состояний, позволило убедительно показать, что знакомые всем химикам со студенческого практикума качественного анализа два классических координационных соединения, красивых синих комплексов — берлинская лазурь и турнбулева синь — это на самом деле одно и то же соединение (берлинская лазурь), в котором высокоспиновый внешнесферный ион — это  $Fe^{3+}$ , а внутрисферное низкоспиновое железо двухвалентно<sup>134</sup>. Как бы ни получать эти типичнейшие координационные соединения, электрон ускользает от внешнесферного железа к центральному иону комплекса, как это иллюстрирует рис. 17.

Первые опыты методом эмиссионной ГРС, когда меткой служил радиоактивный изотоп  $^{57}Co$  и определялось химическое состояние атомов  $^{57}Fe$ , возникающих при  $K$ -захвате в  $^{57}Co$ , подтвердили указанные только что выводы. Но в дальнейшем было использовано то обстоятельство, что испусканию возбужденным ядром  $^{57}Fe$  резонансного гамма-кванта с энергией 14 кэВ предшествует вылет другого, более жесткого (123 кэВ) кванта (см. рис. 18), и была изучена зависимость вида мёссбаузовских спектров ферри-ферроцианидных комплексов от времени. Таким путем удалось запечатлеть чрезвычайно неустойчивую форму турнбуллевой сини в самый момент ее образования<sup>135</sup> и установить, что время внутримолекулярного переноса электрона, превращающего эту синь в берлинскую лазурь, близко к  $10^{-8}$  сек.

Будучи методом, чувствительным как к электронным структурам, так и к движению атомов и электронов, ГРС несомненно должна в ближайшие годы занять видное место в молекулярной биологии для изучения многочисленных примеров взаимосвязи транспорта электронов и изменений электронных состояний с теми или иными механическими движениями.

Одной из важнейших проблем молекулярной биологии является изучение механизма фотопропцессов, природы воздействия света на зрительные пигменты и фотопропцессорные мембранны. Явлению фотопропцессов посвящен возглавляемый Ю. А. Овчинниковым проект «гидропсин».

Весьма интересный результат получен недавно в ИХФ в совместной работе сектора строения вещества и сектора Н. М. Эмануэля<sup>136</sup>. Резуль-

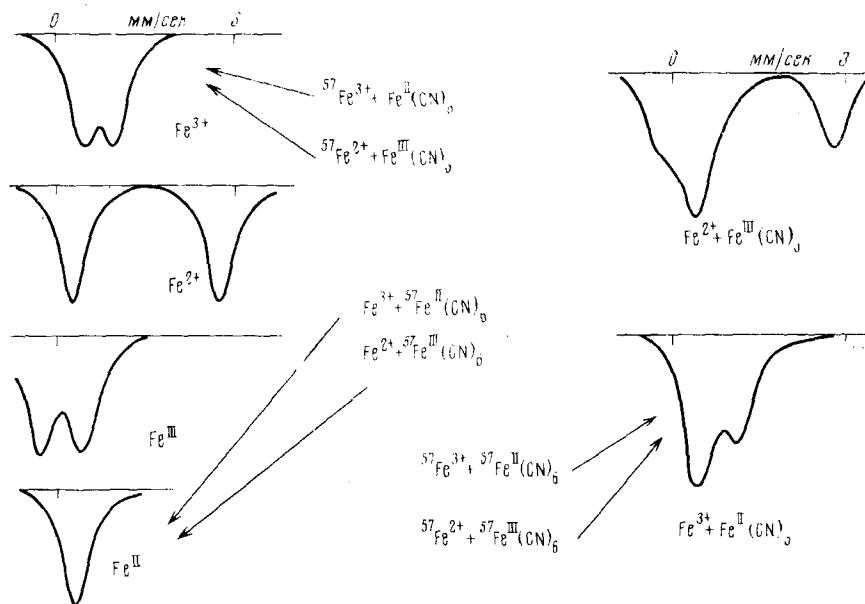


Рис. 17. Гамма-резонансные спектры ферри-ферроцианидных комплексов. Слева — спектры высокоспиновых и низкоспиновых форм трех- и двухвалентного железа.

Справа — формы спектров, отвечающих положению  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , т. е. турнбуллевой сини (вверху),  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ , т. е. берлинской лазури (внизу). Реализуются лишь спектры, к которым проведены стрелки

тат этот целиком основан на уникальных возможностях ГРС одновременно выявлять как электронноструктурные, так и динамические свойства вещества. Установлено, что уже первая стадия фотолиза пигмента, превращение родопсина в прелюмородопсин, сопровождается не только фотоизомеризацией хромофора (11 *цис*-ретиналь  $\rightarrow$  *транс*-ретиналь), но и обратимой конформационной перестройкой всей фоторецепторной мембранны, осуществляющейся даже при весьма низких температурах ( $77^{\circ}\text{K}$ ) и приводящей к резкому возрастанию скорости спин-решеточной релаксации.

Как известно, по относительной точности измерений ГРС не имеет себе равных — здесь уже фиксировались изменения энергии спектральных линий на долю  $10^{-15}$ — $10^{-16}$ , что на 5—6 порядков превосходит относительную точность ЯМР. Однако энергии используемых в эффекте Мёссбауэра переходов между двумя ядерными уровнями исчисляются десятками кэВ, что почти в триллион раз превосходит характерные величины энергий ЯМР-переходов. Кроме того, из-за разброса локальных электрических и магнитных полей и наличия всевозможных дефектов, дислокаций и т. п. в условиях, когда в резонансном переходе участвует два разных ядра — излучатель и поглотитель гамма-квантов, возникает сильнейшее неоднородное уширение спектральных линий. Поэтому до сих пор не удавалось наблюдать в мёссбауэровских спектрах абсолютной ширины линий меньше  $10^{-10}$  эв, что на 7 порядков шире рекордных линий ЯМР. Это обстоятельство сыграло решающую роль в неудачах всяческих замыслов создания гамма-лазера, оставленных еще 10 лет назад. Однако за последние 2—3 года в работах советских ученых — Кагана, Хохлова, автора этого обзора и др. (см., например, <sup>137, 138</sup>) появились

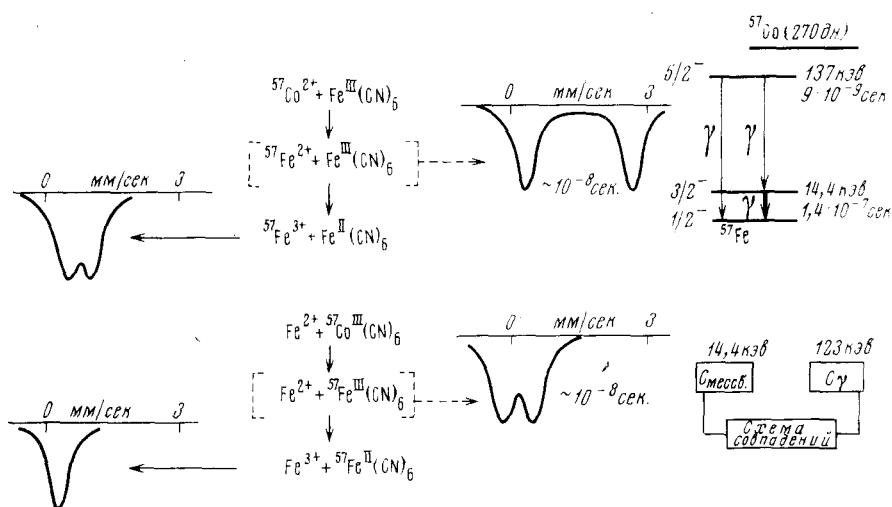


Рис. 18. Эмиссионные гамма-резонансные спектры систем, образующихся при К-захвате ядер  $^{57}\text{Co}$  внешнесферного  $\text{Co}^{2+}$  с феррицианидным анионом (вверху) и кобальтицианидного аниона  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6$  с внешнесферным  $\text{Fe}^{2+}$  катионом (внизу). Слева — спектры интегрированные по времени ( $>10^{-7}$  сек.) после распада  $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$ , справа — спектры по истечении времени  $\sim 10^{-8}$  сек. после распада.

принципиально новые идеи, открывшие путь к созданию гамма-лазеров как на линиях с большой естественной шириной (т. е. на короткоживущих ядрах) — с нейтронной накачкой, так и путем устранения разных вариантов уширения линий сочетанием методов ГРС и ЯМР. Кроме того, предложен оригинальный лазерный метод отделения ядер, возбужденных на необходимые для стимулирования гамма-излучения мёссбауэровские уровни, от таких же ядер в основном состоянии  $^{139}$ . Работы, направленные на создание гамма-лазера, представляют чрезвычайный интерес для физики, химии и биологии, ибо мощные пучки когерентного излучения смогут, видимо, обеспечить непосредственное получение голографических трехмерных изображений молекул.

Выше мы рассматривали изучение строения вещества с помощью методов, использующих сверхтонкие взаимодействия электронов с ядрами. Значительные успехи получены и на различных путях количественного наблюдения взаимодействия электронов наружных и внутренних оболочек.

В основе рентгеноэлектронной или фотоэлектронной спектроскопии лежит известное явление фотоэффекта — квантом определенной энергии выбивается внутренний или валентный электрон, и в точнейшем  $\beta$ -спектрометре измеряется его кинетическая энергия. По разности энергии кванта и кинетической энергии определяется энергия связи электрона в химически связанных атомах. Эта величина является чувствительной характеристикой химической связи — с ее помощью при привлечении данных об относительных интенсивностях линии можно строить схемы валентных и внутренних электронных уровней, определять степень окисления элемента, донорно-акцепторный характер лиганда в комплексе, решать многие вопросы геометрического строения молекулы, оценивать эффективный заряд атома, проводить количественный анализ элементов и функциональных групп, изучать адсорбированные молекулы, катализаторы, диффузию, состав тончайших поверхностных пленок и т. д.

В конце 1970 г. в ИОНХ были начаты широкие исследования в этой области. За прошедшие три года исследовано свыше 500 простых и ком-

плексных неорганических соединений. Отметим некоторые наиболее интересные и важные результаты<sup>140</sup>.

Исследование образцов лунного реголита, доставленного советскими автоматическими станциями и американскими космонавтами, показало, что концентрация элементов на поверхности частиц реголита заметно и закономерно отличается от концентрации в объеме. Существенная часть поверхности представляет собой металлическое железо, которое покрыто лишь необычно тонким слоем окиси или даже частично совсем не окисляется в земной атмосфере в течение длительного времени (Виноградов, Жаворонков и др.<sup>141, 142</sup>).

На основе изучения большого количества изоструктурных рядов комплексных соединений Pt, Pd, Rh, Ir, Co и других переходных элементов установлены ряды способности лигантов к оттягиванию электронной плотности от центрального атома<sup>140</sup>. Эта способность для ацидологандов характеризуется рядом: F>NO<sub>3</sub>>NO<sub>2</sub>>CN~1/2C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>~NCS>Cl>>Br~SCN>I, а для нейтральных лигантов: N<sub>2</sub>>CO~C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>>C<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>>>PhCN>NH<sub>3</sub>>Py>R<sub>2</sub>S>PPh<sub>3</sub>.

Для оксианинов и фторидов непереходных элементов II, III, IV и V периодов Буслаев с сотр. получили схемы валентных молекулярных уровней и впервые установили ряд закономерностей в изменении энергий уровней изоэлектронных и изовалентных рядов соединений<sup>143</sup>. Установленные закономерности нашли подтверждение в расчетах<sup>144</sup>. Подробно рассмотрены экспериментальные и теоретические аспекты определения относительных интенсивностей линий рентгеноэлектронного спектра. Разработана методика количественного анализа тонких пленок на поверхности твердых тел. Метод применен для исследования поверхностных характеристик катализаторов, полупроводников, некоторых защитных покрытий и т. д.

Если электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА) в ее рентгеновском варианте (рентгеноэлектронная спектроскопия) пришла к нам из-за рубежа, то прецизионная рентгенохимическая спектроскопия обязана советским ученым не только плодотворным применением, но и самим своим становлением. Химические изменения энергий рентгеновских линий, как и потенциалов ионизации внутренних электронов, обусловлены экранирующим действием наружных электронных оболочек на внутренние.

Еще в двадцатые годы было установлено, что энергии рентгеновских переходов в небольшой степени зависят от химической связи, однако лишь в шестидесятые годы благодаря развитию соответствующего квантово-химического аппарата в работах институтов АН СССР<sup>77-83, 145</sup> впервые были предложены методы определения эффективного заряда атомов в молекулах по сдвигам линий рентгеновского эмиссионного спектра. В основе этих методов лежит положение о том, что величина сдвига полностью определяется числом и характером валентных электронов, принадлежащих данному атому. С помощью этой зависимости и экспериментально измеренного сдвига рентгеновской линии находится эффективный заряд атома в соединении. В настоящее время рентгеноспектральный метод определения эффективного заряда атома является, по-видимому, самым обоснованным и широко применяется в советских и зарубежных лабораториях. Измерение сдвига внутренних рентгеновских линий позволяет, в частности, решать вопросы о степени окисления изучаемого элемента в соединении, о наличии неэквивалентных атомов одного элемента в соединении, о координационном числе некоторых элементов и изучать некоторые другие характеристики геометрического строения молекул.

Исключительно важную информацию об электронном строении химических соединений (энергии ионизации валентных уровней и характер их волновых функций) можно извлечь из энергий и относительных интенсивностей рентгеновских переходов с валентных уровней и полос. Например, изучение  $K$ -спектра хлора позволяет определить по относительным интенсивностям максимумов отношение квадратов коэффициентов при  $3p$ -орбиталах атома хлора во всех волновых функциях валентных уровней, а по энергетическому положению максимумов — взаимное положение валентных уровней. Так как можно изучать рентгеновские спектры практически всех атомов в соединениях, то получается довольно детальная картина электронного строения молекул. В работах по рентгенохимической спектроскопии свободных молекул и изолированных групп в кристаллах, полупроводниках и металлах принял участие ряд институтов АН СССР — ИОНХ<sup>146</sup>, Институт неорганической химии Сибирского отделения (ИНХ СО) — Николаев с сотр.<sup>147</sup>, Институт физики металлов Уральского научного центра<sup>148</sup> (ИФМ УНЦ), Институт металлофизики АН УССР<sup>149</sup> и др.

Наряду с рентгеновскими эмиссионными спектрами для исследования химической связи используется тонкая структура краев рентгеновских спектров поглощения, которая отвечает электронным переходам с внутренних уровней на вакантные уровни дискретного и непрерывного спектра. Эти переходы можно использовать для построения схемы вакантных уровней и определения эффективного заряда поглощающего атома. Метод определения эффективного заряда атомов по рентгеновским спектрам поглощения был впервые разработан в ГЕОХИ и в ИМГРЭ АН СССР<sup>77-80</sup>, он основан на зависимости энергетического положения дискретных линий поглощения и их относительной интенсивности от эффективного заряда поглощающего атома. Этот метод стимулировал работы в области изучения рентгеновских спектров поглощения, в его рамках был впервые поставлен и решен для простейшей модели вопрос об относительных интенсивностях дискретного спектра и начала непрерывного спектра поглощения. До середины шестидесятых годов прецизионная рентгенохимическая спектроскопия была ограничена элементами начала и середины периодической системы. В дальнейшем, благодаря работам ЛИЯФ АН СССР<sup>81-83</sup>, были разработаны рентгеновские методы определения эффективных зарядов атомов даже самых тяжелых элементов. Тем самым рентгенохимическая спектроскопия приобрела универсальное значение. Этот новый вид спектроскопии позволил очень четко продемонстрировать сугубую недостаточность формальных представлений о степенях окисления атомов. Определение из эмиссионных и абсорбционных рентгеновских спектров эффективных зарядов привело подчас к совершенно поразительным выводам<sup>77-78</sup>. Так, например, если в высокоспиновых соединениях двухвалентного железа эффективные заряды были лишь чуть меньше формальной валентности иона ( $2+$ ), то в аналогичных соединениях трехвалентного железа эти заряды оказались не просто весьма далеки от формальной валентности иона ( $3+$ ), но, более того, даже меньше, чем для двухвалентного железа, около +1,2. Эффективные заряды железа в ферроцене и ферицианий-катионе, где снят один электрон, оказались практически одинаковыми (около +0,6). Эффективные заряды катионов вообще всегда оказываются меньше их формальных валентностей, а заряды анионов — по модулю меньше единицы. Иными словами, кулоновское отталкивание препятствует размещению в атоме более, чем одного лишнего электрона, в дальнейшем происходит только перераспределение электронов по разным молекулярным орбитам. Точно так же большой положительный заряд иона компенси-

руется электронами, «натекающими» из других частей молекулы, с других молекулярных орбит. Поэтому, например, в катионе феррициния ионизирован не центральный атом железа, а кольца циклопентадиенила, в ионе же  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  не само железо, а лиганды — молекулы воды — теряют три электрона. Хотя количественная расчетная сторона методов определения эффективных зарядов атомов в молекулах и самый смысл, придаваемый этим величинам, в частности, вопрос об объеме, в котором сосредоточен измеряемый заряд, продолжают дискутироваться\*, но положительная сторона полученных выводов несомненна — это решительный отказ от электростатического описания химических связей даже в высокоспиновых соединениях со слабым полем лигандов (которые были наиболее надежным «прибежищем» электростатических представлений), подтверждение справедливости и, вместе с тем, в какой-то мере обоснование такого эмпирического обобщения, как принцип электронейтральности Полинга, наконец, убедительная демонстрация необходимости приложения практически ко всем химическим структурам наиболее сейчас популярного и плодотворного метода квантовой химии — теории молекулярных орбиталей (МО).

Современная структурная химия использует для своих целей излучения в диапазоне более тридцати октав, т. е. десяти порядков длин волн — от долей ангстрем до десятков см. Разные методы дают, естественно, дополняющую друг друга информацию, и лишь совокупность всех методов позволяет получить непротиворечивую картину электронного строения атомов и молекул. Вследствие невозможности получения точных решений уравнений Шредингера для многоэлектронных систем химики вынуждены использовать только приближенные решения. А это ведет к тому, что полная волновая функция многоэлектронной системы — атома или молекулы — может быть достаточно точной в лучшем случае лишь в некоторых ее областях. Иными словами, волновая функция, вполне адекватная, например, для анализа электронного спектра молекулы, может оказаться совершенно непригодной для описания спектров ЯМР, ЭПР или ГР этой же молекулы.

Развитие многочисленных спектральных методов, позволивших «пропускать» различные части многоэлектронных систем, подвергло серьезному испытанию теоретические методы получения волновых функций атомов и молекул. В результате за последнее десятилетие было резко нарушено существование различных приближенных теорий химической связи, и симпатии исследователей отчетливо склонились в сторону одной из них — теории молекулярных орбиталей (МО). Эта теория исходит из того, что в молекуле образуются дискретные состояния отдельных электронов (МО), определяемые самосогласованным движением электронов в поле друг друга и всех ядер молекулы. Таким образом, квантовомеханическая модель атома — теория атомных орбиталей (АО) входит сейчас в теорию МО как частный случай, когда в системе имеется только одно атомное ядро. Помимо того, что теория МО включает в себя самые общие физические представления о строении молекулы, она использует математический аппарат, наиболее пригодный для проведения количественных расчетов на ЭВМ. Все это и предопределило резко доминирующую роль теории МО в современной квантовой химии.

Одним из первых, кто широко использовал и всячески пропагандировал метод МО, был основоположник советской школы квантовой химии Сыркин<sup>150—152</sup>.

\* Представление об эффективных зарядах атомов наиболее оправдано в тех случаях, когда речь идет о сопоставлении таких зарядов в рядах однотипных соединений — например, монозамещенных соединений или комплексов данного элемента с лигандом соответственно слабого или сильного поля.

Он ярко продемонстрировал на многочисленных примерах (в том числе, на примерах эффективных зарядов атомов в молекулах<sup>151</sup>) необходимость рассмотрения свойств молекулы не как простой суммы центрального иона и лигандов, а с учетом всех внутримолекулярных взаимодействий, отнюдь не сводимых к малым возмущениям.

Советские ученые первые провели по методу МО систематические расчеты варианта, получившего позднее исключительно широкое применение в так называемом приближении нулевого дифференциального перекрывания<sup>152, 153</sup> (НДП или ZDO), а также осуществили приложение метода МО к описанию комплексов переходных металлов — в том числе, сэндвичевых соединений<sup>154, 155</sup>, к анализу зонной структуры диэлектриков и полупроводников<sup>156</sup>.

В заключение остановимся кратко на проблеме периодичности химических свойств элементов уже на уровне наших сегодняшних знаний о молекулах. Теория МО, расширяя и обобщая теорию АО, представляет электронную структуру молекулы как результат заполнения дискретных электронных уровней, образующих (в силу законов квантовой механики и принципа Паули) повторяющиеся определенным образом оболочки. Таким образом, подобно тому, как существуют периодические закономерности электронного строения атомов, так и в электронном строении молекул обнаруживаются отчетливые (хотя и более сложные) периодические зависимости. Убедительным примером такого рода служит четкая корреляция различных свойств гомоядерных двухатомных молекул (на рис. 19 такое свойство — это прочность, т. е. энергия диссоциации  $Z_2$ ) с положением атома  $Z$  в периодической системе Менделеева<sup>157</sup>. Дело здесь в том, что в молекулах  $Z_2$  образуется практически инвариантная (для всех атомов данного периода) последовательность МО, связывающих и антисвязывающих по своему характеру. Различные свойства этих молекул зависят от соотношения чисел связывающих и антисвязывающих электронов, что, в конечном счете, определяется полным числом электронов в молекуле, т. е. порядковым номером элемента  $Z$ . Это — лишь еще одно из бесчисленных подтверждений ожидавшихся Д. И. Менделеевым в будущем надстроек и развития Периодического закона.

\* \* \*

\*

Мы пытались проследовать вдоль основной линии исследований строения веществ от создания Периодического закона Д. И. Менделеева до наших дней. Эти исследования служат ярчайшим доказательством единства и неразрывности всего современного естествознания — в первую очередь, физики, химии и биологии, теснейшей взаимосвязи представлений о структуре материи — от элементарных частиц до сложнейших молекул и клеток. В самом деле, сегодня найденные и объясненные на менделеевском пути развития физики и химии свойства элементарных частиц, взаимодействия между ядрами и электронными оболочками ста-

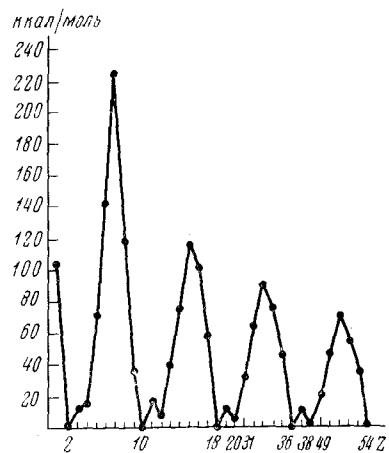


Рис. 19. Прочности (энергии диссоциации) двухатомных гомонуклеарных молекул  $Z_2$  для элементов основных групп первых пяти периодов системы Менделеева.

новятся основой методов, позволяющих по-настоящему раскрыть строение молекул и связь этого строения с их реакционной способностью, т. е. с пространственной перестройкой и перемещением молекул, а это значит — решить ключевые задачи и теоретической химии, и химической промышленности будущего, а вместе с тем — понять молекулярную сущность движения биологических объектов. Роль химии в этой триаде физика — химия — биология, вопреки бытующему иногда мнению, отнюдь не стала второстепенной, напротив, она является даже центральной, ибо без химии невозможно подлинное единение и взаимное обогащение основных естественных наук.

#### ЛИТЕРАТУРА \*

1. Архив Д. И. Менделеева, т. 1. М., 1951, стр. 34.
2. *Д. И. Менделеев*, Избранные сочинения, т. 2, М., 1934, стр. 111.
3. *I. V. Kouritchatov, B. V. Kouritchatov, L. V. Misowski, L. I. Roussinov*, С. г., 200, 1201 (1935).
4. *K. A. Петражак, Г. Н. Флеров*, ЖЭТФ, 10, 1013 (1940).
5. *Б. С. Джелепов*, Изв. АН СССР, серия физ., 15, 496 (1951).
6. *В. И. Гольданский*, ЖЭТФ, 39, 497 (1960); Nucl. Phys. 19, 482 (1960); Усп. физ. наук, 87, 255 (1965).
7. *В. А. Карнаухов, Н. И. Тарантин*, ЖЭТФ, 39, 1107 (1960).
8. *J. Cerny, J. E. Esterl, R. A. Gough, R. G. Sextro*, Phys. Letters, 33, (B), 284 (1970).
9. *В. И. Гольданский, Л. К. Пекер*, Письма в ЖЭТФ, 13, 577 (1971).
10. *В. А. Карнаухов, Г. М. Тер-Акопян, В. Г. Субботин*, Препринт ОИЯИ Р. 1072, Дубна, 1962.
11. *В. И. Кузнецов, Н. К. Скobelев, Г. Н. Флеров*, Ядерная физика, 4, 279 (1966); 5, 271 (1967); 15, 444 (1972).
12. *Э. Берлович, Ю. Н. Новиков*, Изв. АН СССР, сер. физ., 33, 679 (1966); ДАН 185, 1025 (1969).
13. *Я. Б. Зельдович*, ЖЭТФ, 38, 1123 (1960).
14. *А. И. Базь, В. И. Гольданский, Я. Б. Зельдович*, Усп. физ. наук, 72, 211 (1960); 85, 445 (1965).
15. *Ю. Н. Батусов, С. А. Бунятов, В. И. Гольданский, Я. Б. Зельдович, О. В. Ломжин, А. А. Римский-Корсаков, В. М. Сидоров, В. А. Ярба*, Открытие № 119, Открытия, изобретения, промышленные образцы и товарные знаки, 1972, № 36, 1.
16. *Г. Сиборг*, Искусственные трансурановые элементы, ИЛ, М., 1965, стр. 49.
17. *Г. Сиборг*, Сто лет периодического закона химических элементов, «Наука», М., 1969, стр. 136.
18. *Г. Сиборг*, Второй сб. Сто лет периодического закона химических элементов, «Наука», М., 1971, стр. 21.
19. *Г. Сиборг, Дж. Крэнделл, П. Фиельдс, А. Гиорсо, О. Келлер, Р. Пеннеман*, Сб. Учение о радиоактивности, «Наука», М., 1973, стр. 183.
20. *Г. Н. Флеров, И. Звара*. См.<sup>17</sup>, стр. 115.
21. *Г. Н. Флеров*, см.<sup>18</sup>, стр. 11.
22. *Г. Н. Флеров*, см.<sup>19</sup>, стр. 172.
23. *Г. Н. Флеров, И. Звара*, Химические элементы второй сотни, Препринт ОИЯИ Д7-6013, Дубна, 1971.
24. *Г. Н. Флеров, Ю. Ц. Оганесян, Ю. В. Лобанов, В. И. Кузнецов, В. А. Друин, В. П. Перельгин, К. А. Гаврилов, С. П. Третьякова, В. М. Плотко*, Атомная энергия, 17, 310 (1964).
25. *Г. Н. Флеров, Ю. Ц. Оганесян, Ю. В. Лобанов, Ю. А. Лазарев, С. П. Третьякова*, Там же, 29, 243 (1970).
26. *Н. Н. Крот, А. Д. Гельман*. ДАН, 177, 124 (1967).
27. *В. И. Спицын, Н. Н. Крот, М. П. Мефодьев*, А. Д. Гельман, ДАН, 181, 128 (1968).
28. *В. И. Спицын*, см.<sup>17</sup>, стр. 225.
29. *А. Д. Гельман, Н. Н. Крот, М. П. Мефодьев*, Открытие № 96, Открытия, изобретения, промышленные образцы и товарные знаки, 1971, № 25, 1.

\* Приводимый список литературы отнюдь не претендует на полноту и преследует лишь иллюстративные цели. При наличии слишком большого числа ссылок по той или иной проблеме предпочтение отдается работам обзорного характера или наиболее ранним и наиболее поздним публикациям.

30. Н. Н. Крот, В. П. Шилов, В. Б. Николаевский, А. К. Пикаев, А. Д. Гельман, В. И. Спицын, ДАН, 217, 589 (1974).
31. Н. Б. Михеев, В. И. Спицын, А. Н. Каменская, Н. А. Розенкевич, И. А. Румер, Л. Н. Аузэрман. Радиохимия, 14, 486 (1972).
32. Н. Б. Михеев, В. И. Спицын, А. Н. Каменская, Б. А. Гвоздев, В. А. Друин, И. А. Румер, Р. А. Дьячкова, Н. А. Розенкевич, Л. Н. Аузэрман, ДАН, 201, 1393 (1971).
33. Н. Б. Михеев, В. И. Спицын, А. Н. Каменская, И. А. Румер, Б. А. Гвоздев, Н. А. Розенкевич, Л. Н. Аузэрман, Там же, 208, 1146 (1973).
34. И. Звара, Ю. Т. Чубурков, Р. Цалетка, Т. С. Зварова, М. Р. Шалаевский, Б. В. Шилов, Атомная энергия, 21, 83 (1966).
35. I. Zvara, Yu. T. Chuburkov, V. Z. Belov, G. V. Buklanov, B. B. Zakhvataev, T. S. Zvarova, O. D. Maslov, R. Caletka, M. R. Shalaevskii. J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1885 (1970).
36. I. Zvara, V. Z. Belov, Yu. S. Korotkin, M. R. Shalaevskii, V. A. Shchegolev, M. Hussonois, B. A. Zager, JINR Commiss. R 12—5120, Dubna, 1970.
37. I. Zvara, JINR Commiss. E12—7547, Dubna, 1973.
38. W. D. Myers, W. J. Swiatecki, Nucl. Phys., 81, 1 (1966).
39. В. М. Струтинский, Ю. А. Музычка, Тр. Междунар. конф. по физике тяжелых ионов, Дубна, 1966, Вып. 2, стр. 51.
40. J. Grumann, U. Mosel, B. Fink, W. Greiner, Ztschr. Phys., 228, 371 (1969).
41. В. И. Гольданский, ДАН, 180, 1360 (1968).
42. Г. Сиборг, см<sup>17</sup>, стр. 136.
43. В. И. Гольданский, В. Г. Фирсов, Усп. химии, 40, 1353 (1971).
44. В. И. Гольданский, Физическая химия позитрона и позитрония, «Наука», М., 1968.
45. V. I. Goldanskii, V. P. Shantarovich. Proceedings of the Second International Conference on the Annihilation of Positrons, Kingston, Canada, 1971, p. 5—I; Appl. Phys. 3, 111 (1974).
46. В. Г. Фирсов, В. М. Бяков, ЖЭТФ, 47, 1074 (1964).
47. В. Г. Фирсов, Там же, 48, 1179 (1965).
48. Г. Г. Мясищева, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, В. Г. Фирсов, Химия высоких энергий, 1, 387 (1967).
49. Г. Г. Мясищева, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, В. Г. Фирсов, Там же, 3, 510 (1969).
50. Г. Г. Мясищева, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, В. Г. Фирсов, Там же, 4, 447 (1970).
51. В. Г. Носов, И. В. Яковлева, ЖЭТФ, 43, 1750 (1962).
52. И. Г. Ивантер, В. П. Смилга, Там же, 55, 1521 (1968).
53. И. Г. Ивантер, Е. В. Минайчев, Г. Г. Мясищева, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, Г. И. Савельев, В. П. Смилга, В. Г. Фирсов, Там же, 62, 14 (1972).
54. И. Г. Ивантер, Е. А. Мелецко, Б. А. Никольский, В. С. Роганов, В. И. Селиванов, В. П. Смилга, Б. В. Соколов, В. Д. Шестаков, Там же, 60, 471 (1971).
55. И. И. Гуревич, Л. А. Макарынина, Е. А. Мелецко, Б. А. Никольский, В. С. Роганов, В. И. Селиванов, Б. В. Соколов, Там же, 54, 432 (1968).
56. И. И. Гуревич, А. И. Климов, В. Н. Майоров, С. А. Мелецко, И. А. Муратов, Б. А. Никольский, В. С. Роганов, В. И. Селиванов, В. А. Суетин. Там же, 66, 374 (1974).
57. В. Г. Зинов, А. Д. Конин, А. И. Мухин, Ядерная физика, 2, 859 (1965).
58. А. Ф. Дунайцев, В. И. Петрухин, Ю. Д. Прокошкин, В. И. Рыкалин, ЖЭТФ, 42, 1680 (1962).
59. В. И. Петрухин, Ю. Д. Прокошкин, ДАН, 160, 71 (1965).
60. Л. И. Пономарев, Ядерная физика, 2, 223 (1965).
61. С. С. Герштейн, В. И. Петрухин, Л. И. Пономарев, Ю. Д. Прокошкин. Усп. физ. наук, 97, 3 (1969).
62. L. I. Ropontarev, Ann. Rev. Nucl. Sci., 23, 395 (1973).
63. В. И. Гольданский, А. А. Джураев, В. С. Евсеев, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, М. В. Фронтасьева, Н. И. Холодов, ДАН, 211, 316 (1973).
64. В. И. Гольданский, Н. Н. Зацепина, В. И. Петрухин, В. Е. Рисин, В. М. Суворов, И. Ф. Тупицын, Н. И. Холодов, И. А. Ютландов, Там же, 214, 1105, 1337 (1974).
65. В. С. Евсеев, Препринт ОИЯИ Р-14-4052, Дубна, 1968.
66. А. А. Джураев, В. С. Евсеев, ЖЭТФ, 62, 1166 (1972).
67. А. А. Джураев, В. С. Евсеев, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, Там же, 66, 433 (1974).
68. L. N. Dobrezov, A. N. Terenin, Naturwiss., 16, 656 (1928).
69. H. Schuler, Там же, 16, 512 (1928).
70. Е. К. Завойский, Докт. диссерт. ФИАН им. П. Н. Лебедева, М., 1944.
71. Е. К. Zavolsky, J. Phys. USSR, 9, 211, 245 (1945).
72. В. И. Гольданский, Эффект Мессбауэра и его применение в химии. Изд. АН СССР, М., 1963.

73. Chemical Applications of Mossbauer Spectroscopy (Edited by V. I. Goldanskii and R. H. Herber), Academic Press, New-York — London; 1968.
74. C. Nordin, E. Sokolowski, K. Siegbahn, Phys. Rev. 105, 1676 (1957).
75. К. Зиебан, К. Нордлинг, А. Фальман, Р. Нордберг, К. Хамрин, Я. Хедман, Г. Йоханссон, Т. Бергмарк, С. Карлссон, И. Линднерен, Б. Линнберг, Электронная спектроскопия, «Мир», М., 1971.
76. В. Л. Курбатов, Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин, ДАН, 138, 1329 (1961); 141, 1343 (1961).
77. Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт, ЖЭТФ, 23, 593 (1952).
78. Р. Л. Баринский, Э. Е. Вайнштейн, К. И. Нарбутт, Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 1351 (1957).
79. В. И. Нефедов, Ж. структ. химии, 5, 651 (1964).
80. Р. Л. Баринский, В. И. Нефедов, Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах, «Наука», М., 1966.
81. О. И. Сумбаев, А. Ф. Мезенцев, ЖЭТФ, 48, 445 (1965).
82. О. И. Сумбаев, Там же, 57, 1716 (1969).
83. Е. В. Петрович, Ю. П. Смирнов, В. С. Зыков, А. И. Грушко, О. И. Сумбаев, И. М. Банд, М. Б. Трокановская, Там же, 61, 1756 (1971).
84. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Г. И. Макаров, П. А. Пурецкий, ДАН, 211, 365 (1973).
85. С. А. Альтишлер, Б. М. Козырев, С. Г. Салихов, Там же, 71, 855 (1950).
86. R. P. Penrose, Nature, 163, 992 (1949).
87. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
88. В. В. Воеводский, Л. А. Блюменфельд, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 457 (1962).
89. Л. А. Блюменфельд, В. И. Гольданский, М. И. Подгорецкий, Д. С. Чернавский, Ж. структ. химии, 8, 854 (1967).
90. В. В. Воеводский, С. П. Соловьевников, В. М. Чубрикин, ДАН, 129, 1082 (1959).
91. A. B. Shapiro, M. G. Goldfield, E. G. Rozantzev, Tetrahedron Letters, 1973, 2183.
92. В. И. Гольданский, К. И. Замараев, А. И. Михайлов, Р. Ф. Хайрутдинов, Сб. Проблемы кинетики элементарных химических реакций, «Наука», М., 1973, стр. 68.
93. А. И. Михайлов, А. И. Большаков, Я. С. Лебедев, В. И. Гольданский, Физика твердого тела, 14, 1172 (1972).
94. В. Н. Панфилов, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 333 (1960).
95. В. Н. Панфилов, Сб. Свободно-радикальные состояния в химии, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1972.
96. А. Б. Налбандян, Усп. химии, 35, 587 (1966).
97. Т. А. Гарibyan, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН, 177, 149 (1967).
98. А. Б. Налбандян, см. <sup>92</sup>, стр. 140.
99. Е. Б. Гордон, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, Химия высоких энергий, 2, 512 (1968).
100. В. Л. Тальрозе, А. Н. Пономарев, А. Ф. Додонов, Е. Б. Гордон, см. <sup>92</sup>, стр. 13.
101. И. Н. Маров, В. К. Беллева, А. Н. Ермаков, Ю. Н. Дубров, Ж. неорг. химии, 14, 2640 (1969).
102. В. П. Сазонов, Е. А. Соколов, В. А. Бендерский, Б. В. Ожерельев, Г. Р. Трубников, Открытия, изобретения, промышленные образцы и товарные знаки, 1972, № 32, 124.
103. Б. Н. Провоторов, ЖЭТФ, 41, 1582 (1961), 42, 882 (1962).
104. В. Александров. Теория ядерного магнитного резонанса, Физматиздат, М., 1964.
105. А. Н. Несмеянов, Периодическая система элементов Д. И. Менделеева и органическая химия (Доклады на VIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии), Изд. АН СССР, М., 1959.
106. А. Н. Несмеянов, Э. И. Федин, Л. А. Федоров, П. В. Петровский. Ж. структ. химии, 13, 1033 (1972).
107. А. Н. Несмеянов, П. В. Петровский, Л. А. Федоров, В. И. Робас, Э. И. Федин, Там же, 14, 49 (1973).
108. D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, N. M. Loim, N. E. Kolobova, I. B. Zlotina, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin, J. Organomet. Chem., 44, C-15 (1972); 52, C-33 (1973).
109. V. I. Sokolov, P. V. Petrovskii, A. A. Koridze, O. A. Reutov. J. Organomet. Chem., 76, C-15 (1974).
110. Л. Л. Морозов, Э. И. Федин, М. И. Кабачник, ЖФХ, 47, 1992, 2000, 2012 (1973).
111. М. И. Кабачник, Э. И. Федин, Л. Л. Морозов, Т. А. Мастрюкова, А. Э. Шипов, М. С. Вайсберг, П. В. Петровский, ДАН, 215, 1153, 1400 (1974).
112. Ю. С. Константинов, Тр. I конф. по магнитному резонансу. Казань, 1959.
113. И. Л. Кнуниц, Ю. С. Константинов, Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, С. Р. Стерлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2297.

114. К. А. Андрианов, Э. И. Федин, И. А. Лавыгин, Н. В. Горская, Б. Д. Лаврухин, ДАН, 166, 349 (1966).
115. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Д. Лаврухин, М. М. Левицкий, Э. И. Федин, Там же, 182, 97 (1968).
116. К. А. Андрианов, А. А. Курашева, Б. Д. Лаврухин, Л. И. Кутейникова. Высокомол. соед., 14 А, 2450 (1972).
117. К. А. Андрианов, Б. Д. Лаврухин, Т. Б. Бирюкова, Б. Г. Завин, В. С. Свистунов, ДАН, 207, 1113 (1972).
118. V. F. Bystrou, V. T. Ivanov, S. A. Koz'min, I. I. Mikhaleva, K. Kh. Khalilulina, Yu. A. Ovchinnikov, E. I. Fedin, P. V. Petrovskii, FEBS Letters, 21, 34 (1972).
119. Г. К. Семин, Э. И. Федин, Ж. структ. химии, 1, 252, 454 (1960).
120. Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон, Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии, Ленинград, 1972.
121. Б. А. Арбузов, В. Г. Вульфсон, И. А. Сафин, И. П. Бирюков, А. Н. Верещагин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1243.
122. М. Г. Воронков, И. П. Бирюков, И. А. Сафин, Таблицы частот ЯКР, М., «Химия», 1970.
123. R. Herber, S. Chandra, J. Chem., Phys., 52, 6045 (1970).
124. H. Thrane, G. Trumpy, Phys. Rev. (B), 1, 153 (1970).
125. R. Herber, S. Chandra, Y. Hazony, J. Chem., Phys., 53, 3330 (1971).
126. R. Herber, S. Chandra, Там же, 54, 1847 (1971).
127. I. P. Suzdalev, E. F. Makarov, Proc. of the Conference on the Applications of the Mossbauer Effect, Akademiai Kiado, Budapest, 1971, p. 221.
128. N. Malathi, S. P. Puri, Chem., Phys., Letters, 10, 154 (1971).
129. H. D. Pfannes, U. Gonser, Appl. Phys., 1, 93 (1973).
130. H. Armon, E. Bauminger, A. Diamant, I. Nowik, S. Ofer, Phys., Letters, 44 (A), 279 (1973); Solid State Communns, 15, 543 (1974).
131. G. Shenoy, J. Friedt, Phys., Rev. Letters, 31, 419 (1973).
132. A. Gedikli, H. Winkler, E. Gerda, Ztschr. Phys., 267, 61 (1974).
133. В. И. Гольданский, Л. А. Корыtkо, Письма в ЖЭТФ, 17, 312 (1973).
134. Б. В. Боршаговский, В. И. Гольданский, Г. Б. Сейфер, Р. А. Стукан, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1016.
135. В. П. Алексеев, В. И. Гольданский, В. Е. Прусаков, А. В. Нефедьев, Р. А. Стукан, Письма в ЖЭТФ, 16, 65 (1972).
136. Г. Р. Каламкаров, В. Е. Прусаков, М. А. Островский, Р. А. Стукан, В. И. Гольданский, ДАН, (в печати).
137. В. И. Гольданский, Ю. Каган, Усп. физ. наук, 110, 445 (1973); ЖЭТФ, 64, 90 (1973).
138. Ю. А. Ильинский, Р. В. Хохлов, Усп. физ. наук, 110, 449 (1973).
139. В. С. Летохов, ЖЭТФ, 64, 1555 (1973).
140. В. И. Нефедов, Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии, Издание ВИНИТИ «Итоги науки», М., 1973.
141. А. П. Виноградов, В. И. Нефедов, В. С. Урусов, Н. М. Жаворонков, ДАН, 201, 957 (1971).
142. В. И. Нефедов, В. С. Урусов, Н. М. Жаворонков, Там же, 207, 698 (1972).
143. В. И. Нефедов, Ю. А. Буслаев, Н. П. Сергушин, Л. Бойер, Изв. АН СССР, сер. физ., 38, 456 (1974).
144. M. Dyatkina, Proc. of the XIII Intern. Conf. on Coordination Chemistry, Poland, September 1970, стр. 19.
145. А. Т. Шувасев, Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 758 (1964).
146. В. И. Нефедов, Ж. структ. химии, 13, 352 (1972).
147. А. В. Николаев, А. П. Садовский, Л. Н. Мазалов, Г. Н. Доленко, Е. С. Глускин, ДАН, 212, 1149 (1973).
148. С. А. Немнов, Э. З. Курмаев, В. И. Минин, Сб. Рентгеновские спектры и электронная структура вещества, Изд. Ин-та металлофизики АН УССР, Киев, 1969, т. 1, стр. 87.
149. В. В. Немошканенко, Рентгеновские эмиссионные спектры металлов и сплавов, «Наукова думка», Киев, 1972.
150. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, М., 1946.
151. Я. К. Сыркин. Усп. химии, 31, 397 (1962).
152. Е. М. Шусторович, Химическая связь, «Наука», М., 1973.
153. L. A. Pople, D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw — Hill, N. Y., 1970.
154. Е. М. Шусторович, М. Е. Дяткина, ДАН, 128, 1234 (1959); 131, 113 (1960); 133, 141 (1960).
155. Е. М. Шусторович, М. Е. Дяткина, Ж. структ. химии, 1, 109 (1960); 2, 49 (1961).
156. А. А. Левин. Введение в квантовую химию твердого тела, «Химия», М., 1974.
157. Я. К. Сыркин, См.<sup>18</sup>, стр. 85.

Ин-т химической физики АН СССР, Москва