

Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы[†]

А.Л.Бучаченко

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117334 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095)938–2484*

Химия находится на пороге нового взлета; уже сегодня зарождаются новые идеи и направления, формируются новые тенденции, которые создают новое лицо химии.

Библиография — 79 ссылок.

Оглавление

I. Введение	99
II. Новые химические структуры и материалы	100
III. Химия в микро- и макрореакторах	103
IV. Когерентная химия	105
V. Спиновая химия и химическая радиофизика	109
VI. Химия в экстремальных и экзотических условиях	111
VII. Еще раз о холодном ядерном синтезе	113
VIII. Физика химических реакций	113
IX. Спектроскопия и химия атомного разрешения	115
X. Заключение	116

I. Введение

Химия как фундаментальная наука окончательно сформировалась лишь в начале двадцатого века, когда три главных постулата квантовой механики

— уравнение Шредингера как квантовый наследник уравнений классической механики (уравнений Гамильтона–Якоби);

— принцип Паули, организующий электроны по спинным состояниям и энергетическим уровням;

— волновая функция — носитель информации о плотности распределения заряда и спина

составили надежный и прочный физический фундамент химии. Именно они наполнили физическим содержанием Периодическую систему элементов Д.И.Менделеева — величайшее открытие прошлого века, значение которого вышло далеко за рамки химии. С позиций этих трех постулатов химическую реакцию следует рассматривать как физический процесс перестройки электронных оболочек и перегруппировки ядер.

Понимание и осознание значимости этих трех принципов для химии делает химическую науку ясной и предсказуемой в главном; из них рождается все ее богатство, многообразие, стройная, изящная логика и красота.

Двадцатое столетие сделало химию точной наукой: установлено множество количественных закономерностей, точных законов (включая «электронную периодичность» закона Менделеева), достигнут высочайший метрологический уровень определения атомно-молекулярных, термодинамических и

кинетических констант, характеризующих вещество и химический процесс.

За этот век химия превратилась в разветвленную науку. Сегодня многие ее области существуют как самостоятельные: неорганическая, органическая, физическая химия, радиохимия, биохимия, аналитическая химия, геохимия и т. д. Каждая из них имеет собственный предмет и собственную область исследования, свои проблемы и свои экспериментальные методы. Но к восьмидесятым годам на смену профессиональному «дроблению» химии пришло осознание необходимости совместного решения общих фундаментальных проблем химической науки.

Первая попытка определить эти главные, «интеграционные» направления в химии была предпринята в статье В.А.Легасова и А.Л.Бучаченко.¹ В этой статье дана классификация химии на новом уровне. Это структурирование химии не по названиям разных «химий», число которых уже далеко превышало четыре десятка; это структурирование химии по задачам и целям, по ее внутренней логике, которая не разделяет химию на «химические губернии», а организует как единую науку и объединяет химиков в единое сообщество.

Сегодня, на исходе двадцатого века, предложенная в работе¹ структура мало изменилась, и иерархия общих проблем химии может быть представлена в следующем виде:

- искусство химического синтеза;
- химическая структура и функция;
- управление химическими процессами;
- химическое материаловедение;
- химическая технология;
- химическая энергетика;
- химическая аналитика и диагностика;
- химия жизни.

А.Л.Бучаченко. Академик, заведующий лабораторией спиновой химии ИХФ РАН. Телефон: (095)939–7490.
Область научных интересов: физика химических реакций, спиновая химия, радиоспектроскопия, молекулярные ферромагнетики.

Дата поступления 26 октября 1998 г.

[†] Данная статья представляет расширенный вариант доклада автора на Общем собрании Отделения общей и технической химии Российской академии наук и на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (С.-Петербург, 1998 г.).

Это главные стратегические магистрали современной химии, по которым она развивается. Они отражают ее движение и ее прогресс.

Химический синтез — ключевое направление химии, источник всех ее сокровищ. Это направление делает ее самой созидательной наукой. Химия поставляет материалы для всех отраслей науки и производства, и в этом смысле можно сказать, что она стоит в центре естественных наук. Особую интригу вносит то обстоятельство, что наряду с научными принципами химического синтеза здесь остается простор для игры ума и интуиции. Это сближает химический синтез с искусством.

Атомно-молекулярная архитектура и электронное строение вновь синтезированных соединений бесконечно разнообразны, настолько же разнообразны их физические и химические свойства и, следовательно, их функции. Установление связи между *структурой вещества и его функциональным поведением* составляет предмет второго направления.

Управление химическими процессами, их молекулярными механизмами, использование химических факторов (комплексообразования, сольватации, молекулярной организации, катализа) и физических воздействий (от света до механики) для регулирования химических процессов — таково содержание третьего направления.

Вещество — не материал, а лишь его предшественник. Надо научить вещество работать как материал, определить его характеристики и границы применимости — это задача *химического материаловедения*.

Задача *химической технологии* — обеспечить технологический дизайн процесса, его оптимизацию и масштабирование, низкие энергозатраты, высокую безопасность и экологическую чистоту.

Разработка высокоэффективных способов преобразования химической энергии в другие виды энергии, накопление энергии в энергоемких веществах и материалах (включая лазеры с химической и солнечной накачкой), преобразование солнечной энергии, химические источники тока, сопряжение энергопроизводящих и энергозатратных процессов — все это составляет предмет *химической энергетики*.

Прогресс химического материаловедения и химической технологии невозможен без надежной *химической аналитики и диагностики*. Это — бурно развивающееся направление (включающее химическую сенсорику и химию запаха) с огромными техническими «выходами» во все области — от систем техногенного контроля до медицины и экологии.

Нет нужды доказывать, что все эти направления связаны не только логикой. Их внутренне объединяет сама методология химического исследования: в хорошей научной статье можно найти элементы нескольких направлений. И это великолепное сочетание дифференциации и интеграции — результативный и созидательный стиль современной химии.

Наконец, *химия живого* — это гигантская химическая галактика, которую еще предстоит осваивать. На нее работают биохимия и химия природных веществ, фитохимия, наука о ферментах, медицинская и фармацевтическая химия, генная инженерия, биотехнология и многие другие. Это направление с ярко выраженными ожиданиями, гигантским потенциалом, бесспорными перспективами и огромным будущим; его контуры и масштабы уже сегодня просматриваются в трансгенной технологии.

II. Новые химические структуры и материалы

На каждой из химических «магистралей» происходят свои события и открытия — как закономерные, так и неожиданные. Но главные события происходят все же на первой, ключевой магистрали. Разработка методов синтеза и создание новых веществ, препаратов и материалов — главная задача химии. Следует отметить, что число химически (искусственно и искусно) созданных соединений неуклонно

растет. Молекулярная архитектура вновь синтезированных соединений бесконечно разнообразна и фантастически богата. Так, получены молекулы-ромбоиды — структурные элементы одномерных металлов; протонные «губки» и «трубки» — молекулярно-организованные протононесущие резервуары и каналы; молекулы-тороиды и полиметаллоротаксаны; катенаны; крауны и антикрауны, способные разделять катионы и анионы; гипервалентные радикалы типа NH_4 , CH_5 , H_3O , среди которых встречаются и долгоживущие, такие как $(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (живет ~ 3 мкс)²; высокоспиновые молекулы, имеющие десятки неспаренных электронов в одной структуре (так, комплекс $\text{Mn}_6^{2+}(\text{R}_2\text{NO})_6$ содержит 36 неспаренных электронов); многоалобные полиароматические молекулы; молекулы с огромным числом хиральных центров и т.д. Некоторые из искусственно полученных соединений могут навсегда остаться экзотикой, но многие из них дадут начало новым научным направлениям.

Крупным событием в химии стало освоение принципов звездообразного синтеза, при котором реагенты соединяются по фрактальному типу в гигантскую молекулу — *дендример*. Природа использовала этот принцип при формировании гликогена, амилопектина и некоторых других полисахаридов и протеинов. В химии дендримеров сделано много замечательных открытий, особенно в полимерной химии.³ Архитектурное богатство дендримерных структур практически безгранично, как, впрочем, и их функции и области использования. В частности, прогнозируется, что полимерные дендримеры на базе полисопряженных молекул могут служить молекулярно-энергетическими антеннами, собирающими энергию оптического (в том числе солнечного) возбуждения и преобразующими ее в фототок.

Впечатляющие успехи достигнуты в синтезе металлоорганических полимеров. Синтез лестничных, ленточных и стержневых металлоорганических полимеров можно формально отнести к «одномерному» или «двумерному» звездообразному синтезу. Так, на рис. 1 приведены две проекции необычного лестничного металлоорганического полимера $[(\text{CuL}_2)\text{PF}_6]_\infty$, полученного полимеризацией 2,7-диазапирена (L) и $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ в $\text{MeCN}-\text{PhCN}$.⁴ Из рисунка видно, что мономерное звено данного полимера построено из трех взаимопроникающих адамантоидных сеток, расположенных под углом 90° друг к другу. Известны примеры и трехмерных металлоорганических дендримеров (см. далее).

Открытие *сверхпроводящих керамик* всколыхнуло не только физико-технический, но и химический мир. Синтез этих соединений был осуществлен задолго до обнаружения у них сверхпроводящих свойств, но именно это интригующее и неожиданное свойство керамик стало источником восторга и огромных надежд. Сверхшения оказались скромнее ожиданий; и хотя прогресс в этой области сильно замедлился, приятные неожиданности еще могут быть (отметим сенсационное сообщение⁵ о сверхпроводимости неорганических композитов при комнатной температуре, цена которого пока неясна). Это именно тот случай, когда, как говорил Нильс Бор, проблемы важнее решений: решения могут устареть, а проблемы остаются и стимулируют поиск новых решений.

После того как было синтезировано огромное количество органических парамагнетиков — стабильных радикалов и высокоспиновых молекул — были предприняты попытки получить *молекулярные ферромагнетики*. Принцип конструирования органических ферромагнетиков был сформулирован задолго до их обнаружения в 1989 г.^{6,7} Известно, что в органических парамагнетиках обменное взаимодействие неспаренных электронов отрицательно; оно выстраивает магнитные моменты электронов антипараллельно. Было высказано предположение, что в ферромагнетиках макроскопический ферромагнетизм достигается через парные антиферромагнитные взаимодействия. Этот принцип сразу нашел экспериментальное подтверждение.⁸

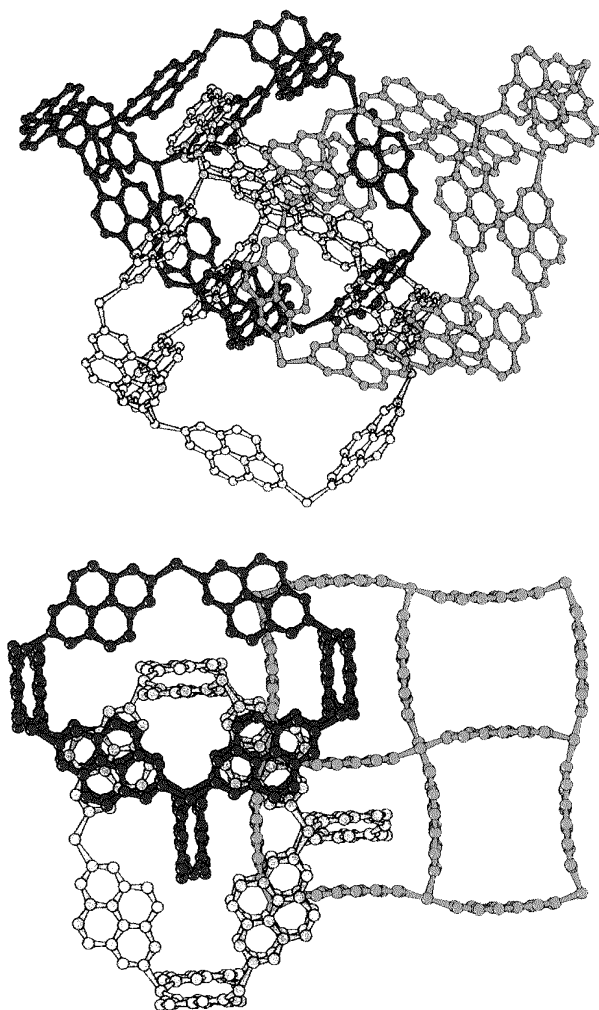
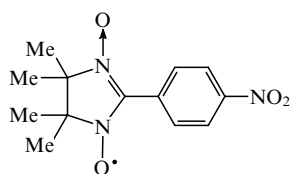


Рис. 1. Две проекции металлоорганического лестничного полимера $[(\text{CuL}_2)\text{PF}_6]_\infty$ ($\text{L} = 2,7$ -дизапирен) с поликатеноидными и адамантоидными структурными элементами.⁴

На рис. 2 представлена кристаллическая структура 2-(4-нитрофенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазолил-*N*-оксид-*N'*-оксильного радикала.



Как видно из рисунка, нитроксильные радикалы в кристалле располагаются так, что области с большой положительной спиновой плотностью (группы NO^+) соседствуют с областями, где спиновая плотность мала и отрицательна (группы NO_2). Парное обменное взаимодействие соседствующих спинов с положительной и отрицательной плотностью выстраивает спины с положительной плотностью в одном направлении, а с отрицательной — в противоположном, что и создает макроскопический ферромагнетизм в кристалле. Это лишь один из многочисленных примеров органических ферромагнетиков.⁹

Не следует, однако, строить иллюзии по поводу этого класса веществ. Они характеризуются очень низкой удельной плотностью спинов, а потому слабой намагниченностью и очень низкими ($\sim 1\text{ K}$) температурами ферромагнитных

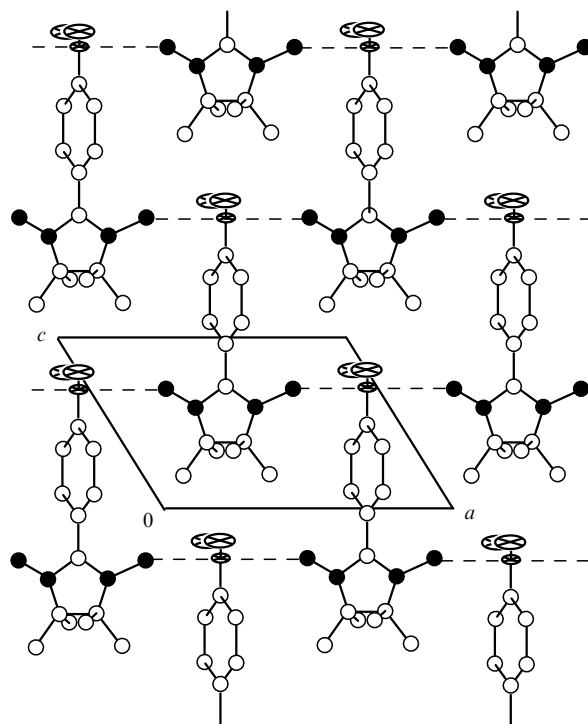


Рис. 2. Двумерное представление кристаллической решетки 2-(4-нитрофенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазолил-*N*-оксид-*N'*-оксильного радикала.

Группы NO^+ — области с большой положительной спиновой плотностью — зачернены, группы NO_2 — области с малой отрицательной спиновой плотностью — обозначены крестами.⁸

фазовых переходов. Более перспективны (и потому более привлекательны) смешанные металлоорганические ферромагнетики. На рис. 3 приведена структура металлоорганического ферромагнетика $\{[\text{FeCr}(\text{ox})_3](\text{NBu}_4)\}_\infty$ (ox — оксалат-анион). В этом соединении фрагменты $\text{Cr}(\text{ox})_3$ объединяются ионами Fe в единую гигантскую ферромагнитную молекулу. В кристалле соединение $\{[\text{FeCr}(\text{ox})_3](\text{NBu}_4)\}_\infty$ имеет слоистую структуру.^{10, 11}

Настоящим сокровищем для химии стали фуллерены. С фуллеренами связывают самые смелые и радужные прогнозы. Фуллерены C_{60} , C_{70} и др. получают в макроколичествах дугвым методом. Однако механизм их образования до сих пор не понятен. Осознание этого обстоятельства стимулирует экспериментальные и расчетные молекулярно-динамические исследования процесса образования фуллеренов из атомов, пар атомов и кластеров в условиях газового разряда, плазмы, электрической дуги и т. д. Главная цель — понять механизмы полиэдрической кластеризации и образования из

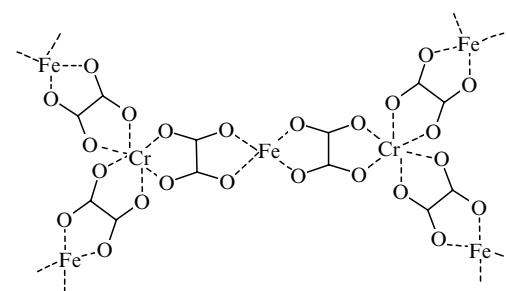


Рис. 3. Структура металлоорганического ферромагнетика $\{[\text{FeCr}(\text{ox})_3](\text{NBu}_4)\}_\infty$ ($T_c = 12\text{ K}$). Тетрабутиламмониевый катион для простоты не показан.¹⁰

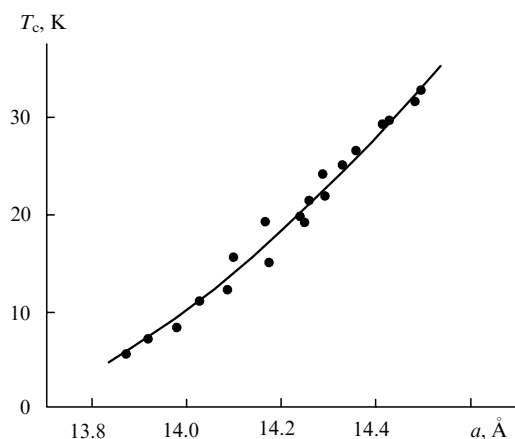


Рис. 4. Зависимость температуры сверхпроводимости T_c от параметра кристаллической решетки a в ряду фуллеридов M_3C_{60} с гранецентрированной кубической структурой.¹³

атомов фуллереновых структур (см., например,¹²). Имеет глубокий смысл и поиск катализаторов этого процесса. Нет сомнений, что это путь богатых находок — и прогнозируемых, и неожиданных.

В настоящее время наряду с традиционной химией активно разрабатывается «целевая» химия этих веществ. В частности, вызывает интерес полимеризация фуллеренов с сохранением сферических каркасных элементов (путем сшивания). Предсказывается, что такие полимеры будут иметь высокую электронную «емкость», что позволит использовать их в источниках тока и аккумуляторах. Известно, что термическая полимеризация наиболее доступного фуллерена C_{60} запрещена по симметрии. Для ее осуществления нужны воздействия, стимулирующие искажения икосаэдрической структуры C_{60} и снимающие запрет по симметрии (давления,[‡] сдвиговые деформации, ударные волны и др.). Эта проблема — одна из наиболее острых.

Среди других направлений «целевой» химии следует отметить модифицирование фуллеренов с целью получения материалов для микроэлектроники (легкость строительства интегральных схем, простота и чистота нанотехнологий и другие достоинства), а также синтез металлоорганических и органических комплексов на базе фуллеренов для использования в качестве сверхпроводников.

Так, обнаружено, что фуллериды M_3C_{60} и $M_2M'C_{60}$ ($M, M' = K, Na, Rb, Cs$) являются сверхпроводниками. Рекордсменом до сих пор остается $RbCs_2C_{60}$ ($T_c = 33$ К). Замечательной особенностью сверхпроводящих фуллеридов является зависимость температуры сверхпроводимости (T_c) от параметра кристаллической решетки (рис. 4).¹³ Эта зависимость оказалась противоположной той, которая наблюдалась для знаменитых в 60–70-х годах органических сверхпроводников, построенных на базе тетрагидрофульвалена и его производных (см. об этом в работе¹). В последних сжатие кристаллической решетки внешним давлением сопровождается повышением T_c ; в фуллеридах такое сжатие, наоборот, снижает T_c . Это необычное обстоятельство стимулировало поиски новых сверхпроводящих фуллеридов путем расширения их кристаллической решетки (через интеркаляцию NaN_3 и NaN , введение NH_3 и др.). В частности, соединения $(NaN)_4C_{60}$, полученные интеркаляцией NaN в C_{60} , имеют две фазы — кубическую и ромбическую. Кубическая β -фаза является проводящей, а ромбическая α -фаза — непроводящей.¹⁴ В рамках этой же идеи (расширение кристаллической

решетки) развивается синтез комплексов с переносом зарядов на базе фуллеренов и тетрагидрофульвалена и его производных (последние служили «кирпичиками» в строительстве органических сверхпроводников).

По-прежнему интригующим остается вопрос о механизме сверхпроводимости. Выходит ли решение этого вопроса за рамки канонической теории электронных пар, согласно которой движение электронных пар управляется фононным спектром решетки (теория Бардина, Купера, Шриффера — БКШ-теория)? Поиск ответа на этот вопрос стимулировал синтез фуллерена $^{13}C_{60}$ (с 99%-ным замещением ^{12}C на ^{13}C) и соответствующих фуллеридов $K_3^{12}C_{60}$ и $K_3^{13}C_{60}$.¹⁵ В качественном согласии с БКШ-теорией температура сверхпроводимости при переходе от $K_3^{12}C_{60}$ к $K_3^{13}C_{60}$ снижалась с 19.2 до 18.8 К. Этот важный результат — свидетельство участия фононов в формировании и движении куперовских пар.

Согласно канонической БКШ-теории температура сверхпроводимости $T_c \propto M^{-\alpha}$, где M — масса частиц, создающих фононный спектр (в данном случае это $^{12}C_{60}$ и $^{13}C_{60}$), а величина α — характеристический параметр, равный 0.5. Учитывая изотопный эффект и исходя из значения $T_c = 18.8$ К, для фуллерида $K_3^{13}C_{60}$ нетрудно получить $\alpha = 0.3$ (а не 0.5, как следует из БКШ-теории). На этом основании можно было бы сделать вывод о необходимости модификации теории БКШ. Однако такой вывод неоднозначен. В частности, нет оснований утверждать, что ответственные за куперовское спаривание фононы генерируются колебаниями C_{60} как целого; возможно, за спаривание ответственна часть фононного спектра, созданная внутренними колебаниями C_{60} (например, полносимметричным «дыханием» сферы). Тогда в соотношении $T_c \propto M^{-\alpha}$ следует подставить массу, меньшую массы C_{60} , в этом случае значение α «подтянется» ближе к 0.5. С этими выводами согласуются данные, полученные для Rb_3C_{60} с неполным замещением атомов ^{12}C на ^{13}C . Найденное для этого фуллерена значение α (0.37) уже ближе к 0.5.

Эндофуллерены — один из самых экзотических и замечательных классов химических соединений, созданных химией. Они образуются в результате внедрения атомов или ионов внутрь фуллереновой сферы и пленения их. Однако уникальность эндофуллеренов состоит не в том, что атомы или ионы внедряются внутрь фуллереновой сферы, а в том, что их пленение фуллеренами является практически необратимым процессом (в отличие, скажем, от циклодекстринов, которые захватывают обратимо).

Уже синтезировано огромное количество эндофуллеренов: $T@C_{60}$ (атомы трития образуются из ионов 6Li при облучении нейтронами в присутствии C_{60}), $(^3He, ^4He)@C_{60}$, $K@C_{59}B$, $La@C_{60}, C_{70}, C_{74}, C_{82}$ и т. д., получены эндофуллерены с двумя и даже тремя плененными атомами, например, $He_2@C_{70}$, $La_2@C_{72}, C_{74}, C_{80}$, $(Gd_2, Y_2)@C_{90}$, $(Sc_2, Er_2)@C_{82}$, $Sc_3@C_{82}$ и т. д.¹⁶ Стоит отметить, что при синтезе $La_2@C_{72}, C_{74}$ в дуге графита с La_2O_3 интенсивно образуются эндофуллерены $La_2@C_{72}$ и $La_2@C_{74}$, при этом не было обнаружено «пустых» кластеров C_{72} и C_{74} . Этот факт может оказаться важным с точки зрения катализа синтеза фуллеренов.

Уже имеются ответы на вопрос, каков же механизм синтеза эндофуллеренов. Первая идея о проницаемости углеродной оболочки для высокоэнергетических атомов оказалась, как и следовало ожидать, наивной. Возможно (хотя до конца неясно), эта идея работает в случае атома водорода; однако уже для He прямое внедрение в C_{60} (без нарушения каркасной структуры) требует энергии ~ 10 эВ, а He^+ может проникать через шестичленное кольцо при ортогональном ударе лишь при энергиях 35–45 эВ. Это намного больше энергии разрыва химических связей $C-C$ в оболочке фуллерена (70–80 ккал·моль⁻¹). Ясно, что разрыв связей $C-C$ и открытие «окна» в оболочке с последующим проникновением атома-гостя и закрытием «окна» путем регенера-

‡ Сообщение о том, что при высоких давлениях и температурах продукт полимеризации фуллерена имеет твердость, превосходящую твердость алмаза, не подтвердилось.

ции связи C—C энергетически гораздо дешевле прямого внедрения.

Этот механизм не противоречит эксперименту. Так, гелий медленно, в течение нескольких недель входит в сферу C_{60} под давлением ~ 3000 атм и температуре $600-650^\circ\text{C}$.¹⁷ Эндотфуллерен $\text{Ne}_2@C_{70}$ получается нагреванием C_{70} при высоком давлении неона, при этом соотношение $C_{70}:\text{Ne}@C_{70}:\text{Ne}_2@C_{70}$ зависит от числа циклов синтеза, достигая предельного значения $1000:1:0.02$ (см.¹⁸). Из этих наблюдений сделан важный вывод, что имеется какой-то промотор или катализатор, который индуцирует внедрение атомов He в C_{70} . Легко предвидеть, что им может оказаться какой-либо радикал, который, присоединяясь к фуллерену, ослабляет окрестные химические связи и облегчает открытие «окна». Бесспорно, что обнаружение катализатора, способного обратимо открывать и закрывать «окно» в фуллереновой сфере, обеспечило бы прорыв в этот новый класс веществ.

Обратимо работающее «окно» как механизм пленения важно, по-видимому, для нейтральных атомов небольшого размера (типа He и Ne). Для крупных атомов (например, лантаноидов) главным механизмом остается, вероятно, захват атомов (или ионов) в процессе синтеза и формирования углеродной сферы. Поиск подходящих катализаторов для облегчения этого процесса также стоит усилий.

Оба механизма могут действовать одновременно; именно так происходит, по-видимому, пленение атома N фуллереном C_{60} (при нагревании C_{60} в плазме азота).¹⁹ В молекуле $\text{N}@C_{60}$ атом азота с тремя неспаренными электронами (по одному на каждой из p -орбиталей) химически инертен (это относится и к атому водорода в $\text{H}@C_{60}$, и к атому фосфора в $\text{P}@C_{60}$). Беспрецедентная химическая инертность внутренней π -электронной оболочки в фуллерене резко контрастирует с высокой реакционной способностью внешней π -оболочки. Так, реакции по внешней оболочке (рис. 5) почти не затрагивают внутреннего атома азота: наблюдается лишь небольшое искажение спектра ЭПР, проявляющееся в появлении слабых спутанных линий, свидетельствующих о небольшом искажении сферической симметрии C_{60} . Последнее обстоятельство делает p -орбитали азота энергетически слегка неэквивалентными (на ~ 0.003 эВ) и стимулирует дипольное спиновое расщепление зеемановских уровней.

Отметим еще одно свойство эндотфуллеренов, имеющее фундаментальное значение — сжатие электронной оболочки внутри фуллереновой сферы. В свободном атоме азота константа сверхтонкого (электрон-ядерного) взаимодействия равна 3.7 Э; в кристалле KN_3 она составляет 5.0 Э, а в $\text{N}@C_{60}$ — 5.7 Э. Этот рост свидетельствует о наличии

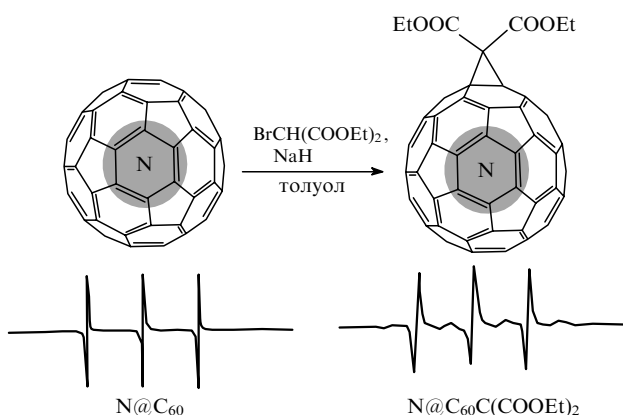


Рис. 5. Схематическое изображение молекулы $\text{N}@C_{60}$ и продукта ее циклопропирования. Внизу показаны соответствующие спектры ЭПР.

сильного давления внутри фуллереновой сферы; оно приводит к сжатию p -орбиталей валентных электронов. На языке квантовой химии это есть возмущение волновой функции с увеличением вклада s -орбитали в суперпозицию атомных орбиталей. Сжатие электронной оболочки внутреннего атома обнаружено и в эндотфуллеренах $(\text{Sc}, \text{La}, \text{Y})@C_{60}$. В них найдена анизотропия g -фактора неспаренного электрона,²⁰ что однозначно свидетельствует о заторможенности вращения атомов внутри сферы.

Нетрудно увидеть связь между сжатием электронной оболочки и поведением ониевых (луковичных) фуллеренов, например таких как $C_{60}@C_{240}@C_{540}\dots$, представляющих собой несколько сферических молекул, вложенных одна в другую, с расстоянием между поверхностями сфер ≥ 0.34 нм. Это новый класс эндотфуллеренов. Внутренние сферы испытывают огромное давление внешних сфер, и это является причиной того, что даже при слабом фото- или радиационном воздействии внутренние сферы превращаются в алмаз.

Крупным событием в современной химии стал синтез *цилиндрических углеродных нанотрубок* (диаметр ~ 100 Å), которые построены по тому же принципу, что и фуллерены. Они допируются металлами (и внутри, и снаружи) и характеризуются высокой растворимостью водорода (благодаря капиллярной конденсации), что позволяет использовать их в химических источниках тока. Модули Юнга у углеродных нанотрубок почти такие же, как у графита (в плоскости). Уже есть первые экспериментальные данные о применении нанотрубок в качестве зондирующей иглы в сканирующей силовой туннельной микроскопии. Разрабатываются методы приготовления ориентированных нанотрубок на тонких металлических пленках с использованием лазерного травления. Полимеризация нанотрубок открывает пути к новым пористым материалам типа органических цеолитов. Получены многослойные нанотрубки, которые представляют собой вложенные друг в друга молекулярные цилиндры.

Создаются технологии манипулирования нанотрубками с помощью атомносиловой туннельной микроскопии.²¹ Нанотрубки можно укладывать, изгибать, резать, выпрямлять, скрещивать, перемещать, организуя молекулярные электронные устройства. Таким образом, появляется возможность перейти от красивых разговоров к впечатляющим делам.

Еще одним крупным достижением последних лет является получение *металлического водорода*. Можно спорить, чье это достижение — химиков или физиков, бесспорно лишь то, что превращение водорода в металлический водород — химический процесс, в результате которого происходит преобразование электронных оболочек молекул водорода. Металлический водород получают ударным сжатием жидкой пленки молекулярного водорода толщиной 0.5 мм, помещенной между монокристаллическими накопальниками из Al_2O_3 при давлении 2 Мбар.²² Его электропроводность ($\sim 2000 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) такая же, как у расплавов цезия или рубидия; в этом смысле металлический водород подобен жидким щелочным металлам. Механизм образования его неясен: либо сразу полный сброс электронов молекулой водорода, либо диссоциация ее на атомы и последующий сброс электронов в зону проводимости. Чтобы ответить на этот вопрос, нужны исследования нестационарного режима реакции.

III. Химия в микро- и макрореакторах

Надо признать, что та часть химии, которая создается умом и руками человека, составляет лишь незначительную часть химии, которая создается Природой. Подавляющее большинство реакций, реализованных руками человека, относится к «неорганизованным» реакциям, в которых частицы (молекулы, ионы, атомы, радикалы) реагируют при случай-

ных встречах (во времени и пространстве). В то же время «природная» химия является высокоорганизованной, т. е. почти все химические превращения осуществляются в системах с молекулярным и надмолекулярным порядком. Целые каскады биохимических реакций организованы в пространстве и во времени. Так, при фоторецепции каждый поглощенный сетчаткой глаза световой квант запускает огромный каскад реакций, приводящих на финише к циклическому гуанозинмонофосфату (квантовый выход 10^4), который создает на мембране электрический потенциал. Этот сигнал далее регистрируется в мозгу как сигнал восприятия света (другие примеры можно найти в обзоре¹). Именно благодаря высокой степени организации селективность и производительность биохимических реакций достигает такого уровня, который пока недостижим в обычной химии.

Осознание этого обстоятельства и поворот химии как науки к молекулярной и надмолекулярной организации реагентов начался со второй половины этого века, и теперь это одна из главных, устремленных в будущее линий внутренней самоорганизации химии.

Простейшим микрореактором, в котором происходит пространственная организация реагентов, является ван-дер-ваальсова молекула. Существует огромный набор микрореакторов разной природы, масштаба и молекулярного порядка: комплексы, кристаллосольваты, газогидраты (например, метана), соединения-включения (здесь «хозяева» — циклодекстрины, семисферанды, каликсарены и т. д. — организуют взаимодействие с молекулами-«гостями»), макромолекулы (спирали или жесткие зигзаг-стержни), полости цеолитов и пористых сред, мицеллы и везикулы. В микрореакторах изменяется молекулярная динамика реагентов, механизмы и скорости химических превращений, рК кислот и оснований, локальные заряды и их распределение, потенциалы и родство к электрону, конформации и реакционная способность. В них реализуются новые, «принудительные» реакции, проявляются другие аномалии.

К двумерным микрореакторам относятся двойной электрический слой, мономолекулярные слои (типа Лэнгмюра–Блоджетт), мембраны (биологические и искусственные), межфазные границы (они используются в межфазном катализе, особенно в таком, где происходит упорядоченный и направленный межфазный обмен веществами и электричеством), адсорбционные слои реагентов на твердых телах («двумерное» зональное реагирование) и др.

Классический двумерный микрореактор — двойной электрический слой — в настоящее время обрел «новую жизнь» в режимах высокого временного разрешения ($\sim 10^{-12}$ – 10^{-9} с), которые привнесла лазерно-индуцированная химия на границе твердое тело–жидкость. Главным действующим лицом в таком микрореакторе является электрон — свободный или сольватированный. Его химическое поведение — предмет особого интереса в связи с генерацией электрических потенциалов и моделированием потенциалов «природной» химии. Представляют интерес также и потенциалы на границе жидкость–жидкость.

Интерес к двумерным монослоям на твердых телах связан не только с их использованием в качестве гетерогенных катализаторов (это уже старая тема), но и с новыми возможностями, которые предоставляет синтетическая химия на поверхности. Например, 1,5-циклооктадиен, присоединяясь к поверхности монокристалла Si(001) за счет разрыва одной из двойных C=C-связей, образует на этой поверхности двумерную молекулярную решетку.²³ Высокоупорядоченный монослой из привитых молекул обладает высокой реакционной способностью и участвует в дальнейшей химической функционализации и строительстве любых химических архитектурных форм.

Большим разнообразием отличаются кластерные микрореакторы. Они бывают атомными, молекулярными, ионными, ионно-молекулярными и металлоорганическими,

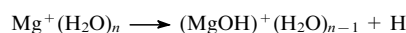
заряженными и нейтральными. Они формируются в газах (например, в расширяющихся сверхзвуковых атомно-молекулярных пучках), в каналах цеолитов (например, кластер In_8), в жидкостях, на твердых поверхностях, в твердых матрицах (типа твердого аргона или ксенона) и т. д. Велико значение кластеров в химическом материаловедении (кластерные материалы с необычной физикой и механикой), в химической аналитике и диагностике (детекторы и сенсоры), а также в других областях прикладной химии.

Главной, фундаментальной проблемой в химии кластеров остаются размерные эффекты. Это интригующий вопрос — как свойства индивидуальных частиц при объединении эволюционируют в свойства фазы, как построены и как строятся мосты между миром отдельной молекулы и макроскопическим миром вещества? Размерные эффекты настолько разнообразны и неожиданны, что общее решение проблемы отсутствует. Методы квантовой химии и молекулярной динамики успешно отвечают лишь на частные вопросы.

Кластеры по-прежнему остаются загадочными объектами (о необычных свойствах кластеров см., например, в работе²⁴). Так, атом Re инертен в реакции с CH_4 , а кластер Re_3 — активен; линейные кластеры Cu_3 и Ni_3 не реагируют с H_2 и CH_4 , а кластеры треугольной структуры реагируют легко и быстро; кластеры Co_n активны в реакции с H_2 при $n = 3, 10$ или 12 , а при всех других значениях n инертны; кластеры Nb_n с $n = 3, 4, 5$ реагируют с H_2 , а все другие кластеры Nb малоактивны; в дегидрогенизации бензола активны лишь кластеры Nb с $n = 5, 6$ и 11 ; кластер Ag_n уже при $n = 6$ обнаруживает признаки металла, в то время как кластер Na_n даже при $n = 14$ не проявляет никаких признаков металлической фазы; кластер $\text{I}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ — полиэдрический, а кластер $\text{V}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ устроен по типу сэндвича-многопалубника.

Катион MoO^+ не реагирует с NH_3 , а кластеры Mo_3O_8^+ и Mo_3O_9^+ дегидрируют NH_3 , образуя комплексы с продуктом дегидрирования — азотом; они же окисляют CO в CO_2 . Кластеры V_3O_7^+ и $\text{V}_3\text{O}_{12}^+$ эффективны в дегидрогенизации бутадиена и деструкции бутена, а кластеры V_3O_6^+ и $\text{V}_3\text{O}_{11}^+$ инертны в этих реакциях, но активны в реакциях присоединения и окислительной циклизации.²⁵

В кластере α -нафтола с $(\text{H}_2\text{O})_n$ (такие соединения называют кристаллогидратами) перенос протона от возбужденного α -нафтола к молекуле воды происходит лишь при $n \geq 20$; в тех же кластерах с $(\text{NH}_3)_n$ этот процесс происходит уже при $n \geq 4$. В кластерах одновалентного магния (и кальция) с $(\text{H}_2\text{O})_n$ и $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ перенос электрона и восстановление водорода по реакциям



происходит при $6 \leq n \leq 15$; ни при каких других значениях n эта реакция не идет, и элиминирование водорода не происходит.²⁶

Скорость фотоиндуцированной изомеризации молекулы *транс*-стильбена, помещенной в кластер (гексан)_n, была измерена в молекулярных пучках методом пикосекундной спектроскопии.²⁷ Константа скорости изомеризации *транс*-стильбена в кластере (гексан)_n уменьшается в ряду $9.7 \cdot 10^9$ ($n = 0$, свободная молекула), $3 \cdot 10^9$ ($n = 1$), $1 \cdot 10^9$ ($n = 2$), $0.8 \cdot 10^9$ ($n = 3$), $0.5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ ($n = 4$). Все эти константы оказались неожиданно меньше наблюдаемой константы диссоциации *транс*-стильбена в чистом жидком гексане при тех же температурах и энергиях ($11.5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$), т. е. погружение молекулы *транс*-стильбена в кластер (гексан)_n снижает реакционную способность стильбена. Кластерная оболочка захватывает молекулу даже прочнее, чем «жидкофазная» оболочка; она аномально увеличивает кинетическое (крамерсовское) трение при движении реагирующей молекулы вдоль координаты реакции.

Особый интерес вызывают размерные эффекты в полупроводниковых нанокристаллах, размер которых меньше боровского радиуса экситона. В этих нанокластерах (они называются quantum dots) квантовое плетение электрона и дырки (генерированных фото- или радиационно-химическим путем) в ограниченном объеме приводит к увеличению зонной щели по мере уменьшения размера кластера, т.е. рекомбинационная люминесценция сдвигается в голубую область (высокие энергии). Яркий пример — нанокристаллы CdSe, «одетые» одним-двумя монослоями ZnS. При дискретном увеличении диаметра внутреннего ядра CdSe от 23 до 55 Å яркая голубая люминесценция переходит в зеленую, желтую, оранжевую и, наконец, в ярко-красную.²⁸

Кластерная химия открывает новую стратегию и в гетерогенном катализе, особенно в комбинации с туннельной сканирующей микроскопией. Игла микроскопа способна «капать» любые атомы, в любом числе на любые грани, ребра, террасы любого кристалла, создавая разнообразные каталитические микрореакторы и позволяя тестировать на них любые реакции. Это новое дыхание фундаментальной науки о катализе, ее будущее.

Распространенность, а следовательно, значимость кластеров существенно больше, чем представлялось до недавнего времени. Так, было экспериментально обнаружено (по рассеянию холодных нейтронов и рентгеновского излучения), что жидкий аммиак кластеризован: он состоит из кластеров $(\text{NH}_3)_7$ — одна молекула в центре, остальные на периферии.²⁹ Хорошо известна кластерная структура жидкой воды: молекулы воды объединяются в гекса-, пента- и тетрамеры с близкими по энергии структурами типа призмы, клетки, «раскрытой книги», адамантана, а также в додекаэдры и другие крупные кластеры. Жидкие растворы этанола в воде также неоднородны; они составлены из кластеров воды и спирта.³⁰ Примечательно, что при содержании спирта в воде ~40% доли кластеров воды и спирта сравниваются; возможно, что именно с этим обстоятельством связаны особые рецепторно-вкусовые качества известного и популярного водно-спиртового напитка. В жидком бензоле также обнаружены признаки кластеризации. Возможно, что это общее явление, и тогда все жидкофазные реакции следует трактовать как реакции в микрореакторах.

Более того, химическая реакция сама может стимулировать молекулярную организацию микрореактора. Так, бесцветная молекула спиропирана с длинным углеводородным «хвостом» фотохимически превращается в цветную, биполярную форму с разделенными зарядами, и именно в этой форме молекулы спиропирана объединяются в мицеллы. Здесь фотохимическая реакция работает как триггер, включающий мицеллообразование.

Мозг — макрореактор колоссальной сложности. В нем осуществляется огромное количество химических реакций, ответственных за синтез запоминающих молекулярных структур, формирующих память и всю систему управления живым организмом. Мозг — реактор ключевого значения во всей химии живого; химия мозга — химия XXI века.

Основная задача мозга — преобразование химической энергии в электрическую, а решать эту задачу призваны нейромедиаторы. Они стимулируют ферментативный синтез в синаптических мембранах, обеспечивают коммуникацию между нейронами, формирование электрических потенциалов и передачу электрических сигналов через перезарядку мембраны. Они управляют паутиной импульсов и потенциалов, руководящих всеми функциями живого организма. Механизмы действия нейротрансмиттеров — химические.

Многие из нейромедиаторов давно известны. Так, хорошо изучен дофамин и его химические функции, однако лишь недавно было открыто, что его недостаточность в организме является причиной возрастного слабоумия. Одной из причин падения уровня дофамина с возрастом

является его разрушение под действием фермента — моноаминоксидазы В. Второй причиной является то, что с возрастом в организме снижается число нейронов — рецепторов дофамина (низкий уровень этих рецепторов характерен и для тех, кто страдает паркинсонизмом). Кроме того, стало известно, что некоторые наркотики захватывают нейроны, выключая их из работы мозга. Ясно, что понимание химических механизмов действия и функций нейромедиаторов открывает пути устранения нарушений в работе мозгового макрореактора.

Известны и другие нейромедиаторы, среди которых следует отметить универсальный, с широким спектром химического и физиологического действия оксид азота, а также семакс — нейропептид, состоящий из семи аминокислот.

Изучение работы такого макрореактора как мозг требует деликатности, что сильно ограничивает проведение прямых экспериментов. Тем не менее такие исследования проводятся в рамках нейрофизиологии в сочетании с медициной и клинической хирургией. В этих исследованиях широко применяется микроэлектродная техника, которая позволяет оценить поведение формируемых электрических потенциалов и их ответ на химиотерапию и физиологические воздействия. Огромные возможности предоставляет также позитронно-эмиссионная томография, где в качестве источника позитронов используют изотоп ^{11}C и меченные им тестируемые химические соединения. В настоящее время пришло осознание того, что для понимания работы мозга следует широко использовать экспериментальное моделирование элементов этого макрореактора. Главная цель моделирования — ответ на вопрос, как мозг решает свою главную задачу: преобразует химическую энергию в электрическую. Кстати, «побочным» результатом такого моделирования может стать создание молекулярных устройств с высоким коэффициентом преобразования химической энергии в электрическую (в рамках химической энергетики).

Земной шар — это гигантский *геохимический макрореактор*. Этот механохимический реактор является источником землетрясений. В нем представлена вся механохимия и ее следствия — разрывы химических связей, индуцированные механическими напряжениями, рождение и движение дислокаций, генерация и размножение трещин, сдвиги и сдвиговые волны, генерация электрических потенциалов и их градиентов, радиоизлучение и магнитные поля, химическая эмиссия. Сейчас сформировалось отчетливое понимание, что ключ к диагностике и прогнозу землетрясений в руках механохимии. Все, что происходит в геохимическом макрореакторе, отдается эхом через градиенты электрического поля в ионосферу и детектируется там как предвестники землетрясений. Механохимия — наука, в которой химия занимает ключевые позиции, — устремлена в XXI век.

IV. Когерентная химия

Когерентная химия — это «новое лицо» химии. Когерентность — свойство химических систем формировать колебательные режимы реакции. Когерентность, т.е. синхронность реакции во времени, проявляется в периодическом изменении скорости реакции и детектируется как осцилляции в выходе продуктов, эмиссии люминесценции, электрохимического тока или потенциала и т.д.

Химическая когерентность существует на двух уровнях — квантовом и макроскопическом. В первом случае когерентность относится к реакционной способности импульсно приготовленного ансамбля реагирующих частиц. Такой ансамбль осциллирует между состояниями с разной реакционной способностью, и эти осцилляции модулируют выход продуктов реакции. Квантовое происхождение имеют колебательная и спиновая когерентность. Во втором случае во времени периодически изменяются концентрации активных реагентов (или интермедиатов). Самый популяр-

ный пример макроскопической когерентности — реакция Белоусова–Жаботинского.

Когерентность вносит в химию такие новые понятия как волновой пакет, фаза, потеря когерентности (дефазирование), интерференция, бифуркации и бифуркационные диаграммы, фазовый портрет, странный аттрактор, фазовая турбулентность. И это не просто новый для химии язык; это новый уровень мышления, новый уровень технологии химического исследования. В когерентной химии случайное, статистическое поведение молекул заменяется организованным, упорядоченным и синхронным: хаос становится порядком.

Короткий лазерный импульс длительностью 10^{-14} – 10^{-13} с (его длительность меньше периода колебаний атомов) «возбуждает» молекулу и «помещает» ее в новый потенциал. В этом новом потенциале ансамбль молекул, приготовленный лазерным импульсом, ведет себя когерентно, т. е. колебания атомов всех членов ансамбля синхронизованы, а сам ансамбль является волновым пакетом.

При движении по потенциальной поверхности волновой пакет может рассыпаться на ряд других пакетов (с другой амплитудой и фазой колебаний); часть их может дефазироваться (потерять когерентность) и исчезнуть, часть может интерферировать и восстановить частично исходный пакет и т. д.

Классической иллюстрацией когерентного поведения волнового пакета является ансамбль молекул NaI (рис. 6).³¹ Возбужденные коротким (~ 50 фс) импульсом молекулы NaI «переносятся» с поверхности основного (ионного) состояния на поверхность возбужденного (ковалентного) состояния; так создается волновой пакет, локализованный на потенциальной поверхности. Этот волновой пакет скользит в адиабатическом потенциале (рис. 6, а, верхняя кривая), осциллируя между ковалентным и ионным состояниями и проходя периодически точку пересечения (при межатомном расстоянии 6.93 Å) ионного и ковалентного термов. Из-за неадиабатической связи этих двух термов имеется конечная вероятность просачивания пакета с верхней кривой на нижнюю. При этом часть «просочившегося» пакета распадается, рождая атомы Na (они экспериментально детектируются), а другая часть становится новым волновым пакетом, который движется когерентно в нижней долине.

Точка квазипересечения ионного и ковалентного термов (точка контакта двух потенциальных кривых — верхней и нижней) есть точка бифуркации, где волновой пакет распадается на два пакета, один из которых частично необратимо распадается. В принципе ясно, что пакет с нижней потенциальной кривой через ту же точку бифуркации может вернуться на верхнюю потенциальную кривую, восстановив исходный пакет (интерференция), хотя в данном конкретном

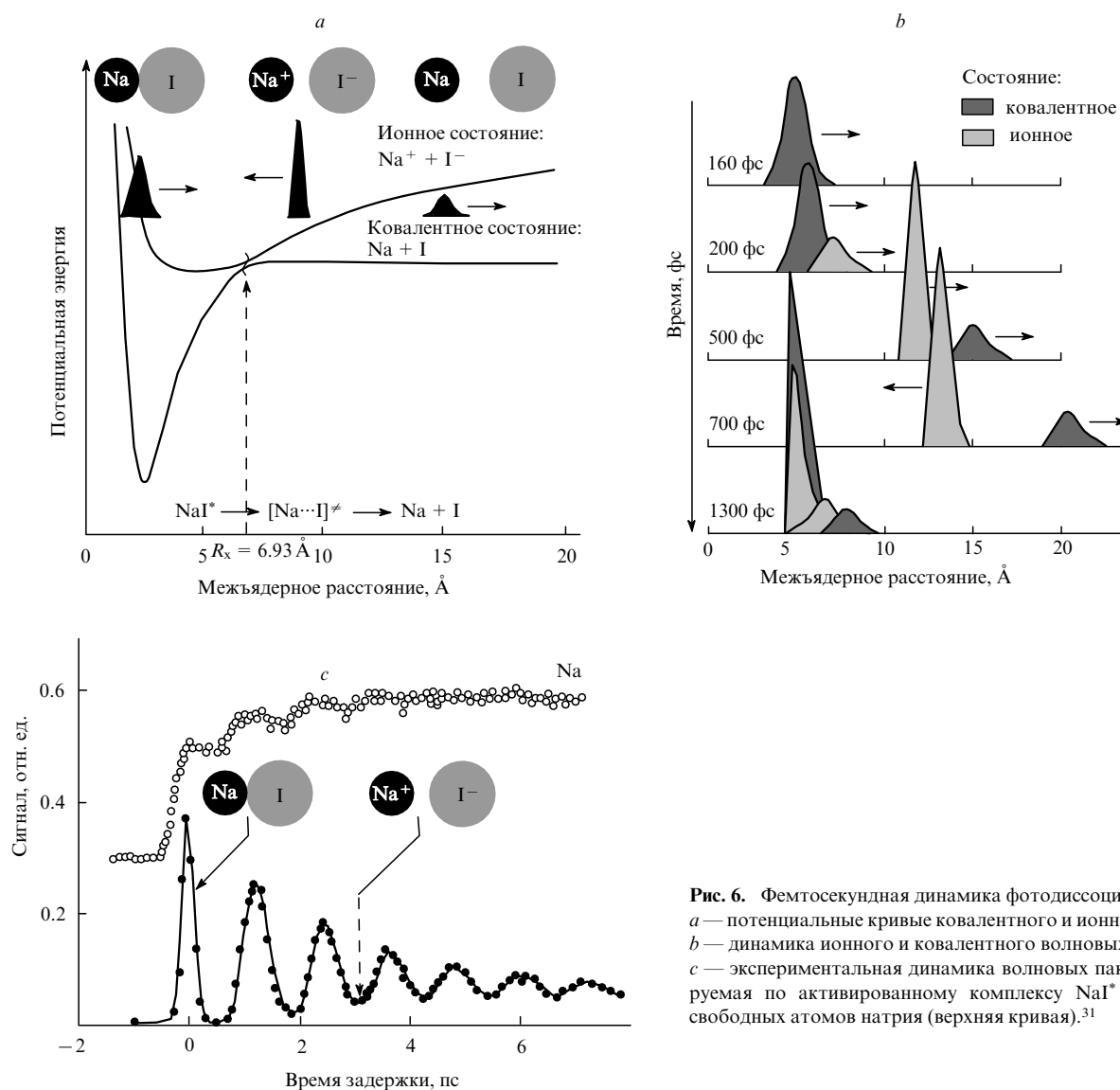


Рис. 6. Фемтосекундная динамика фотодиссоциации NaI. а — потенциальные кривые ковалентного и ионного состояний; б — динамика ионного и ковалентного волновых пакетов; в — экспериментальная динамика волновых пакетов, детектируемая по активированному комплексу NaI^* и по выходу свободных атомов натрия (верхняя кривая).³¹

случае эта вероятность мала. Для других систем, с другой конфигурацией поверхностей потенциальной энергии эта вероятность может быть значительной, и интерференция пакетов обнаруживается достаточно ярко.

Эти качественные соображения можно превратить в количественную картину, рассчитав вероятности распада пакета в точке бифуркации (по Ландау – Зинеру). На рис. 6, б показана схема движения пакетов в координатном и временном пространстве. Легко видеть, что когерентное движение пакета в верхней долине рождает в точке бифуркации поток атомов Na (продукта реакции), плотность которого осциллирует во времени с частотой колебаний пакета в верхней долине, а амплитуда плотности затухает из-за распада пакета, дефазирования и сброса в глубокую нижнюю долину (рис. 6, в).

Созданная на старте когерентность сохраняется в реакциях и переносится в продукты. Это — свидетельство коллективного, синхронного, согласованного по фазе химического превращения молекулярного ансамбля.

Такая когерентность обнаруживается не только в простых реакциях, например при диссоциации молекул NaI, I₂, HgI₂ и др., но и в сложных системах. Так, в широкой спектральной области (400–1100 нм) фотопревращение родопсина и его аналогов осуществляется одновременно по когерентному и некогерентному § каналам.³² Ключевым процессом в фотопревращении родопсина — молекулярной системы, состоящей из апобелка (опсина) и присоединенного к нему 11-цис-ретиналя, — является *цис-транс*-изомеризация ретиналя вокруг C(11) = C(12)-связи. Прямое когерентное образование первого интермедиата (батородопсина из родопсина и hR_K из галородопсина hR) происходит за время ~200 фс, при этом в продукте реакции сохраняется когерентность. Достойно внимания то обстоятельство, что даже в такой сложной молекулярной системе как родопсин степень когерентности остается замечательно высокой — ~20%. При замещении атомов водорода у атомов C(11) и C(12) дейтерием при малых временах (до 110 фс) изотопный эффект не наблюдается; он проявляется лишь в интервале 110–170 фс, когда качания вокруг C(11) = C(12)-связи становятся крупноамплитудными и сопровождаются полным поворотом. Это означает, что когерентность полного процесса (он длится ~200 фс) является устойчивым свойством и сохраняется при всех амплитудах вдоль координаты реакции изомеризации.³³

Колебательная когерентность обнаруживается и в химических превращениях такой крупной объемной молекулярной системы как фотосинтетический бактериальный центр.³⁴ Более того, когерентность найдена в антеннах фотосинтезирующих центров, причем степень и «длина» (т. е. расстояние «когерентного» сбора энергии) когерентности зависят от молекулярного порядка в пространственной организации светособирающих комплексов в окрестности фотосинтезирующего центра — «собираателя» энергии.

В когерентной химии замечательно не столько сама когерентность, сколько новые и нетрадиционные способы управления химической реакционной способностью. Забросив волновой пакет на одну из потенциальных поверхностей первым импульсом, можно вторым импульсом вмешаться в его эволюцию: забросить его дальше на новую поверхность или вернуть назад на исходную поверхность (рамановский процесс). Это можно сделать до или после прохождения волновым пакетом точки бифуркации, что достигается изменением интервала между первым, накачивающим импульсом и вторым (пробным), управляющим импульсом. Другими словами, можно управлять динамикой волновых пакетов, их химической судьбой, изменять соотношение химических

каналов их превращений, выходы продуктов реакций. Появляется новый фактор управления химической реакцией — фаза когерентного ансамбля. Воздействуя на волновой пакет в разных фазах его эволюции, можно изменять его химию.

Например, в электронно-когерентном ансамбле молекул HD⁺, приготовленном коротким ионизирующим лазерным импульсом (накачивающий импульс) из HD, электрон осциллирует между H и D. С помощью второго (управляющего) импульса можно осуществить когерентный контроль за реакцией диссоциации HD⁺ — индуцировать распад молекул HD⁺ либо на H + D⁺, либо на H⁺ + D, в зависимости от того, в какой момент включить второй импульс. Распад по первому пути осуществляется при включении импульса в момент, когда электрон «сидит» на атоме водорода, по второму пути — когда он «сидит» на атоме дейтерия. Это высший уровень когерентности в химии и его перспективы обсуждаются уже сегодня.³⁵

Еще более красивый и элегантный способ управления химической судьбой волнового пакета заложен в фазовых соотношениях пакета и управляющего импульса. Достижения современной оптики позволяют контролировать частотно-зависимую фазу лазерных импульсов. Как известно, запаздывание $\tau(\omega)$ групповой скорости данной частотной компоненты оптического спектра связано с фазой этой компоненты Φ соотношением $\tau(\omega) = \partial\Phi(\omega)/\partial\omega$. Для импульса с данным спектром все частотные компоненты должны быть в фазе и прибывать к месту назначения одновременно, т. е. $\tau(\omega)$ не зависит от частоты. В этом случае $\Phi(\omega)$ не имеет квадратичных (или еще более высоких порядков) частотно-зависимых членов. Однако можно изменять $\Phi(\omega)$ контролируемым образом (с помощью оптических решеток и призм) и вводить квадратичные частотно-зависимые члены (они называются чирпом). В таких чирпированных импульсах фазовые скорости зависят от частоты. Так, при отрицательных чирпах красный свет в импульсе запаздывает и приходит к месту назначения (например, к волновому пакету) позже, чем голубой, высокоэнергетический. При положительном чирпе красный свет опережает голубой. Ясно, что меняя чирп оптического импульса, можно играть на фазовых соотношениях волнового пакета и управляющего импульса, «заставая» пакет в разных позициях на потенциальной поверхности красным, голубым или любым другим подходящим светом.

Конечно, представленная картина является упрощенной, она иллюстрирует в простой и ясной форме основные идеи квантовой колебательной когерентности и ее химические эффекты. Главная идея заключается в том, что когерентная химия приводит с собой новый фактор, управляющий химической реакцией — фазу. Изменяя фазу (путем задержки управляющего импульса по отношению к генерирующему или путем изменения чирпа), можно манипулировать химическим поведением ансамблей реагирующих частиц без изменения энергии или момента количества движения.

Следующий уровень когерентности — квантовая периодичность в системе, состоящей из двух частиц, каждая из которых является носителем электронного спина (например, пара радикалов). Такая спиновая пара может находиться в двух состояниях: синглетном (реакционноспособном) и триплетном (химически инертном). Ансамбль таких пар, приготовленный импульсным воздействием (фотолизом или радиолизом) в заданном спиновом состоянии (например, в триплетном), осциллирует синхронно между двумя состояниями. Движущей силой осцилляции является разность зеемановских энергий двух спинов-партнеров или сверхтонкое электрон-ядерное взаимодействие (если в радикалах есть магнитные ядра). Величина этих взаимодействий — порядка нескольких мегагерц (именно с такой частотой происходит периодическая осцилляция ансамбля между синглетом и триплетом). Ясно, что выход продуктов химической реакции

§ Фотопревращение по некогерентному каналу означает статистическую термализацию возбужденного состояния и последующее медленное (2–4 пс) статистическое образование продукта.

(а они образуются только тогда, когда частицы находятся в синглетном состоянии) модулирован во времени этой частотой (рис. 7). Периодичность генерации продукта является следствием когерентности поведения спиновых пар; это и есть электронно-спиновые квантовые биения в химических реакциях (в отличие от колебательных квантовых биений, рассмотренных в предыдущем разделе).

Электронно-спиновая когерентность обнаружена в фотохимических и радиационно-химических реакциях радикальных пар,³⁶ а также в фотосинтетических реакционных центрах в первичном фотохимическом акте разделения зарядов (и электронных спинов). Происхождение когерентности в этих системах — синхронная осцилляция спиновых пар между синглетом и триплетом. Более того, в этих системах наряду с электронно-спиновой когерентностью обнаружена также и ядерно-спиновая когерентность (прецессия системы поляризованных ядер происходит упорядоченно с единой фазой).³⁷

Достоинство спиновой когерентности в том, что она обеспечивает новые методы исследования и распознавания тонких и точных деталей структуры и динамики химически генерированных спиновых систем. Более того, даже если химическая реакция, производящая спиновые системы, происходит статистически (некогерентно), в таких системах осуществляется спиновая когерентность, открывающая пути в новую область — химическую радиофизику (см. раздел VI).

Первые наблюдения осциллирующих режимов химических реакций стали уже достоянием истории. Тогда осцилляции воспринимались скорее как экзотика, а не как химическая закономерность. Сегодня реакция Белоусова–Жаботинского, осцилляции pH и электрохимического потенциала в гетерогенных системах типа вода–масло, кольца Лезинганга, волновое горение — стали уже классикой. Однако осознание того, что макроскопическая когерентность является фундаментальным свойством, пришло лишь недавно. Своим возрождением наука о химических осцилляторах обязана двум важным обстоятельствам.

Во-первых, стало ясно, что в когерентных режимах можно ожидать увеличения выходов реакции, селективности

процессов, самоочистки поверхностей от каталитических ядов и т. д. И эти ожидания подтвердились, особенно в химических осцилляторах с вынужденными, принудительными осцилляциями.³⁸

Во-вторых, интерес к химическим осцилляторам проявился вновь благодаря биохимическим осциллирующим процессам, наблюдающимся в нервных клетках, мышцах и митохондриях. Это привело к активному освоению систем осцилляторов, т. е. к объединению нескольких химических осцилляторов в единую, общую систему. Считается, что такая система явится прообразом (пусть пока и примитивным) будущих моделей нейронных сетей.³⁹ Однако уже сейчас исследуются пороги возбуждения осцилляторов в такой объединенной системе, влияние числа осцилляторов, способа их связывания (линейная или циркулирующая система) и параметров связи (массообмен, управление электрохимическими потенциалами и токами) на возбуждение коллективных осцилляций и т. д.

Обнаружены новые химические осцилляторы. Так, в системе $\text{ClO}_2\text{--I}_2\text{--CH}_3\text{C(O)CH}_3$ потенциал платинового электрода является периодической функцией времени. При окислении формальдегида и метанола в гальваностатических условиях наблюдается кратное удвоение частоты осцилляций, и в точках бифуркаций происходит срыв в хаос.⁴⁰ Такое поведение похоже на поведение некоторых ферментативных реакций и биологических систем.⁴¹ Окисление бромат-иона в щелочных растворах — также осциллирующий процесс (рис. 8). Осцилляции обусловлены концентрационными эффектами на электродной поверхности и потому они являются функцией геометрического фактора поверхности (шероховатость, островковость и т. д.).⁴² Другой броматный осциллятор, катализируемый трис(бипиридил)рутением, является еще и фотоуправляемым и обнаруживает под светом и в темноте разные бифуркационные диаграммы. Причудливое бифуркационное поведение режимов порядка и хаоса, удвоение частоты наблюдаются также при окислении дигидро(никотинамид)адениндинуклеотида (НАДН), катализируемом пероксидазой.⁴³

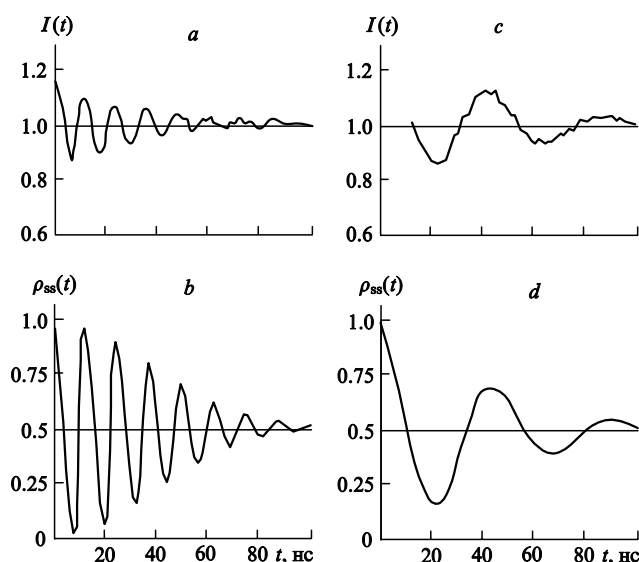


Рис. 7. Квантовые биения в рекомбинации ион-радикальной пары (дифенилсульфид)⁺/(*n*-терфенил- d_{14})⁻ в *цис*-декалине при $H = 1200$ (a, b) и 3000 Гс (c, d). Продукт рекомбинации *n*-терфенил- d_{14} детектируется по флуоресценции. a, c — экспериментальные данные, b, d — теоретические расчеты. $I(t)$ — интенсивность флуоресценции, $\rho_{ss}(t)$ — примесь синглетного состояния в ион-радикальной паре.

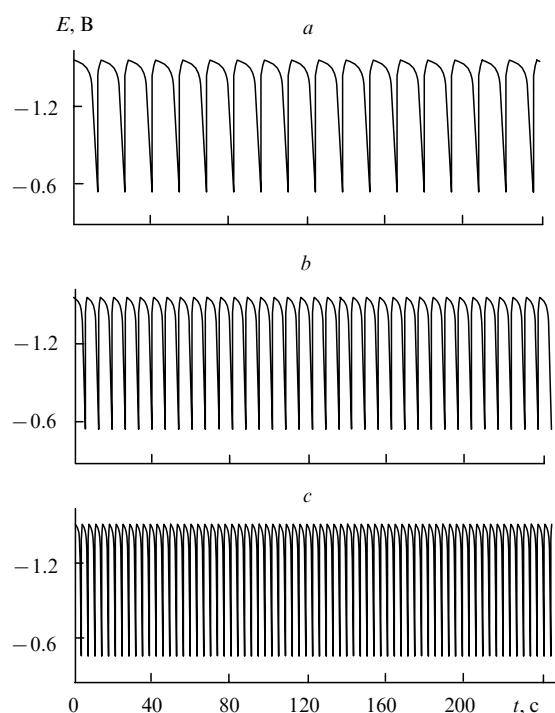


Рис. 8. Периодические осцилляции потенциала при восстановлении бромат-иона в растворе NaOH на серебряном электроде при токе 1.5 (a), 2.5 (b) и 3.0 мА (c).⁴²

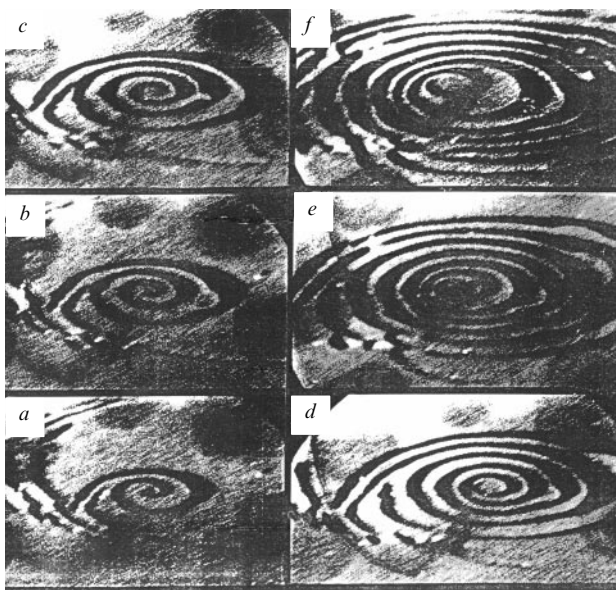


Рис. 9. Спиральная волна на поверхности Pt(110), развивающаяся при окислении СО кислородом (434 К). Светлые области — места, занятые СО, темные — кислородом. Последовательные фотографии зафиксированы при временах 0 (а), 10 (b), 21 (c), 39 (d), 56 (e) и 74 с (f) на площади $0.2 \times 0.2 \text{ мм}^2$ (см.⁴⁴).

В гетерогенно-каталитических осцилляторах источниками осцилляций могут быть нелинейная связь скоростей химических реакций и теплообмена, концентрационные градиенты и периодические модуляции состава «двумерного» реагента, «дыхание» поверхности при углублении и подъеме атомов (подобие волн в двумерной решетке) и др. Химически осциллирующими процессами являются восстановление NO водородом (при понижении давления H_2 происходит кратное удвоение периода с «выпадением» в хаос), окисление СО кислородом на платине с образованием пространственно-временных спиральных волн (рис. 9)⁴⁴ и ряд других процессов.

Ярким и уникальным примером организованной и самоорганизующейся во времени и пространстве системы является мозг. В нем химическая активность ферментов и, как следствие, электрические потенциалы в системе синаптических мембран и нейронов великолепно синхронизованы (когерентны). Ясно также, что масштабы когерентности (т.е. размеры синхронизованных участков мозга) различны на разных уровнях функционирования мозга. Другими словами, имеются биохимические осцилляторы разного масштаба, связанные между собой и объединенные в единую управляющую систему — мозг.

В этой системе нормальным состоянием является порядок; хаос — это страшные патологии (типа болезни Альцгеймера). Идеальный порядок — это свойство талантливого и гениального ума (не доказательная, но очень похожая на правду мысль).

V. Спиновая химия и химическая радиофизика

Еще одна новая область современной химии — спиновая химия, исследующая поведение угловых моментов (спинов) электронов и ядер в химических реакциях. Спиновая химия основана на фундаментальном законе: спин электронов и ядер в адиабатических химических реакциях строго сохраняется. Разрешены только те реакции, которые не требуют изменения спина. Другими словами, все химические реакции являются спин-селективными — они разрешены только для таких спиновых состояний реагентов, у которых полный спин

одинаков со спином продуктов, и полностью запрещены, если спин реагентов не равен спину продуктов.

Простейший пример — радикальная пара, состоящая из метильного и гидроксильного радикалов. Рекомбинация их в метанол происходит только в синглетном состоянии, так как электронный спин пары ($S = 0$) тождествен в этом состоянии спину CH_3OH . Однако диспропорционирование этих же радикалов из синглетного состояния с образованием H_2O и триплетного метилена (полный спин продуктов $S = 1$) запрещено по спину. Напротив, рекомбинация триплетной радикальной пары ($S = 1$) запрещена по спину, но диспропорционирование разрешено, хотя оно и требует значительной энергии активации $\sim 6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Надо четко сознавать, что химией управляют два фундаментальных фактора — энергия и спин (в когерентной химии, как было показано в предыдущем разделе, появляется еще и третий управляющий фактор — фаза).

В отличие от запрета по энергии (он появляется, когда энергия реагентов меньше энергетического барьера реакции), который реакция умеет преодолевать через туннелирование под барьером, запрет по спину непреодолим.

Изменить спин могут нехимические магнитные взаимодействия; только они способны преобразовать спин-запрещенные (неракционноспособные) состояния реагентов (например, радикальных пар) в состояния спин-разрешенные (реакционноспособные). Будучи ничтожно малыми по энергии, магнитные взаимодействия переключают каналы реакции: открывают закрытые каналы и, напротив, закрывают открытые (разрешенные) — в зависимости от стартового состояния реагентов. Фактически они пишут новый, магнитный сценарий химической реакции.

Спиновая селективность и, следовательно, магнитная чувствительность химических реакций — источник трех поколений магнитных эффектов, открытых в последние два десятилетия.⁴⁵ Рис. 10 иллюстрирует их происхождение на частном, но широко распространенном в химии примере радикальной пары, которая может существовать в двух спиновых состояниях — синглетном и триплетном. В том случае, когда триплет-синглетные переходы индуцированы статическими магнитными полями (внешними или внутренними полями магнитных ядер), возникают магнитные

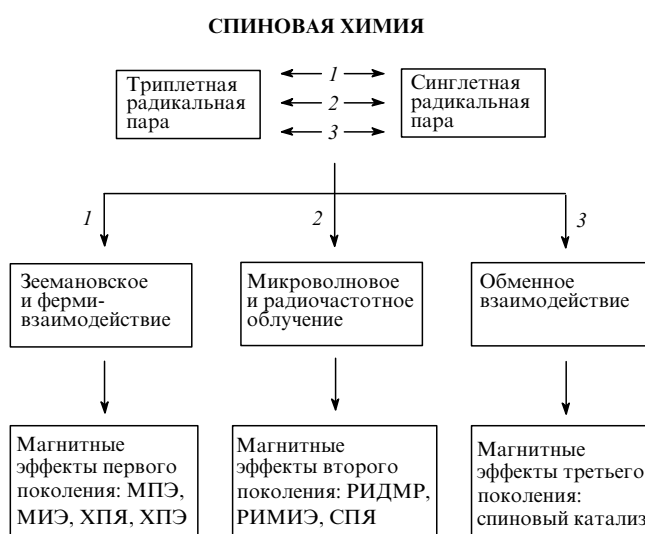


Рис. 10. Спиновая эволюция радикальных пар. Принятые обозначения: МПЭ — магнитно-полевой эффект, МИЭ — магнитный изотопный эффект, ХПЯ и ХПЭ — химическая поляризация ядер и электронов, РИДМР — магнитный резонанс, детектируемый по выходу продуктов, РИМИЭ — радиоиндуцированный магнитный изотопный эффект, СПЯ — стимулированная поляризация ядер.

эффекты первого поколения. Магнитные эффекты второго поколения возникают, когда спиновая конверсия пар осуществляется под воздействием микроволновых полей. И, наконец, если конверсия пар происходит под влиянием третьей парамагнитной частицы, имеет место замечательное явление — спиновый катализ — третье поколение магнитно-спиновых эффектов. В этом случае третья частица (радикал, парамагнитный ион) является спиновым катализатором.

Магнитные эффекты первого поколения. Внешнее магнитное поле влияет на спиновую конверсию пар и, следовательно, на химическую реакционную способность двумя путями. Во-первых, поле отключает два из трех каналов спиновой конверсии, а именно $S-T_+$ и $S-T_-$, оставляя лишь $S-T_0$ -канал (T_+ , T_0 и T_- — триплетные состояния, отличающиеся проекциями полного спина). Во-вторых, оно ускоряет конверсию $S-T_0$, если оба партнера пары отличаются зеемановскими энергиями. В зависимости от стартового спинового состояния реагентов и от их магнитных параметров (энергия сверхтонкого взаимодействия, g -факторы, дипольное взаимодействие) химические реакции могут ускоряться или замедляться внешним магнитным полем.

Магнитно-полевой эффект (МПЭ) обнаружен в огромном числе химических и биохимических реакций, и круг их постоянно растет. Создана надежная теория, способная прогнозировать масштабы и поведение магнитных эффектов. Часто эффекты магнитного поля достигают значительных величин. Так, при фотоиндуцированной водно-эмульсионной полимеризации стирола и молекулярная масса полимера, и скорость полимеризации возрастают в 6–8 раз уже в слабых полях, ~ 100 Гс (рис. 11).⁴⁶ Еще больший эффект (увеличение в 20–25 раз) достигается в светорассеянии коллоидных систем, подвергнутых фотохимическому сшиванию.⁴⁷ Такой огромный эффект можно использовать для визуализации магнитных полей и их градиентов.

Будучи селективными по электронному спину, химические реакции между спиновыми носителями (радикалами, парамагнитными ионами и молекулами, карбенами и т. д.) селективны также и по ядерному спину. Если обе спиновые подсистемы — электронная и ядерная — связаны фермиевским сверхтонким взаимодействием (СТВ), тогда ядерная подсистема влияет на поведение электронной подсистемы через СТВ и, следовательно, модифицирует химическую реакционную способность спиновых носителей. Ядерно-спиновая селективность обеспечивает различие в скоростях спин-селективных реакций радикалов (или других спиновых носителей) с магнитными и немагнитными ядрами. Это новое явление — магнитный изотопный эффект (МИЭ), принципиально отличающийся от классического изотопного эффекта (КИЭ), который является следствием ядерно-массовой селективности реакций. Оба эффекта сортируют изотопные ядра: КИЭ отбирает ядра по их массам, МИЭ

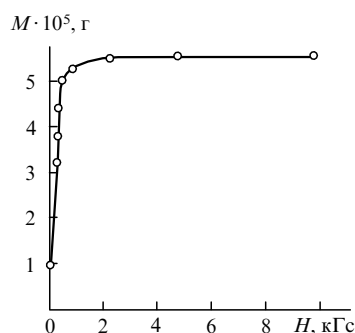


Рис. 11. Магнитно-полевая зависимость молекулярной массы полимера, полученной эмульсионной полимеризацией стирола (фотоинициатор — дибензилкетон; эмульгатор — додецилсульфат натрия; время полимеризации постоянно).⁴⁶

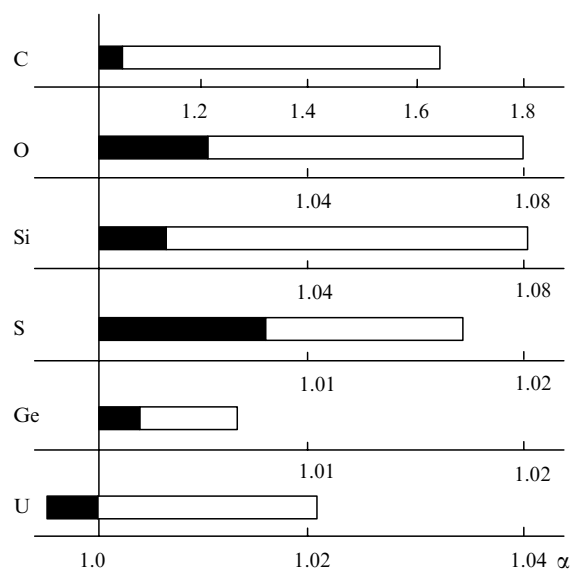


Рис. 12. Сравнение масштабов магнитного (белые поля) и классического изотопного эффекта (черные поля) на примере разделения изотопных пар $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$, $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{73}\text{Ge}/^{72}\text{Ge}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. По оси абсцисс отложен коэффициент α одностадийного изотопного разделения — универсальная мера изотопного эффекта.

производит селекцию ядер по их спину и магнитному моменту.

Открытие магнитного изотопного эффекта — одно из крупнейших событий последней четверти века. По значимости оно равно открытию классического изотопного эффекта, а по масштабу — значительно его превосходит (рис. 12). В отличие от КИЭ, величина МИЭ зависит от магнитного поля, температуры, молекулярной и химической динамики, а также спинового состояния реагентов. Магнитный изотопный эффект приводит к фракционированию магнитных и немагнитных изотопов в химических, биохимических, геохимических и космических процессах.⁴⁸

Третий эффект, относящийся к магнитным эффектам первого поколения — химическая поляризация ядер (ХПЯ). В отличие от МИЭ, здесь происходит сортировка ядер не только по их магнитным моментам, но и по их ориентациям. Химическая реакция отправляет ядра с разной ориентацией в различные продукты, создавая неравновесные населенности ядерных зеемановских уровней в этих продуктах. Избыточная населенность нижнего зеемановского уровня соответствует положительной поляризации ядер, перенаселенность верхнего уровня — отрицательной поляризации. Последний случай особенно замечателен. Когда перенаселенность верхнего уровня превышает некоторый допустимый предел, то населенности инвертируют — на этом явлении построена химическая радиофизика.

В ансамбле молекул-продуктов с инверсной населенностью в зеемановском резервуаре запасается энергия; она может растратиться в тепло (через спин-решеточную магнитную релаксацию), но может превратиться в стимулированное излучение на зеемановской ядерной частоте. В этом случае реакция становится радиочастотным эмиттером, квантовым генератором с химической накачкой (подобно химическим лазерам). Это новое явление — радиоизлучение химической реакции — сначала было предсказано теоретически, а затем обнаружено экспериментально.⁴⁹ Оно возникает, когда энергия зеемановского резервуара превосходит порог генерации; тогда движение ядерных спинов спонтанно становится когерентным, и такая когерентная система ядер становится квантовым генератором.

Четвертый эффект — химическая поляризация электронов (ХПЭ). Он возникает из электронно-спиновой селекции реакции и приводит к неравновесной населенности электронных зеемановских уровней в радикалах и парамагнитных молекулах (в этом смысле ХПЭ подобна ХПЯ).

Два последних эффекта широко используются в химии и биохимии как новые методы исследования (диагностика механизмов реакций, детектирование радикалов, методы химической кинетики и химической физики).

Магнитные эффекты второго поколения. Микроволновое излучение реакций — это лишь одна сторона химической радиофизики. Химическая реакция может быть не только генератором, но и приемником микроволн. Прием на химическом уровне следует из принципов спиновой химии: резонансное микроволновое излучение стимулирует триплет-синглетную конверсию радикальных пар (или пар других спиновых носителей) и изменяет выход химических продуктов, детектируемый хроматографически, по люминесценции, электропроводности и т. д. Таким образом, второе поколение магнитно-спиновых эффектов делает реакцию химическим приемником микроволнового излучения.⁵⁰ Более того, такой прием можно осуществлять селективно. Если микроволновая накачка затрагивает все радикальные пары, то тотальный результат сводится к изменению выхода продуктов на резонансных частотах. Этот эффект назван магнитным резонансом, детектируемым по выходу продуктов реакции — РИДМР (от английского reaction yield detected magnetic resonance, RYDMR). Если накачка селективна и затрагивает только радикальные пары с магнитными ядрами, возникает замечательное явление — радиоиндуцированный магнитный изотопный эффект (РИМИЭ). И, наконец, если микроволновая накачка селективна еще и по ориентации ядерных спинов (т.е. затрагивает ансамбли радикальных пар с избранной ориентацией ядерных спинов), то появляется стимулированная поляризация ядер (СПЯ).

Магнитные эффекты третьего поколения. Спиновый катализ — первый пример чисто физического катализа.⁵¹ Он примечателен тем, что спиновая конверсия реагентов индуцируется парамагнитной частицей — спиновым катализатором. Конверсия происходит в результате обменного взаимодействия катализатора с реагентами. Спиновый катализ ускоряет рекомбинацию радикалов, *цис-транс*-изомеризацию соединений с двойной связью (на семь–восемь порядков), рекомбинацию спин-поляризованных атомов и т. д. Возможно, что спиновый катализ действует и в биохимических процессах.

В основе спиновой химии и химической радиофизики лежит манипулирование электронными и ядерными спинами. Когда такие манипуляции производит сама химическая реакция, появляются красивые магнитно-спиновые эффекты первого поколения, и в их числе — генерация микроволн, когда реакция становится молекулярной радиостанцией. Когда манипуляции со спинами осуществляются под воздействием микроволн, рождаются еще более красивые магнитные эффекты второго поколения. Они служат индикатором приема микроволн.

И спиновая химия, и химическая радиофизика тесно связаны, но у них есть и самостоятельные задачи. Первая разрабатывает новые принципы управления химическими реакциями (в том числе и с помощью микроволн), вторая имеет крупный прикладной биомедицинский аспект.

VI. Химия в экстремальных и экзотических условиях

Современная химия, раздвигая свои горизонты, активно вторгается в области, которые для «классической» химии не представляли интереса или были недостижимы. Все стремительнее происходит переход от «освоенных» режимов и условий проведения реакций к экстремальным, некласси-

ческим и даже экзотическим условиям: сильные электрические и магнитные поля, сверхвысокие давления и сдвиговые деформации, мощные световые поля, сравнимые по напряженности с электрическими полями внутри молекул, суперкритические условия, мощные гравитационные, звуковые и микроволновые поля и т. д.⁵²

В *ультракоротких лазерных импульсах* (с длительностью 10 фс и менее) сконцентрированы огромной мощности оптические излучения и мощные электрические поля, что сразу же стимулировало поиск новых возможных эффектов. Действительно, взаимодействие оптических и электрических полей с электронными оболочками молекул порождает многочисленные необычные эффекты.

Пикосекундные импульсы с мощностью до $10^9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ производят «орбитальные» возбуждения в молекулах; при таких мощностях доминирует фрагментация молекул. Однако при больших мощностях (порядка $10^{14} - 10^{15} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$) происходит многоэлектронная ионизация молекул с последующим кулоновским взрывом атомно-ядерного каркаса. Так ведут себя, например, кластеры: молекулярные кластеры NH_3 в интенсивном поле лазерного импульса (120 фс , $10^{15} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$) подвергаются мощной ионизации, сопровождаемой кулоновским взрывом кластера с образованием заряженных ионов азота (N^{2+} , N^{3+} , N^{4+}).⁵³ Фуллерен C_{60} в интенсивном лазерном пучке (100 фс , $1 \cdot 10^{16} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$) также ионизируется до C_{60}^{4+} , который через кулоновский взрыв распадается на осколочные ионы.⁵⁴

Силы Лоренца, сопровождающие прохождение лазерного импульса в веществе, индуцируют ряд других эффектов. Так, они обеспечивают образование микрочастиц в полимерных растворах. В сфокусированном пучке фотонное давление сил Лоренца захватывает полимерные цепи и конденсирует их в микрочастицы диаметром $\sim 10 \text{ нм}$ и более.⁵⁵ Кроме того, лазерные пучки производят абляцию атомов и атомно-молекулярных кластеров с поверхности твердых тел, осуществляя молекулярное гравирование. За каждым из этих эффектов стоят не только новые методы химического исследования, но и пути к новым высоким химическим технологиям.

Мощные лазерные импульсы — великодушное средство генерации мощных коротких ударных волн (в частности, в физике они используются для лазерного сжатия дейтерия с целью получения управляемого термоядерного синтеза). Лазерные ударные волны в химии — средство исследования поведения вещества в экстремальных условиях (высокие температуры, давления, сдвиговые деформации). Так, лазерно-индуцированные ударные волны обеспечивают давление в фронте до 5 ГПа, при этом длительность переднего фронта может достигать несколько сотен пикосекунд для обратимого сжатия и $\sim 20 - 25 \text{ пс}$ для необратимого сжатия. Спад температуры за фронтом ударной волны происходит с огромными скоростями (порядка $10^{11} \text{ град} \cdot \text{с}^{-1}$).

Лазерно-стимулированные ударные волны открывают огромные возможности в «экстремальной» химии; они действительно вносят новую «волну» в ударные волны.⁵⁶ Ранее уже говорилось о «луковичных» фуллеренах и о превращении внутренних фуллереновых сфер в алмаз. То же происходит и с многослойными нанотрубами: при давлениях $\sim 50 \text{ ГПа}$ их внешние оболочки рвутся и закручиваются в графитовые структуры (обнаружены и нанокристаллы алмазов).⁵⁷ Возможно, что синтез алмазов по известной взрывной технологии происходит (хотя бы частично) через луковичные фуллерены и нанотрубки с последующей их ударно-волновой трансформацией в алмаз.

Суперкритическое состояние вещества является источником неожиданных и потому «аномальных» эффектов. Один из них — сильно развитые флуктуации плотности в окрестности критической точки, т.е. быстрая и обратимая кластеризация вещества. Возможно, именно это свойство обес-

печивает высокие технологические преимущества суперкристических состояний в экстракции и других процессах.⁵⁸

К последним химическим достижениям в «экстремальной» химии следует отнести синтез металлического водорода (о нем уже говорилось) и реакцию трития с водородом и дейтерием в нормальном жидком и в сверхтекучем квантовом гелии.⁵⁹ Оказалось, что огромные изотопные эффекты в этой реакции (что предсказуемо) различны в нормальном и квантовом гелии (что неожиданно). Если последнее обстоятельство подтвердится, то мы получим новое и необычное свидетельство химической когерентности.

Магнитно-полевые химические эффекты уже обсуждались в рамках спиновой химии. Все эффекты спиновой химии — это ответ магнитных моментов электронов и ядер на магнитные воздействия (постоянные магнитные поля и магнитную компоненту микроволновых полей). Магнитные поля в системе движущихся электрических зарядов (сольватированных электронов, ионов) создают лоренцевы силы, которые индуцируют ряд других эффектов. Поэтому круг магнитно-полевых эффектов может оказаться даже шире, чем предсказывается «чистой» спиновой химией.

Магнитные поля существенно влияют на скорость движения дислокаций в ионных и атомных кристаллах типа NaCl и Si (скорость возрастает в 3–6 раз в полях 4–5 кЭ),⁶⁰ на скорость пластической деформации и прочность ионных кристаллов⁶¹ (рис. 13). Эти эффекты представляют интерес для химии и механики твердого тела. И хотя они находят очень разумное и непротиворечивое объяснение в рамках идей спиновой химии (спин-зависимая рекомбинация дислокаций на парамагнитных стопорах, влияющая на скорость движения дислокаций), все же нельзя исключать и вклада лоренцевых сил, тем более, что сами эффекты зависят от низкочастотных (порядка сотен герц) электрических полей.

Влияние магнитного поля на электроосаждение серебра на меди, по-видимому, также связано с лоренцевыми силами (выход реакции в поле ~ 80 кЭ и градиенте поля $\sim 4 \cdot 10^3$ кЭ $\cdot$ м $^{-1}$ увеличивается до 45%, при этом увеличивается плотность и улучшается качество дендритов осажденного металла).⁶² Здесь магнитное поле через лоренцеву силу влияет на микродинамику и микротурбулентность двойного электрического слоя на границе электрод–раствор. (Имеет смысл оценить перспективы этого нового явления.)

В отличие от химической радиофизики, где работает магнитная компонента микроволнового поля, *микроволновая химия* использует электрическую компоненту этого поля.

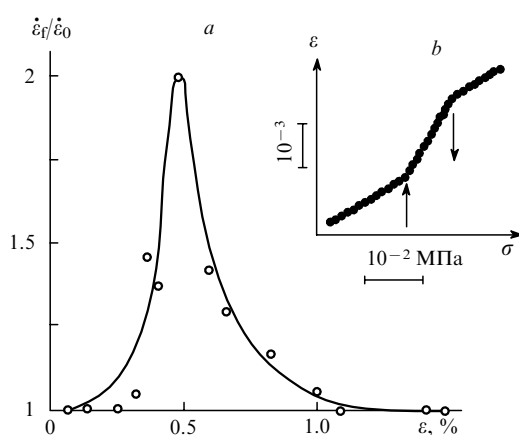


Рис. 13. Зависимость скорости пластической деформации монокристалла NaCl $\dot{\epsilon}_T$ в магнитном поле 0.7 Тл (отнесенной к скорости деформации $\dot{\epsilon}_0$ в нулевом поле) от величины деформации ϵ (a) и зависимость деформации ϵ от напряжения σ (b) (стрелкой вверх показан момент включения магнитного поля, стрелкой вниз — момент выключения).

В системах с локализованными полярными и неполярными областями (когда, например, полярные реагенты сосредоточены в микрореакторах) поглощение микроволн происходит в полярных и поляризующихся частях микрогетерогенных систем. Фактически они являются миниатюрными микроволновыми печами с адресной подачей энергии нагрева, поэтому реакции, протекающие в таких реакторах, характеризуются высокой селективностью.⁶³

Химические реакции, индуцированные ультразвуком, также происходят в микрореакторах — кавитациях, в которых химические эффекты хотя и специфичны, но во многом подобны тем, которые производятся низкотемпературной плазмой и ударными волнами. И микроволновая, и ультразвуковая химия рассматриваются (и не без оснований) как новые средства в синтетической химии.

И, наконец, к «экстремальной» химии, бесспорно, принадлежит химия в высоких гравитационных полях (наравне с химией в невесомости). Резкое увеличение силы тяжести молекул, кластеров и ассоциатов в таких полях должно производить новые эффекты: изменять величину и знак градиентов концентраций, смещать равновесия, инвертировать фазы по их плотности, изменять скорости и конкуренцию процессов.⁶⁴ Возможности здесь практически безграничны, и весь вопрос лишь в доступности технических средств для их реализации. И, конечно, речь может идти лишь о высоких технологиях, а не о массовом химическом производстве.

Область низких температур (вблизи 4 К) химия освоила достаточно давно. Наиболее яркий итог — открытие квантового механизма химических реакций, т.е. подбарьерного туннелирования, и его следствий (гигантские изотопные эффекты, не зависящая от температуры предельная скорость реакций). Это, конечно, тоже «экстремальная» химия.

Химию при температурах 10^{-4} – 10^{-6} К следует оценивать как «экзотическую». Получение ультрахолодных атомов основано на изменении их скорости движения при поглощении оптического кванта (лазерное охлаждение атомов). Если атомы и лазерные фотоны настроены так, что поглощение происходит в низкочастотной области спектра («красная» сторона), то в атоме, движущемся навстречу фотонам, из-за доплеровского сдвига резонансное поглощение смещается к центру линии и усиливается. Для «попутных» атомов доплер-эффект смещает резонанс от центра и ослабляет поглощение, в результате атомы испытывают тормозящую силу, направленную вдоль потока фотонов. Атомы, помещенные в ортогональные лазерные пучки, тормозятся во всех трех направлениях; при этом создается оптически вязкая среда, в которой движение атомов останавливается, их кинетическая температура составляет 10^{-4} – 10^{-6} К (можно даже достичь температур 10^{-10} К).

Из ультрахолодных атомов ^{85}Rb удалось построить кристаллическую решетку (она оказалась кубической объемно-центрированной), измерить параметры этой решетки с помощью оптической дифракции и определить частоты коллективных колебаний решетки.⁶⁵ Другими словами, удалось создать новое состояние вещества — кристаллический газ.

Ультрахолодные, лишенные кинетической энергии атомы представляют интерес для точной спектроскопии и метрологии, для зондирования потенциалов атом–атом и атом–поверхность, для экспериментальной проверки постулатов квантовой электродинамики одноатомного лазера. Оптическим возбуждением атомов в кристаллическом газе получают электронно-возбужденные атомы, которые реагируют с другими атомами, образуя эксимерные молекулы, имплантированные в кристаллический газ. Уже сделаны первые шаги в химии холодных, безэнергетических атомов и молекул; ее будущее начинается сегодня. Более того, обсуж-

дается возможность лазерного охлаждения молекул в жидкостях.⁶⁶

VII. Еще раз о холодном ядерном синтезе

В конце восьмидесятых годов уходящего века научный мир взорвало драматическое событие — сообщение о ядерных реакциях, сопровождающих электрохимический синтез. Сразу же были отчетливо обозначены блестящие горизонты холодного ядерного синтеза (cold fusion); были получены даже его косвенные свидетельства — нейтроны, γ -излучение, избыточные тепловые эффекты. Однако эйфория «открытия» скоро прошла, обнаружилось невоспроизводимость эффектов и экспериментальные ошибки, что позволило остроумно переименовать cold fusion в confusion. В настоящее время и экспериментальные работы, и дискуссии вокруг холодного ядерного синтеза перешли в разряд вялотекущих процессов, поддерживаемых узкой группой энтузиастов.

Однако интрига этого «открытия» осталась; остался вопрос — может ли химическая реакция индуцировать ядерную реакцию и могут ли превращения электронной оболочки провоцировать ядерные превращения.

Ответ, кажется, состоит в том, что генерация нейтронов может сопровождать химический процесс, однако нейтроны не являются прямым его результатом, они — вторичный продукт. Нейтроны появляются в результате распада ядер под действием γ - и рентгеновского излучения, которые производятся электронной оболочкой, т. е. имеют химическую природу.

И хотя прямой холодный хемоядерный синтез осуществить не удалось, тем не менее из него следует новая стратегия химической энергетики — от механохимии к цепной неразветвленной (или слабо разветвленной) фотоядерной реакции.

Идея этой стратегии следующая: механостимулированные реакции приводят к возбуждению электронных оболочек и рождают рентгеновское или γ -излучение, которое захватывается ядрами (фотоядерная реакция); возбужденные таким образом ядра распадаются, генерируя новые γ -кванты и (или) нейтроны. Возможна цепная (или частично разветвленная) энерговыделяющая хемоядерная реакция. Проблема в том, чтобы механическое воздействие возбуждало внутренние электроны оболочки; только тогда конверсия внешних электронов на внутренние вакансии (типа Оже-процесса) будет генерировать жесткий рентген или γ -лучи. Ясно, что наиболее подходящим кандидатом для осуществления такой механохимии являются ударные волны. Необходим также теоретический анализ такого сжатия электронных оболочек (об этом уже говорилось ранее в связи с эндофуллеренами и синтезом алмаза), при котором достигалось бы возбуждение высоколежащих электронных уровней внутренних электронов (возбуждение внешних электронов и последующая ионизация означала бы в этом случае утечку механической энергии и ее неэффективное растрчивание).

Другая проблема — подбор атомного состава молекул (или их смесей), при котором мог бы осуществляться полный ядерный захват γ - и рентгеновских лучей. Известно, что сечение захвата в фотоядерных реакциях достаточно велико и спектр его достаточно широк. Это дает основания полагать, что вторая проблема решается легче, чем первая — эффективная механохимическая генерация жесткого излучения.

Ясно, что это стратегическая задача: на пути ее решения могут встретиться непреодолимые и пока не прогнозируемые трудности, однако она стоит разработки (для начала хотя бы чисто интеллектуальной).

VIII. Физика химических реакций

Химия, как всякая высокоразвитая наука, стала наукой высокого риска — в том смысле, что ее задачи сложны и не всегда могут быть решены современными методами, поэтому в научном поиске высока степень неудач, бесплодных затрат труда, времени и средств. Снизить степень риска можно лишь на основе глубокого понимания физики химических реакций — наиболее важной и элитарной части химической физики.

В основе физики химических реакций лежат четыре динамики:

- молекулярная динамика и молекулярная организация;
- энергетическая динамика (энергетическая динамика в газах, миграция энергии в кластерах, трансформация энергии в жидкостях, энергетическая релаксация в твердых телах);
- химическая динамика (поверхности потенциальной энергии, энергетика в химической динамике, теория химических реакций);
- динамика углового момента и спиновая динамика.

Физика химических реакций — экспериментально-теоретическая наука, успехи ее закономерны, проблемы традиционно ясны (их анализ дан в работе²⁴). На острие этой науки находится химическая динамика и ее главная часть — теория химических реакций.

Химическая динамика выросла из химической кинетики, которая в настоящее время является общехимической наукой: она вошла во все разделы химии и способствовала разработке универсальных кинетических критериев механизмов реакций.

Однако если химическая кинетика измеряет число химических событий, т. е. время между ними, то химическая динамика измеряет время самого события — движения реагентов по поверхности потенциальной энергии. И это центральное событие, вокруг которого обращается вся химия и которое составляет сердце химической реакции. Химическая динамика есть кардиограмма этого «химического» сердца.

Успехи теории химических реакций — особая богатая тема.^{67,68} Фактически она призвана решать две крупные задачи: построение поверхности потенциальной энергии и расчет движения ядер реагентов в рассчитанных потенциальных полях (собственно динамика химического акта).

Обе задачи решаются в разных вариантах, на разных уровнях приближений, с разной степенью учета квантовости движения. В принципе сегодня для любой реакции можно построить потенциальные поверхности с любой степенью точности (при этом необходимо уметь сколь угодно сложную реакцию сводить к простой без потери физического и химического содержания с учетом возможностей современной вычислительной техники). Разработаны надежные методы расчета динамических траекторий движения реагентов на потенциальных поверхностях: метод классических траекторий (по законам классической механики Гамильтона – Ньютона – Лагранжа), полуклассических (учет квантовых эффектов через суперпозицию начальных квантовых состояний реагентов) и чисто квантовых траекторий (из решений уравнения Шредингера с получением вероятностей превращения реагентов по всем каналам — S -матрицы, или матрицы рассеяния). Из совокупности траекторий рассчитываются константы скорости — канонические $k(T)$ и микроканонические $k(E)$, где T и E — температура и энергия. Два примера таких расчетов показаны на рис. 14 и 15.

Разработаны общие методы решения динамической задачи — метод гамильтониана пути реакции, метод кривизны траектории, квантовая многомерная динамика, квантовая теория переходного состояния. Главная идея динамических методов — выделить движение реагентов

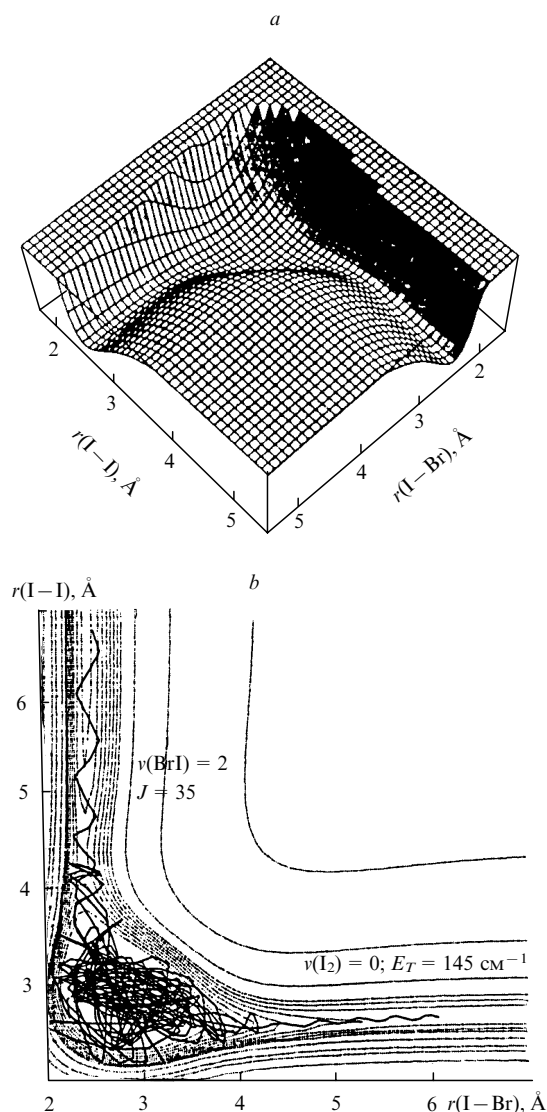


Рис. 14. Поверхность потенциальной энергии реакции $\text{Br} + \text{I}_2 \rightarrow \text{BrI} + \text{I}$ (a) и одна из траекторий на этой поверхности (b) с длительностью 17.6 пс. v — колебательные состояния, J — вращательный момент, E_T — кинетическая энергия.

вдоль координаты реакции и учесть влияние всех других движений — и «ассистирующих», и тормозящих. Взаимодействие всех типов движения — вдоль координаты и прочих — рассматривается как «динамическое трение» и его расчет — одна из забот современной теории.

Однако у теоретического могущества химии есть одна неприятная сторона. Широкое и успешное применение методов квантовой химии, методов молекулярной динамики стимулирует прогрессирующую болезнь — уход от наукоемкого и дорогого эксперимента. Это — объективная реальность и общая тенденция движения мировой химии (возможно, не только химии).

Есть глубокое родство между теорией химических и ядерных реакций (причем не только в диффузионном режиме, где кинетические уравнения и их решения абсолютно тождественны). Химически реагирующая система в жидкости или твердом теле подобна реагирующим нуклонам в окружении среды — других нуклонов ядра. И здесь у химии положение выгодное — в ней есть простота, которая выражается в том, что работает только одно взаимодействие — кулоновское, с известной зависимостью энергии от расстояния. Это утверждение фундаментального свойства: оно сле-

дует из квантовой механики (законы которой также неоспоримо точны, как и законы классической механики). Но оно имеет и прямые экспериментальные доказательства. Речь идет об экспериментальном зондировании атомных волновых функций, на которых стоит вся химия.

Эксперимент этот очень прост: атомный пучок (Са или Си) возбуждается поляризованным светом в состоянии p_z или d_{z^2} ; далее на этот пучок с ориентированными в пространстве орбиталями p_z и d_{z^2} направляется скрещенный пучок атомов Не, рассеяние которого детектируется, а затем по картине рассеяния восстанавливается рассеивающий потенциал. Результат оказался очень наглядным: профиль рассеяния точно воспроизводит форму атомных орбиталей.

Конечно, можно сказать, что это банальный результат (в том смысле, что другой и не ожидался), но он дает глубокое понимание того, что в химии работает только кулоновский потенциал (часть которого — обменное взаимодействие — зависит от спина). Но если вспомнить, что атомные волновые функции получены на кончике пера из постулатов квантовой механики и уравнения Шредингера с центрально симметричным кулоновским потенциалом, то появляется осознание торжества человеческой мысли.

Волшебство химии и ее очарование состоят в том, что из кулоновского потенциала рождается богатство химических связей (ионных, ковалентных, донорно-акцепторных, дативных, водородных, ван-дер-ваальсовых), химических частиц (атомы, карбены, ионы, молекулы, эксиплексы, ридберги, эксимеры, ван-дер-ваальсовы молекулы, комплексы, радикалы и др.), состояний (основных, возбужденных, зарядовых, спиновых, орбитальных, различных по симметрии и т. д.), механизмов химических превращений и управляющих фак-

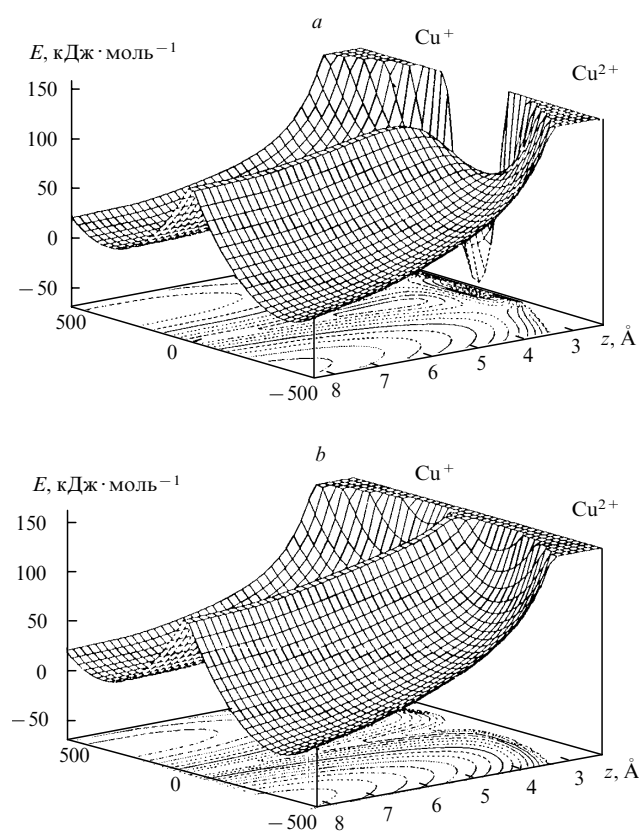


Рис. 15. Поверхности свободной энергии реакции $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{+}$ на электроде при адиабатическом (a) и неадиабатическом (b) превращении; z — расстояние иона от электрода, E — энергия реорганизации растворителя.

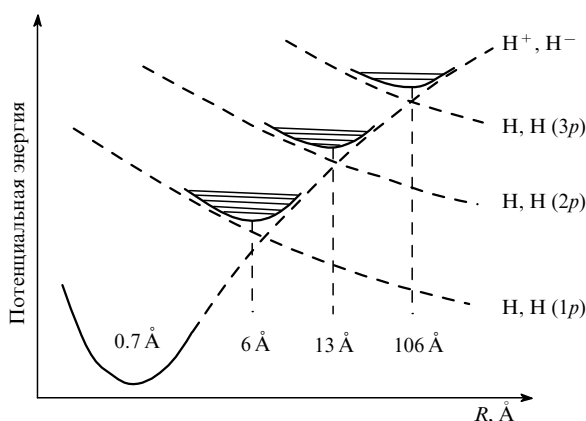


Рис. 16. Схема термов метастабильных молекул водорода с межатомными расстояниями 6, 13 и 106 Å. Они располагаются в адиабатических долинах на пересечениях ионного термина (H^+ , H^-) с термами, соответствующими орбитально возбужденным состояниям $H(1p)$, $H(2p)$ и $H(3p)$.

торов (энергия, спин, фаза, орбитальная симметрия). В этом многообразии и богатстве химия всегда нова. Примером может служить открытие новых состояний молекул водорода (рис. 16). Им соответствуют минимумы адиабатических потенциальных кривых, расположенные в окрестностях точек пересечения связывающего термина $H^+ + H(1s^2)$ и отталкивательных термов $H(1s) + H(np)$, где $n = 1, 2, 3, \dots$. Это не ридберговские молекулы, у которых «пухлая» электронная оболочка с главными квантовыми числами, достигающими сотен, а «нормальные» молекулы с равновесными межатомными расстояниями 6, 13, 106 Å и т. д. со своими колебательно-вращательными спектрами. Аналогичные молекулы могут существовать и в случае других атомов. Их можно обнаружить в низкотемпературной и разреженной плазме или в межзвездном гигантском химическом реакторе.

IX. Спектроскопия и химия атомного разрешения

Это бурно развивающаяся область современной химии, в которой детектирование химических реакций как событий происходит с высоким временным разрешением (за время ≤ 10 фс, меньше периода колебаний атома в молекуле) или с высоким пространственным разрешением ($\sim 1-5$ Å — размер одиночного атома или молекулы). Оба значения соответствуют атомному разрешению.

Освоение коротких лазерных импульсов раздвинуло горизонты химии и привнесло в химию новые идеи, получившие воплощение в *фемтохимии*.⁶⁹

Во-первых, времена 10–100 фс настолько малы по отношению к периоду колебаний ядер, что в течение этого времени ядра остаются практически неподвижными и сохраняют свои положения. Например, в молекуле иода в основном состоянии межатомные расстояния осциллируют между 2.5 (укороченная связь) и 5 Å (растянутая связь). Фемтосекундный импульс «схватывает» ансамбли молекул с определенными межатомными расстояниями и фазой движений и «переносит» их на новую потенциальную поверхность почти мгновенно. В этом потенциале атомы начинают новое, теперь уже когерентное, синхронное движение. Так, фемтоимпульс создает волновой пакет — ансамбль молекул-осцилляторов с фиксированной фазой колебаний, заданным межатомным расстоянием и определенной энергией. Другими словами, фемтохимия открывает путь к созданию когерентных волновых пакетов.

Во-вторых, разрешение по времени 1–100 фс соответствует разрешению по координате 0.1–0.01 Å. Это означает,

что именно с таким координатным разрешением осуществляется мониторинг движения ядер на потенциальной поверхности, в том числе на вершине барьера и в его окрестности. Ясно, что речь идет о спектроскопии и химии переходного состояния: то, что всегда было объектом исследования теоретиков, стало предметом экспериментального исследования. Фемтохимия изучает время движения реагирующих систем на потенциальной поверхности и вводит в химию экспериментальную химическую динамику.

В-третьих, осуществляя мониторинг движения ядер по потенциальной поверхности, можно вмешиваться в динамику переходного состояния, производя его энергетическую или фазовую накачку, изменяя направления реакции уже самого переходного состояния. В этом смысле можно сказать, что фемтохимия есть химия переходного состояния.

В качестве примера того, как можно управлять каналами химических реакций, рассмотрим распад молекулы диоксида хлора ClO_2 . При энергиях накачки до $\sim 0.3 \cdot 10^{12}$ Вт·см⁻² распад идет преимущественно по каналу $O + ClO$, при энергиях больше $0.8 \cdot 10^{12}$ Вт·см⁻² начинает преобладать второй канал — $O_2 + Cl$ и при энергии $1.4 \cdot 10^{12}$ Вт·см⁻² скорость распада по второму каналу превосходит скорость распада по первому каналу в 12 раз.⁷⁰ Можно полностью переключить реакцию с первого канала на второй и химическим способом, присоединив к диоксиду хлора молекулу воды или поместив его в водный кластер $(H_2O)_n$.⁷¹ И хотя в этом случае результат тот же, что и в фемтохимии, но он получен совершенно другим способом; здесь изменилось стартовое состояние реагентов, и реакция пошла по новой потенциальной поверхности — классический случай изменения реакционной способности путем комплексообразования или сольватации.

В-четвертых, фемтохимия открыла новую главу в структурном анализе короткоживущих частиц, включая переходное состояние. Создана аппаратура, позволяющая осуществлять ультрабыструю дифракцию электронов на таких частицах. В ней первый фемтоимпульс генерирует из фотокатода ультракороткий электронный пучок, ускоренный сильным электрическим полем (~ 30 кВ·см⁻¹). Затем второй фемтоимпульс (с регулируемой задержкой) генерирует волновой пакет или переходное состояние исследуемой химической системы. Далее наблюдается дифракция электронного пучка на переходном состоянии или продукте реакции.

Это блестящая техника, способная в перспективе зондировать геометрию переходного состояния.⁷² Уже достигнуто разрешение по электронному пучку (именно оно лимитирует возможности техники) до ~ 1 пс, и нет сомнений в преодолении этого ограничения. Тогда действительно открываются возможности не только временного (спектроскопического) мониторинга переходного состояния, но и его геометрического мониторинга (по дифракции электронов).

И, наконец, в-пятых, фемтохимия предоставляет огромные возможности для исследования сверхбыстрых реакций: перенос протона (электрона) в парах кислоты–основание (донор–акцептор); таутомеризация; *цис–транс*-изомеризация с детектированием *твист*-конформации; фотогенерация и релаксация пары электрон–дырка в полупроводниках; элементарные стадии фотосинтеза; распад молекул (например, распад иода в кластерах, в областях фазового перехода газ–жидкость и в сверхкритических условиях) и т. д.

Фемтохимия «сообщает» важные новости о гетерогенных процессах, в частности, о десорбции молекул и ее механизме. Фемтосекундный импульс, нагревая электронный газ до температуры в несколько тысяч градусов, оставляет фононы в металле почти холодными (нагретыми до температуры лишь несколько сот градусов). Низкая фоновая температура не может быть причиной ни высоких скоростей десорбции двухатомных молекул, ни их высокой колебательной температуры (~ 2000 K). Ясно, что быструю десорбцию молекул (не более 10 колебаний на поверхности после фем-

тосекундного импульса) стимулирует горячий электронный газ (по-видимому, через рождение пары электрон–дырка и ее быстрой аннигиляции в месте адсорбции).⁷³ Независимые эксперименты с генерацией поверхностной электромагнитной волны, зондирующей поверхность и ее адсорбционное заполнение, подтвердили, что адсорбированная молекула после запуска фемтосекундного импульса живет на поверхности лишь в течение 3–5 колебаний.

По-видимому, с помощью фемтохимии можно будет детектировать такие быстрые электронные события как обмен электрона между протонами в катионе H_2^+ (время таких событий ~ 2 фс), миграция π -электронов в структурах Кекуле бензола, обращение электрона вокруг атома, перенос электрона при возбуждении на верхние орбитали и т. д. Для этих целей нужны, однако, лазеры следующего поколения с разрешением в аттосекундном диапазоне (1 аттосекунда = 10^{-18} с).

Прогресс в технике фотодетекторов и сканирующих оптических микроскопов открыл доступ к наблюдению *одиночных молекул* (типа родамина-6Ж и террилендиимина). Возбуждая постоянным облучением и наблюдая во времени стационарную люминесценцию одиночных молекул (молекулярных «светлячков»), можно исследовать латеральную диффузию молекул на твердых поверхностях и объемную диффузию в твердых телах (типа полимеров). Используя поляризованный свет для возбуждения и детектируя поляризованную люминесценцию, можно измерять реориентацию молекул и осуществлять мониторинг их траекторий. Уже обнаружены первые удивительные явления. Так, оказалось, что молекулы родамина-6Ж, нанесенные на стекло, ведут себя причудливым образом: некоторые из них неподвижны, другие перемещаются, не вращаясь, третьи вращаются, не перемещаясь.⁷⁴ Еще интереснее поведение террилендиимина на поверхности SiO_2 : люминесценция некоторых молекул оказалась дважды модулированной низкой частотой (10 и 100 Гц), причем у «модулированных» молекул полосы люминесценции имеют голубой сдвиг.⁷⁵ Уже из этих двух примеров видно, что зондирование поверхностей молекулярными «светлячками» обещает много новых открытий.

Возможности оптического детектирования с использованием одиночных молекул не ограничиваются только изучением молекулярной динамики. Обнаруживается «мерцающее», нестатистическое поведение одиночных молекул, связанное со спектральной диффузией; возможно также прямое измерение скорости передачи энергии на соседние молекулы и установление зависимости энергии от расстояния (путем изменения числа «светлячков» на единицу поверхности; обычно на одном квадратном микроне размещается несколько молекул).⁷⁶

При импульсном возбуждении возможности оптического детектирования с использованием одиночных молекул значительно расширяются (это очевидно). Появляются новые возможности в изучении эргодичности, новые методы прямого измерения квантовых выходов фоторазрушения одиночных молекул и т. д.

Новый крупный прорыв в химии — открытие *туннельной колебательной спектроскопии* одиночных молекул.⁷⁷ Туннельный ток, протекающий между иглой туннельного сканирующего микроскопа и поверхностью твердого тела, на котором под иглой «сидит» адсорбированная молекула, имеет резко выраженный резонансный характер. И резонансы наступают всегда, когда потенциал иглы (и, следовательно, энергия туннелирующих электронов) соответствует электронно-колебательным уровням адсорбированной молекулы. Примеры колебательных спектров некоторых одиночных молекул показаны на рис. 17.

Колебательная спектроскопия одиночной молекулы точно идентифицирует ее «портрет», позволяет следить за ее динамикой (время оседлой жизни) и химической судьбой.⁷⁸ Это открывает новые перспективы в науке о катализе. Уже

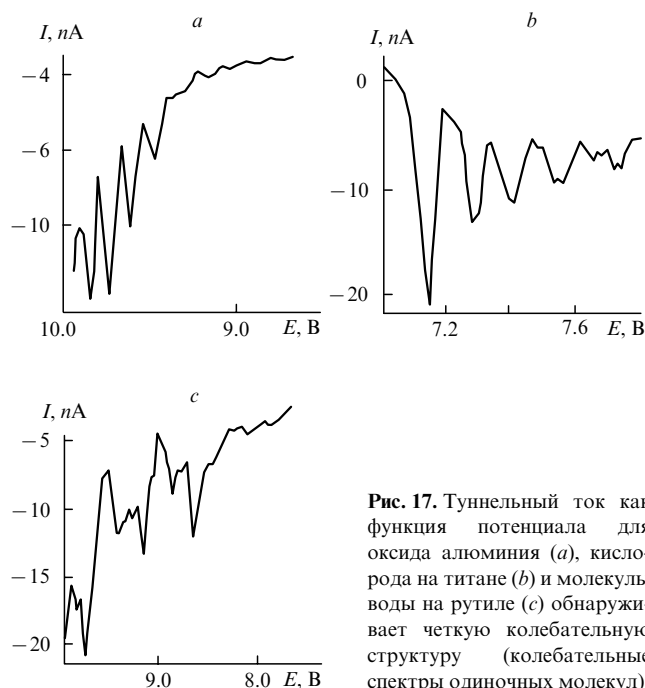


Рис. 17. Туннельный ток как функция потенциала для оксида алюминия (а), кислорода на титане (б) и молекулы воды на рутиле (с) обнаруживает четкую колебательную структуру (колебательные спектры одиночных молекул).

ясны и теоретически обоснованы пути детектирования электронного парамагнитного резонанса одиночного спина.⁷⁹ В химии *атомного разрешения* уже рождается множество новых идей.

Х. Заключение

Химия как фундаментальная наука — безгранична; представить даже ее контуры в одной статье невозможно. Лицо химии постоянно обновляется; проявляются его новые прекрасные черты: когерентность, атомное разрешение — временное и пространственное, магнитный сценарий химических реакций, химическая радиофизика, новые идеи молекулярной архитектуры, новые молекулярные ансамбли. Особое место в современной химии отводится когерентной химии, вместе с которой в химию входит третий управляющий фактор — фаза (наряду с энергией и спином). В этой статье уже обсуждалась квантовая колебательная когерентность, квантовая спиновая когерентность и макроскопическая когерентность с характеристическими временами 10^{-15} – 10^{-13} , 10^{-9} – 10^{-7} и 10^{-1} – 10^3 с соответственно. Новый уровень этой науки подразумевает генерацию электронной когерентности, т. е. создание электронно-когерентных волновых пакетов с характеристическими временами 10^{-18} – 10^{-15} с.

И во внутренней логике химии, и в ее структуре, во всем, что создает химия, есть красота строгости логики, доказательности, совершенства: и это еще один признак фундаментальности химии как науки. Горизонты химии постоянно расширяются и прогнозировать их можно (и полезно) лишь как тенденции движения. Нам «не дано предугадать» конкретные научные события; в этом убеждает опыт даже последних трех десятилетий — истории с фуллеренами, теломеразой, сверхпроводящими керамиками и т. д. Однако, как в жизни нам «дается сочувствие», так и в науке нам дается интуиция, предвидение, профессиональное чувство понимания общего движения науки и мысли.

Автор выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (проекты 96-3-34193, 96-15-97285), фонду INTAS (грант 96-1269) и Федеральной программе «Интеграция» (грант К-0093) за финансовую поддержку.

Литература

- В.А.Легасов, А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **55**, 1949 (1986)
- V.Q.Nguyen, M.Sadilek, J.Ferrier, A.J.Frank, F.Turecek. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3789 (1997)
- M.Trollsas, J.Hedrick. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4644 (1998)
- A.Blake, N.Champness, A.Khlobystov, D.Lemenovskii, W.-S.Li, M.Schröder. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1339 (1997)
- D.Chung. In *International Conference on Composites*. Las Vegas, 1998
- H.M.McConnell. *J. Chem. Phys.*, **39**, 1910 (1963)
- A.L.Buchachenko. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **176**, 307 (1989)
- K.Awaga, Y.Maruyama. *Chem. Phys. Lett.*, **158**, 556 (1989); *J. Chem. Phys.*, **91**, 2743 (1989)
- А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **59**, 529 (1990)
- H.Tamaki, Z.Zhorg, N.Matsumoto, S.Kida, M.Koikawa, N.Achiwa, Y.Hashimoto, H.Okawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6974 (1992)
- Л.О.Атовмян, Г.В.Шилов, Р.Н.Любовская, Н.С.Ованесян, Ю.Г.Морозов, С.И.Пирумова, Е.И.Жилыева, И.Г.Гусаковская. *Письма в ЖЭТФ*, **58**, 818 (1993)
- Ya.Yamaguchi, S.Maruyama. *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 337; 343 (1998)
- T.Yildirim, J.Fischer, R.Dinnebier, P.Stephens, C.Lin. *Solid State Commun.*, **93**, 269 (1995)
- K.Imaeda, J.Kröber, Ch.Nakano, H.Inokuchi, K.Ichimura. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10136 (1997)
- Ch.-Ch. Chen, Ch. Lieber. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3141 (1992)
- S.Stevenson, P.Burbank, K.Harich, Z.Sun, H.C.Dorn, P.H.M. van Loosdrecht, M.S.de Vries, J.R.Salem, C.-H.Kiang, R.D.Johnson, D.S.Bethune. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 2833 (1998)
- F.Hensel, P.Edwards. *Science*, **271**, 1693 (1996)
- J.Laskin, T.Peres, Ch.Lifshitz, M.Saunders, R.J.Cross, A.Khong. *Chem. Phys. Lett.*, **285**, 7 (1998)
- B.Pietzak, M.Waiblinger, T.Almeida Murphy, A.Weidinger, M.Höhne, E.Dietel, A.Hirsch. *Chem. Phys. Lett.*, **279**, 259 (1997)
- S.Knorr, A.Grupp, M.Mehring, U.Kirbach, A.Bartl, L.Dunsch. *Bruker Rep.*, **145**, 40 (1998)
- T.Hertel, R.Martel, P.Avoiris. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 910 (1998)
- M.Saunders, R.J.Cross, H.Jimenez-Vazquez, R.Shimshi, A.Khong. *Science*, **271**, 1692 (1996)
- J.Hovis, R.Hamers. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9581 (1997)
- А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **56**, 1593 (1987)
- R.C.Bell, K.A.Zemski, P.K.Kerns, H.T.Dehg, A.W.Castelman Jr. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1733 (1998)
- W.Lu, Sh.Yang. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 825 (1998)
- A.Heikal, S.Chong, J.Baskin, A.Zewail. *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 380 (1995)
- B.Dabbousi, J.Rodriguez-Viejo, F.Mikulec, J.Heine, H.Mattoussi, R.Ober, K.F.Jensen, M.Bawendi. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9463 (1997)
- S.Sarkar, A.K.Karmakar, R.N.Joarder. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3702 (1997)
- K.Egashira, N.Nishi. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4054 (1998)
- A.H.Zewail. *J. Phys. Chem.*, **100**, 12701 (1996)
- T.Kobayashi, M.Kim, M.Taiji, T.Iwasa, M.Nakagawa, M.Tsuda. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 272 (1998)
- T.Kakitani, R.Akiyama, Y.Hatano, Y.Imamoto, Y.Shichida, P.Verdegem, J.Lugtenburg. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1334 (1998)
- G.Fleming, R.van Grondelle. *Phys. Today*, **47**, 48 (1994)
- M.Grönager, N.Henriksen. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4277 (1998)
- O.Anisimov, V.Bizyaev, N.Lukzen, V.Grigoryants, Yu.Molin. *Chem. Phys. Lett.*, **101**, 131 (1983)
- G.Kothe, M.Bechtold, G.Link, E.Ohmes, J.-U.Weidner. *Chem. Phys. Lett.*, **283**, 51 (1998)
- W.Hohmann, D.Lebender, J.Müller, N.Schinor, F.Schneider. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9132 (1997)
- V.Votrubova, P.Hasal, L.Schreiberova, M.Marek. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1318 (1998)
- H.Okamoto, N.Tanaka, M.Naito. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 8480 (1997)
- Chaos in Biological Systems. (NATO ASI Ser. A). Vol. 138.* (Eds H.Degn, A.Holden, L.Olsen). Plenum, New York, 1987
- Z.Li, J.Cai, Sh.Zhou. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1539 (1998)
- T.Bronnikova, W.Schaffer, M.Hauser, L.Olsen. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 632 (1998)
- S.Jakubith, H.H.Rotermund, W.Engel, A.von Oertzen, G.Ertl. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 3013 (1990)
- K.M.Salikhov, Yu.N.Molin, R.Z.Sagdeev, A.L.Buchachenko. *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions*. Elsevier, Amsterdam, 1984. 415p.
- N.J.Turro, M.-F.Chow, C.-J.Chung, C.-H.Tung. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1572 (1983)
- В.Б.Иванов. *Высокомолекулярные соединения*, **33A**, 1811 (1991)
- A.L.Buchachenko. *Chem. Rev.*, **95**, 2507 (1995)
- А.Л.Бучаченко, В.Л.Бердинский. *Успехи химии*, **52**, 3 (1983)
- A.Buchachenko, E.Frankevich. *Chemical Generation and Reception of Radio- and Microwaves*. VCH, New York, 1994. 180p.
- A.L.Buchachenko, V.L.Berdinsky. *J. Phys. Chem.*, **100**, 18292 (1996)
- Chemistry under Extreme or Non-Classical Conditions.* (Eds R. van Eldik, C.Hubbard). Wiley, New York, 1997
- D.Card, D.Folmer, S.Sato, S.Buzza, A.Castleman Jr. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3417 (1997)
- J.Kou, N.Nakamishima, S.Sakabe. *Chem. Phys. Lett.*, **289**, 334 (1998)
- P.Borowicz, J.Hotta, K.Sasaki, H.Masuhara. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1896 (1998)
- D.Dlott, S.Hambir, J.Franken. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2121 (1998)
- Y.Zhu, T.Sekine, T.Kobayashi, E.Takazawa, M.Terrones, H.Terrones. *Chem. Phys. Lett.*, **287**, 689 (1998)
- А.Ю.Шаулов, Н.И.Андреева, А.Л.Бучаченко, Н.С.Ениколопов. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **63**, 157 (1972)
- Y.Aratono, T.Matsumoto, T.Takayanagi, T.Kumada, K.Komaguchi, T.Miyazaki. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1501 (1998)
- В.И.Альшиц, Е.В.Даринская, Е.Ю.Михина, Е.А.Петржак. *Физика тв. тела*, **38**, 2426 (1996)
- Yu.I.Golovin, R.B.Morgunov. *Chemistry Rev. (Russia)*, **24**, 1 (1998)
- Y.Tanimoto, A.Katsuki, H.Yano, Sh.Watanabe. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 7359 (1997)
- Microwave-Induced Chemistry, Fundamentals and Applications.* American Chemical Society, New York, 1997. 800p.
- Г.А.Абакумов, В.Б.Федосеев. *Росс. хим. журн.*, **42**, 36 (1998)
- A.Görlitz, M.Weidemüller, T.Hänsch, A.Hemmerich. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2096 (1997)
- J.Clark, P.Miller, G.Rumbles. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4428 (1998)
- А.И.Воронин, В.И.Ошеров. *Динамика молекулярных реакций*. Наука, Москва, 1990
- V.Benderskii, D.Makarov, C.Wight. *Chemical Dynamics at Low Temperatures*. Wiley, New York, 1994
- Femtochemistry and Femtobiology.* (Ed. V.Sundström). World Scientific, Singapore, 1998
- M.Blackwell, P.Ludowise, Y.Chen. *J. Chem. Phys.*, **107**, 283 (1997)
- J.Thögersen, C.Thomsen, J.Poulsen, S.Keiding. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4186 (1998)
- D.Zhong, A.Zewail. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4031 (1998)
- J.Prybyla, T.Heinz, J.Misevich, M.Loy, J.Glownia. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 1537 (1990)
- A.Ruiter, J.Veerma, M.Garcia-Parajo, N.van Hulst. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 7318 (1997)
- K.Weston, S.Buratto. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3635 (1998)
- S.Mais, J.Tittel, Th.Basché, C.Bräuchle, W.Göhde, H.Fuchs, G.Müller, K.Müllen. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 8435 (1997)
- F.Dalidchik, S.Kovalevsky, M.Grishin, B.Shub. *Surf. Sci.*, **387**, 50 (1997)
- Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский, М.В.Гришин, Б.Р.Шуб. *Письма в ЖЭТФ*, **66**, 37 (1997)
- А.Л.Бучаченко, М.А.Кожушнер, Б.Р.Шуб. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1732 (1998)

CHEMISTRY ON THE BORDER OF TWO CENTURIES: ACHIEVEMENTS AND PROSPECTS**A.L.Buchachenko***N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences**4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938–2484*

The chemistry is at the threshold of a new flight; new ideas and lines of research are originating now; new tendencies arise which form a new appearance of chemistry.

Bibliography — 79 references.

Received 26th October 1998