ЛИТВИШКОВ Ю.Н.

КОРПУСКУЛЯРНО-КОНТИНУАЛЬНАЯ КОНЦЕПЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

ЛИТВИШКОВ Ю.Н.

КОРПУСКУЛЯРНО-КОНТИНУАЛЬНАЯ КОНЦЕПЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

КЁЛЬН-2019

Издание второе, дополненное

АННОТАЦИЯ

В книге излагается точка зрения автора на природу химического взаимодействия, которая, в отличие от существующих представлений об активации и превращениях молекул базируется не на теории активных соударений, а на эффектах энергетического обмена взаимодействующих молекул, в том числе активируемых в присутствии катализаторов, волновым путем, посредством своеобразных энергетических полей, обладающих одновременно свойствами информационной матрицы, т.н. **энергоинформационных полей**.

Рассмотрены вопросы механизма энергетического обмена при физическом и химическом взаимодействии вещества, приводится краткое изложение сложившихся к настоящему времени теоретических представлений о природе каталитической активации химических реакций.

В работе подчеркивается, что в условиях каталитического превращения веществ наличие катализатора не снижает, как принято считать, активационный барьер химических реакций, за счет изменения направления некаталитических превращений и замены одного большого максимума на энергетической координате реакции на два или несколько меньших. Высказывается точка зрения, что преодоление активационного барьера, определяемого энергией химической связи в превращаемых молекулах происходит за счет избыточной энергии, генерируемой в результате возникающих резонансных эффектов между взаимодействующими молекулами и активными центрами катализатора.

Обсуждается физический смысл параметров уравнения температурной зависимости константы скорости химических реакций С. Аррениуса и целесообразность использования численного значения универсальной газовой постоянной в кинетических моделях жидкофазных и твердофазных реакциях.

Книга может быть полезна сотрудникам научных учреждений, преподавателям и студентам высших учебных заведений химического профиля, а также широкому кругу читателей, проявляющих интерес к физической химии, химической кинетике и катализу.

ОГЛАВЛЕНИЕ

АННОТАЦИЯ 5

ВВЕДЕНИЕ 7

I. ГЛАВА 16

МАТЕРИАЛЬНЫЙ МИР – КАК ВЗАИМОСВЯЗЬ ВЕЩЕСТВА И ПОЛЯ 16

II.ГЛАВА. 34

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫ ЛИ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ? 34

III ГЛАВА. 47

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МЕХАНИЗМА ОБМЕНА ЭНЕРГИЕЙ ПРИ ФИЗИЧЕСКОМ И ХИМИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВЕЩЕСТВА 47

IV ГЛАВА 68

КИНЕТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 68

V. ГЛАВА. 76

КРАТКИЙ ОЧЕРК ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ВОЗЗРЕНИЙ ХИМИИ 76

VI. ГЛАВА. 96

ЯВЛЕНИЕ КАТАЛИЗА В ХИМИЧЕСКОМ ПРЕВРАЩЕНИИ ВЕЩЕСТВ. 96

VII ГЛАВА 108

РАДИАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА 108

VIII ГЛАВА 1210

КОРПУСКУЛЯРНО-КОНТИНУАЛЬНАЯ КОНЦЕПЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1210

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 1332

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. 13837

РАСЧЕТЫ СИЛОВОЙ ПОСТОЯННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ (К) 13837

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. 1410

СВЯЗЬ МЕЖДУ АДДИТИВНОЙ И НЕАДДИТИВНОЙ ВЕЛИЧИНАМИ ЭНЕРГИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ПОСТОЯННОЙ БОЛЬЦМАНА. 1410

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. 1465

О ФИЗИЧЕСКОМ СМЫСЛЕ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ АРРЕНИУСА 1465

ЛИТЕРАТУРА 1543

«Всё, что видим мы, - видимость только одна.
Далеко от поверхности Мира до дна.
Полагай несущественным Явное в Мире,
Ибо тайная сущность вещей не видна».

(Омар Хайям)

"Вот истина, совершенная истина и ничего кроме истины.
То, что вверху, подобно тому, что внизу.
То, что внизу, подобно тому, что вверху.
Одного этого знания уже достаточно,
Чтобы творить чудеса".

(Гермес Трисмегист. Постулат Легендарной «Изумрудной Скрижали»)

"Наши представления о физической реальности никогда не могут быть окончательными. Мы всегда должны быть готовы изменить эти представления."

(*Альберт Эйнштейн)*

ВВЕДЕНИЕ

Мы описываем природу на языке наблюдаемых нами силовых воздействий. Природа же действует на языке движения материи.

В мире нет ничего, кроме находящейся в постоянном движении материи. Все многообразие окружающего нас мира, все наблюдаемые нами предметы и явления представляют собой различные формы движущейся материи.

Материя без движения так же немыслима, как движение без материи. Формы и виды движения материи бесконечно многообразны и охватывают все происходящие во Вселенной явления и процессы, начиная от простого перемещения в пространстве и кончая проявлением разума. Мерой движения материи и причиной, побуждающей материю к движению является энергия.

Как и движение, энергия не существует без ее носителя — материальных объектов; она сохраняется количественно, ни откуда не возникает и не уничтожается, она вечна, так же, как и вечна материя. Тот или иной характер наблюдаемого человеком двигательного проявления обладающих энергией материальных тел воспринимается и трактуется, как результат действия механической, электрической, электромагнитной, химической, ядерной и т.д. «видов энергии». При этом, общеизвестным фактом является то, что все «виды» энергии взаимно превращаемы.

Именно, феномен взаимопревращения энергии различных, присвоенных ей человеком вышеназванных форм, является свидетельством общего начала присущего всем этим формам – определенного рода механического движения материальных тел в окружающем пространстве.

Поэтому, когда мы хотим описать природу имеющих место в материальном мире явлений и процессов, то прибегаем к понятию об их **механизме**, т.е. описанию характера лежащего в их основе **движения в пространстве**, совершаемого материальными объектами и составляющими их структурными элементами.

Движение в философском смысле, как состояние материи, также отождествляется с происходящими в природе процессами, трактуемыми как физические, химические, биологические, геологические, общественные и др.

Физика изучает простейшие и в то же время наиболее общие формы движения материи, которые могут сочетаться в еще более сложных формах.

Подобное разделение на перечисленные формы движения материальных объектов по нашему мнению имеет условный смысл, и, по-видимому, утвердилось благодаря удобству восприятия и описания качественного разнообразия наблюдаемых в материальном мире явлений.

Среди всех известных форм движения особую роль играет **механическое движение**.

Это объясняется не только тем, что механическое движение, наиболее «простое» и наглядное и исторически изучалось ранее других процессов, связанных с движением. Скорее приоритет механического движения связан с тем, что сложные формы движения, характеризующие поведение объектов более сложной структурной иерархии, включают в себя в качестве первопричины той или иной сложности механическое перемещение в пространстве составляющих эти объекты структурных единиц.

Любой вид движения происходит в пространстве и во времени, а механическое движение как раз и должно определять пространственно-временные характеристики всех имеющих место процессов и взаимодействий.

Иначе говоря, все известные в природе взаимодействия, в конечном итоге должны сводиться к определенному характеру механического движения соответствующих материальных объектов.

Эти представления о мире были созданы великим Галилео Галилеем (1564-1642), который считал, что во всех процессах, происходящих в природе, ничто не уничтожается и не порождается, а происходит лишь изменение взаимного расположения тел или их частей.

Материя состоит из абсолютно неделимых атомов, ее движение – единственное, универсальное механическое перемещение. Небесные светила подобны Земле и подчиняются единым законам механики. Все взаимодействия в природе подчинены строгой механической причинности.

В современной физике микромира и макромира выделяют четыре вида **фундаментальных** взаимодействий, т.е. базовых взаимодействий, не сводящихся к каким-либо другим, более элементарным процессам или их сочетаниям. Это:

- **сильное ядерное взаимодействие**, обеспечивающее связь частиц в атомном ядре;
- **слабое ядерное взаимодействие**, ответственное за ряд процессов распада элементарных частиц;
- **электромагнитное взаимодействие**, обеспечивающее стабильность атомов и молекул, дающее возможность обмена потенциальной и кинетической энергией между атомами, простыми и сложными молекулами, а также между их более масштабной совокупностью.
- **гравитационное взаимодействие**, проявляющееся в виде земного тяготения, а также, как взаимодействие небесных тел и определяющее структуру Вселенной.

Сильное ядерное взаимодействие – самое интенсивное, но **короткодействующее**. Оно сказывается лишь на масштабах атомного ядра (порядка 10^{-15} м).

Слабое ядерное взаимодействие – мало интенсивное (порядка 10^{-13} от сильного ядерного) и также **короткодействующее**.

Можно сказать, что оба ядерных взаимодействия определяют структуру **микромира,** тех «первокирпичиков», из которых «собран» наш привычный мир – **макромир**. Структура же макромира определяется электромагнитным и гравитационным фундаментальными вза-

имодействиями, и все эффекты и явления, встречающиеся в окружающем нас мире материальных объектов, имеют, по определению, гравитационную или электромагнитную природу.

Электромагнитное взаимодействие является весьма интенсивным (порядка 10^{-2} от сильного ядерного) и одновременно – **дальнодействующим**. Оно могло бы доминировать и в галактических масштабах, но редко проявляет себя явным образом в **мега мире**, поскольку встречающиеся в нем объекты, как правило, электрически нейтральны (имеют нулевой суммарный заряд).

По этой причине при больших масштабных размерах материальных объектов практически единолично властвует **гравитационное взаимодействие**. Оно малоинтенсивное (порядка 10^{-38} от сильного ядерного), но **дальнодействующее**. Как и взаимодействие электрических зарядов, гравитационное взаимодействие описывается качественно однородными математическими уравнениями и убывает обратно пропорционально квадрату расстояния между взаимодействующими телами. Такой характер зависимости связан с трехмерностью материального мира.

В последующем изложении материала мы позволим себе более подробно коснуться современного взгляда фундаментальных взаимодействий в природе.

В отличие от перечисленных видов взаимодействий, взаимодействия вещества, которые причисляют к **химическим,** несмотря на ярко выраженную индивидуальность, не относят к фундаментальным, так как они могут быть сведены к совокупности, например, электромагнитных, механических и гравитационных взаимодействий.

Несмотря на, казалось бы, широкую распространенность химического взаимодействия в окружающем нас материальном мире и накопленные обширные знания этого предмета, многие вопросы, касающиеся осмысливания механизма химических реакций, реакционной способности веществ, активации химического превращения продолжают оставаться открытыми.

Так не до конца выясненными остаются вопросы механизма обмена энергией между взаимодействующими молекулами и атомами вещества, связи их строения и реакционной способности, феноменологии каталитической активации химических превращений, природы связи атомов в молекулах и т.п.

Классический период развития химической науки и теоретических воззрений на химическое взаимодействие можно условно разбить на следующие два этапа.

Первый этап предшествовал открытию строения атома, второй начался после установления строения атома Резерфордом и Бором.

Основным вопросом на первом этапе развития представлений о химическом превращении был вопрос о физической сущности химической связи. Кратко его можно сформулировать следующим образом: существует ли **третья сила**, связывающая атомы в молекулы, кроме известных уже в середине XVII в. электрической и гравитационной?

Электростатическую природу химической связи атомов в молекулах предвидел еще Исаак Ньютон.

В своих рассуждениях он признавал наличие химического связывания и для объяснения его природы предполагал электростатическое взаимодействие, так как гравитационное взаимодействие по его представлению является непомерно слабым по сравнению с химическими силами. Однако для предположения о каком-то новом виде сил Ньютон не имел достаточных оснований.

Связь между «электрическими» и «химическими» силами была обнаружена позднее экспериментально, в начале XIX в. [1].

Так в 1800 г. Никольсон и Карслайл пропуская электрический ток через воду получили водород и кислород. А в 1807 г. английскому химику и физику, Гемфри Дэви удалось выделить электролизом натрий из едкого натра и калий из едкого кали. Эти эксперименты вселили в него уверенность в том, что силы, управляющие химическими частицами, являются электрическими, и заряды на соединяющихся частицах проявляются при их контакте.

Первой научной трактовкой природы межатомных сил можно считать теорию электрохимического дуализма Берцелиуса (1812 г.). Эта теория возникла во многом благодаря работам Дэви, а также в результате открытия закона Кулона и создания гальванических элементов.

Берцелиус расположил все элементы в ряд в порядке уменьшения их электростатических свойств. Он предполагал, что каждый атом состоит из электрических зарядов разного знака, причем электроположительные атомы имеют в избытке положительный, а электроотрицательные - отрицательные заряды. Например, соединение электроположительного элемента с кислородом могло привести к образованию основного оксида (например, CuO) с остаточным положительным зарядом на меди или кислотного оксида SO_2 с остаточным отрицательным зарядом на кислороде. Эти оксиды могли соединяться благодаря притяжению остаточных зарядов разных знаков:

$$\mathbf{Cu^{+}O + SO^{-}_{2} = CuSO_3}$$

Однако, несмотря на определенные достоинства, электрохимическая теория не могла объяснить ряд наблюдаемых экспериментально фактов. Так, из гипотезы Авогадро следовало, что такие газы как кислород, водород, хлор и другие должны быть представлены молекулами, состоящими из двух одинаковых атомов. В этом случае, с точки зрения электростатики было непонятно, что заставляет два одинаковых атома притягиваться друг к другу. Также непонятна была природа межатомной связи в органических соединениях [2].

ГЕМФРИ ДЕВИ 1778-1829

АМЕДЕО АВОГАДРО 1776-1856

Гораздо большее число вопросов касательно природы связи атомов в молекулах возникло с развитием химии органических соединений. Так, после удачного синтеза мочевины Веллером [3], были осуществлены синтезы многих гетероатомных органических соединений.

Используя представления о положительных радикалах, связанных с более электроотрицательными элементами, Берцелиусу казалось бы удалось применить дуалистические электрохимические представления к органическим соединениям, содержащим гетероатомы, а также распространить основы электрохимической теории на реакции замещения относящиеся к неорганической химии.

Например, в реакции:

$$CuSO_3 + Fe \rightarrow FeSO_3 + Cu$$

менее электроположительная медь вытеснялась более электроположительным железом, которое сильнее притягивалось отрицательным остатком.

ФРИДРИХ ВЕЛЛЕР 1800-1882

ЖАН БАТИСТ ДЮМА 1800-1884

Однако в опытах по хлорированию углеводородов, проводимых Дюма, происходило замещение сильно электроположительного водорода на сильно электроотрицательный хлор, что ставило под сомнение выдвинутую Берцелиусом электрохимическую теорию.

Открытие в органической химии способности одних атомов замещаться на другие безотносительно к их электрохимическим свойствам способствовало краху упомянутой дуалистической теории.

К попыткам объяснения химической связи электростатическим взаимодействием позже возвращался также Сванте Аррениус работая над теорией электролитической диссоциации [4].

Таким образом существовавшие в обозначенный исторический период высказывания ученых-химиков об электростатической природе химической связи не завоевали себе право на существование.

Однако в научных кругах принимались во внимание и аргументы, свидетельствовавшие в пользу существования особой химической силы. Сам факт существования в атомном виде инертных газов говорил, что у атомов остальных элементов существуют какие-то особые свойства, заставляющие атомы притягиваться друг к другу.

Об особых силах говорили практически все известные к тому времени основные химические закономерности. Открытый закон кратных отношений, насыщаемость химической связи, периодический закон Менделеева, требовали ответа на вопрос, почему химические свойства, прежде всего способность образовывать соединения, зависят от атомного веса элементов?

Признание вновь открытых особых химических законов в свою очередь требовало признания существования особых химических сил, лежащих в основе взаимодействия элементов в известных на то время химических превращениях.

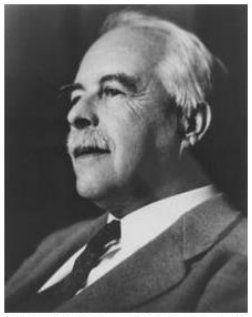
После разработки теории строения атома, выдвижения планетарной модели, выяснения правил заполнения электронных оболочек и физического обоснования периодического закона, анализ химических закономерностей шагнул на новый этап своего развития.

На этом этапе немецким биофизиком и физиологом, лауреатом Нобелевской премии Альбрехтом Косселем была предложена модель ионной связи, которая явилась логическим заключением всех предшествующих предположений о природе химических и электрических сил [5].

Согласно Косселю, химическая связь была следствием притяжения разноименных ионов, которые, в свою очередь, образуются в результате перехода электрона от атома, имеющего меньший потенциал ионизации, к атому с большим потенциалом. Теория Косселя позволяла оценить энергию ионной связи по классическим уравнениям электростатики.

Полученное значение энергии составляло ≈ 1000 кДж/моль, что объясняло высокую прочность молекул, разрыв которых на ионы практически не наблюдался даже при температурах порядка 4000 К.

АЛЬБРЕХТ КОССЕЛЬ
1853-1927



ГИЛЬБЕРТ НЬЮТОН ЛЬЮИС
1875-1946

Центральным в теории строения вещества оставался вопрос о природе ковалентной химической связи.

В 1916 г. появилась статья Льюиса «Атом и молекула», в которой была последовательно развита идея о гомеополярной (ковалентной) связи. Согласно Льюису, ковалентная связь образуется за счёт пары обобществленных электронов, при этом каждый из партнеров достраивает свою оболочку до наиболее устойчивой конфигурации инертного газа [6].

В случае чисто ковалентных соединений, пара электронов, находясь на равных расстояниях от соединяющихся атомов, может быть смещена к одному из атомов с образованием полярной связи. Таким образом, ионная связь представлялась как предельный случай полярной связи, когда пара связывающих электронов может быть целиком смещена к одному из атомов. Однако объяснение гомеополярной связи электрическим притяжением ядер к электронам, находящимся между ними, вступало в количественное противоречие с экспериментальными данными по определению энергии связи.

Действительно, ковалентная молекула вследствие, например, термической диссоциации, распадается на два радикала, которые в первом приближении можно рассматривать как нейтральные частицы. С точки зрения электростатики, с расстоянием сила взаимодействия (а следовательно, и энергия взаимодействия) между ними должна резко убывать.

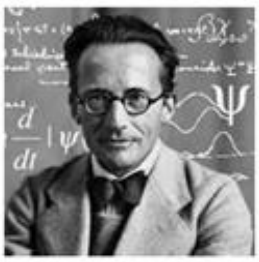
Следовательно, энергия ковалентной связи, казалось бы, должна быть как минимум на порядок ниже энергии связи в ионной молекуле, которая распадается на два разноименно заряженных иона. Эксперименты же по определению энергии связи в молекуле водорода, основанные на изучении зависимости концентрации радикалов водорода от температуры давали значения энергии ≈ 400 кДж/моль, что всего лишь в 2-2,5 раза ниже энергии ионной связи, например в молекуле CsF.

Кроме высокой термической стабильности ковалентной связи оставалась непонятной ее насыщаемость. Действительно, если существует какая-то сила, удерживающая вместе два атома, то что мешает присоединиться к молекуле третьему, четвертому и т. д.

Перечисленные здесь, а также многие другие вопросы, касающиеся природы химической связи и химического взаимодействия оставались неразрешенными в рамках «классических представлений».

Сейчас принято считать, что упомянутые проблемы, вставшие перед «классической» химией, были успешно преодолены с появлением нового направления – квантовой химии.

В 1926 г. в физике был совершен революционный переход от теории Бора к квантовому описанию строения атома на основе математических выкладок Шредингера [7].



ЭРВИН ШРЁДИНГЕР
1887-1961

ФРИЦ ЛОНДОН 1900-1954

ВАЛЬТЕР ГАЙТЛЕР 1904-1981

Решение носящего его имя уравнения применительно к атому водорода показало блестящее совпадение расчета с экспериментом. В конце 1926 г. Шрёдингер предложил немецким физикам-теоретикам В.Гайтлеру и Ф.Лондону решить задачу о гомеополярной химической связи на примере молекулы водорода.

В отличие от атома водорода, молекула состоит из четырех квантовых частиц, поэтому для нее невозможно было получить аналитического решения уравнения Шрёдингера. Данное уравнение применительно к молекуле водорода может быть решено лишь приближенными методами.

Решение Гайтлера и Лондона, основанное на предположении о том, что в некотором приближении можно рассматривать молекулярную орбиталь как линейную комбинацию атомных, позволило получить энергию связи в молекуле водорода, равную уже ≈70 % экспериментального значения. Развиваемый в дальнейшем квантово-химический подход позволил получить значение энергии связи в молекуле водорода, практически не отличающееся от экспериментального.

В уравнении Шредингера не вводится никаких взаимодействий кроме электроста-тических.

Поэтому совпадение расчетного значения энергии с экспериментальным свидетельствовало о том, что никакой **третьей силы,** определяющей связь атомов в молекулах действительно не существует.

В настоящее время сложилось двойственное отношение к квантовой теории при решении прикладных задач физической химии. С одной стороны, продолжаются попытки использования предложенных квантовой теорией математических методов в инженерных расчетах применительно физическим и химическим процессам. С другой, как показывает анализ, некоторых работ, квантовая теория представляется сегодня как «математика ради математики».

Все, что приписывается квантовой механике со ссылкой на практические результаты и достижения, считают авторы этих работ – это не более чем иллюзорные достижения, когда желаемое выдается за действительное. В этом отношении характерно еще одно общепринятое заблуждение. В учебной и монографической литературе даже в текстах критического содержания встречаются ссылки (в полной уверенности на их досто-верность) на то, что выводы квантовой теории имеют «превосходное» экспериментальное подтверждение.

Но «согласие» с экспериментом получено только для атома водорода. Оно получено с помощью не имеющего физического смысла уравнения Шредингера и представляется скорее подгонкой под известный результат, который был ранее получен в рамках теории Бора (1913 г.).

Некоторые исследователи, например А.А. Потапов [8] вообще склонны к мнению, что фактически произошла исторически значимая фальсификация выводов исходных положений квантовой механики. Убедительное доказательство несостоятельности уравнения Шредингера дано также в работах Шпенькова Г.П. [9].

Становится все более очевидным, что поставленная в 20-х годах проблема описания атома не может быть разрешена только на основе волновых и вероятностных представлений.

Вопрос достоверного описания природы вещества и физико-химических процессов, сопровождающих его превращение остается главным, и в то же время открытым, при построении теорий физического и химического взаимодействий и, возможно, на современном этапе становления науки, требует для своего решения своеобразного консенсуса с классическими (до квантовыми) воззрениями на природу этих взаимодействий.

Как будет понятно читателю из последующего изложения материала, настоящая работа не является призывом к восстановлению представлений о механистической картине Мира, процветавшей в 17-18 веках благодаря научной революции совершенной гениальными трудами Г. Галилея, П. Гассенди, И. Ньютона и Р. Декарта.

Напротив, выдвигаемая концепция находится в противоречии с ранее существовавшими взглядами, согласно которым все тела имеют внутреннее врожденное свойство побуждающее их к различному виду взаимодействий. Так же нами отвергается рассматриваемый в рамках картезианской механистической картины Мира принцип мгновенного, дистанционного физического взаимодействия тел при отсутствии каких-либо материальных посредников.

В этой связи целью данной работы является попытка выявления первопричины известных взаимодействий объектов материального мира, в первую очередь **химических**, и в том числе **каталитических превращений**, которые, с нашей точки зрения, нуждаются в корректировке существующих в научной литературе определений, и, безусловно, должны быть увязаны с характером и формой механического движения, как самих взаимодействующих тел, так и составляющих их менее масштабных структурных единиц.

С одной стороны, любые наблюдаемые природные явления, а также процессы искусственного и антропогенного происхождения представляются как результат определенного вида механического перемещения соответствующих материальных объектов различной масштабной иерархии в пространстве (возвратно-поступательного, вращательного, поступательного и их сочетаний). С другой – тот или иной вид движения и его параметры должны зависеть от природы совершающих движение объектов. Т.е. должна существовать определенная взаимосвязь между качественным многообразием объектов, относимых к «вещественной» материи и многообразием проявляемых ими свойств, являющихся следствием своеобразного, распространяющегося в окружающей среде движения как самих объектов, так и составляющих их структурных элементов.

В последующем изложении материала мы постараемся показать, что пространственное перемещение материальных объектов сколь угодно большой или малой масштабности, имеющее циклический (периодический) характер, сопровождается генерированием в окружающем пространстве волновых процессов с соответствующими энергетическими и **амплитудно-частотными** параметрами.

Применительно масштабной иерархии, именуемой **микромиром,** именно волновые процессы, генерируемые движущимися частицами в окружающем пространстве, не лишенном материального содержания, представляются определяющими при обмене энергией в тех или иных физических процессах и химических превращениях.

Издавна представления о строении материи находят своё выражение в борьбе двух концепций: прерывности (дискретности) – **корпускулярная концепция**, и непрерывности (континуальности) – **континуальная концепция**. С ними тесно связано разрешение проблемы взаимодействия материальных объектов, которые интерпретировались как концепция дальнодействия (передача действия без физической среды-посредника) и концепция близкодействия (передача действия путем контакта со средой, т.е. от точки к точке).

Объединение корпускулярной и континуальной концепций применительно химическому, в том числе каталитическому взаимодействию в единую **КОРПУСКУЛЯРНО-КОНТИНУАЛЬНУЮ** концепцию является основной задачей настоящей работы.

Предлагаемая концепция не представляет собой аналогию **концепции корпускулярно-волнового дуализма де Бройля или квантово-волнового дуализма,** отражающей **двойственное** свойство любой микрочастицы обнаруживать при движении признаки частицы (корпускулы) и волны.

Корпускулярно-континуальная концепция в своей основе призвана отразить волновую природу энергетического обмена между физически и химически взаимодействующими частицами вещества при участии материальной среды-посредника, в которой, собственно, и происходит возбуждение волновых процессов при возвратно-поступательном и вращательном движении частиц. В качестве окружающей взаимодействующие частицы вещества среды, в отличие от существовавших раннее и современных представлений о так называемом **эфире или физическом вакууме**, как представителей более низкой ступени масштабной иерархии материального мира, нами предложено **энергоинформационное поле.**

Эта новая концепция, определенно имеет право на существование, тем более, что она может пролить свет на то многообразие наблюдаемых явлений и процессов, которые по их качественному проявлению разграничивают, и относят к физическим, химическим, биологическим и т.д.

К сожалению, не всё, о чём будет изложено в данной работе, можно проверить экспериментально. Какие-то вопросы, также, вероятно, останутся без ответа. Однако мы постараемся как можно убедительней представить вниманию читателей наше видение причинно-следственной связи и природы **энергетического обмена** между взаимодействующими атомами и молекулами, в конечном итоге приводящему к химическим превращениям вещества.

При дальнейшем изложении материала, с целью сделать его максимально понятным и наглядным для широкого круга читателей, мы постарались, по мере возможности, избежать привлечения сложных формулировок и математического аппарата.

Если приведенное нами объяснение механизма химического превращения материальной субстанции сможет с большей наглядностью раскрыть сущность обсуждаемых явлений, то надеемся, что оно будет иметь приоритет над предшествующими определениями и концепциями, и вызовет понимание и одобрение читателей.

I. ГЛАВА
МАТЕРИАЛЬНЫЙ МИР – КАК ВЗАИМОСВЯЗЬ ВЕЩЕСТВА И ПОЛЯ

Вопрос о том, как устроен мир, является одним из тех, которые причисляются к разряду вечных. На протяжении всей истории человечества этот вопрос заставляет пытливую мысль задумываться над тем, что же лежит в основе строения и организации мира внешнего и мира внутреннего.

На протяжении многих веков понятие сущности материи менялось и совершенствовалось.

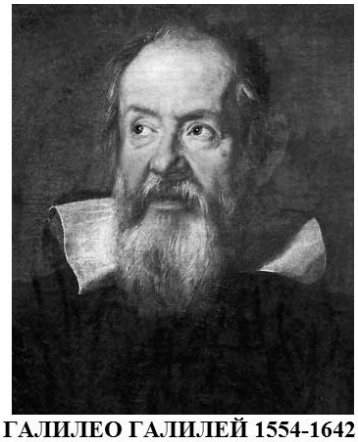
Так, древнегреческий философ Платон видел её как субстрат вещей, который противостоит их идее. Аристотель же говорил, что это нечто вечное, что не может быть ни сотворено, ни уничтожено. Позже философы Демокрит и Левкипп дали определение материи как некой основополагающей субстанции, из которой состоят все тела в нашем мире и во Вселенной.

Основы системных представлений о мироздании были созданы Галилео Галилеем (1564-1642). Его труды определили победу гелиоцентрической системы мира над геоцентрической. Особенно значительным является его вклад в механику: закон инерции, закон сложения движений, принцип относительности движения и др. Галилеем был нанесен сокрушительный удар по аристотелевским догматическим представлениям о мироздании.

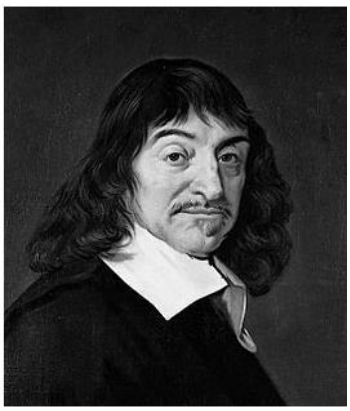
Основа мировоззрения Галилея – признание существования мира вне и независимо от человеческого сознания. Он считал, что мир бесконечен, а материя вечна. Во всех процессах, происходящих в природе, ничто не уничтожается и не порождается. Происходит лишь изменение взаимного расположения тел или их частей. Материя состоит из абсолютно неделимых атомов, ее движение – единственное, универсальное механическое перемещение.

Небесные светила подобны Земле и подчиняются единым законам механики. Все в природе подчинено строгой механической причинности [10].

Со времен Галилея развитие представлений о материальной сущности мира происходило в виде постоянной смены эпох рационализма и формализма. В течении целого столетия, в плоть до 1740 г. был период господства картезианцев – сторонников учения Рене Декарта (Renatus Cartesius) (1596-1650) о вихревой природе материи.



ГАЛИЛЕО ГАЛИЛЕЙ 1554-1642



РЕНЕ ДЕКАРТ 1596-1650

Важнейшей чертой подхода Р. Декарта был механицизм. В его представлении Материя (включая тонкую) состоит из элементарных частиц, локальное механическое взаимодействие которых и производит все природные явления [11].

Физика Декарта, в отличие от его метафизики, была материалистической: Вселенная целиком заполнена движущейся материей и в своих проявлениях самодостаточна.

Неделимых атомов и пустоты Декарт не признавал и в своих трудах резко критиковал атомистов, как античных, так и его современников.

Кроме обычной материи, Декарт выделил обширный класс невидимых тонких материй, с помощью которых пытался объяснить действие теплоты, тяготения, электричества и магнетизма.

Основными видами движения Декарт считал движение по инерции, которое сформулировал в1644г., собственно так же, как позднее движение по инерции материальных тел нашло свое отражение в основополагающих трудах Исаака Ньютона.

Материальные вихри, возникающие при взаимодействии тел в его представлении были основным видом всеобщего движения материи.

Взаимодействие он рассматривал чисто механически, основанном на соударении, и ввёл понятие количества движения, а также сформулировал, хотя и в нестрогой формулировке, закон сохранения количества движения. Теплоту и теплопередачу Декарт совершенно правильно рассматривал как происходящую от движения мелких частиц вещества.

Главные постулаты физики Декарта: отождествление протяженного пространства и материи, равенство равномерного прямолинейного движения и покоя, механицизм, геометризация пространства, отрицание пустоты, теория вихрей, а также делимость материи до бесконечности.

Под влиянием идей Декарта голландский физик, астроном Христиан Гюйгенс (1629-1695 г. г) опубликовал свой трактат о свете, построенный на гипотезе вихревого эфира.

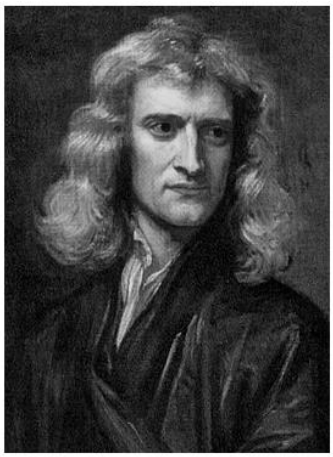
Последователи учения Декарта швейцарские физики и математики Иоганн Бернулли (1667-1748 г.г) и его сын Даниил Бернулли (1700-1782 г.г), шотландский математик Колин Маклорен (1698-1746г.г), швейцарский, немецкий, российский математик Эйлер (1707-1783г.г), а также немецкий математик, физик и изобретатель Готфрид Лейбниц (1646-1716г.г) были сторонниками близкодействия при взаимодействии материальных тел и распространения света посредством вихревого эфира [12].

Достижения естествознания XVII в. были обобщены великим английским физиком, математиком и изобретателем Исааком Ньютоном. Именно он завершил постройку фундамента нового классического естествознания. Вразрез с многовековыми традициями в науке Ньютон впервые сознательно отказался от поисков “конечных причин” явлений и законов и ограничился, в противоположность картезианцам, изучением точных количественных проявлений этих закономерностей в природе [13, 14].

Обобщив существовавшие независимо друг от друга результаты своих предшественников в стройную теоретическую систему знания (ньютоновскую механику), Ньютон стал родоначальником классической теоретической физики.

Он сформулировал ее цели, разработал методы и программу развития, которую он сформулировал следующим образом: “Было бы желательно вывести из начал механики и остальные явления природы”. В основу ньютоновского метода было положено экспериментальное установление точных количественных закономерных связей между явлениями и выведение из них общих законов природы методом индукции.

Неоценимая заслуга Ньютона была в том, что он соединил механистическую философию Декарта, законы Кеплера о движении планет и законы Галилея о движении вообще, сведя их в единую всеобъемлющую теорию. Основным понятием механической картины мира Ньютона стало понятие движения. Законы движения Ньютон утвердил, как фундаментальные законы всего мироздания.



ИСААК НЬЮТОН (1643-1727)

По его теории все тела имеют внутреннее врожденное свойство равномерного и прямолинейного движения. Любые отклонения от этого движения имеют причиной действие на тело инерции - внешней силы. Масса является мерой инертности – другого, очень важного понятия классической механики.

Ньютон предложил принцип дальнодействия, который возник в результате решения проблемы взаимодействия тел. В основе этого принципа лежит взаимодействие между телами, которое происходит мгновенно, независимо от расстояния и при отсутствии материальных посредников.

Концепция дальнодействия тесно связана с пониманием пространства и времени как особых сред, вмещающих взаимодействующие тела. В рамках механической картины мира Ньютон предложил концепцию абсолютного времени и пространства. Пространство при этом представлялось неким «черным ящиком», который вмещает тела всего мира. С исчезновением всех тел, пространство все равно продолжало бы существовать.

Механическая научная картина мира породила законы механики, которые жестко предопределяли любые события. Из них совершенно исключалась случайность. Присутствие человека в действующем мире ничего не меняло.

Согласно теории механической картины мира Ньютона, исчезновение человека с лица земли никак не повлияло бы на существование мира: он продолжил бы свое существование, как прежде. Такая теория стала приниматься как универсальная.

В физике, тем не менее, уже накапливались эмпирические данные, которые серьезно противоречили существующей механической картине мира. Параллельно системе материальных точек существовало понятие сплошной среды, которое было связано уже не с **корпускулярными** представлениями о материи, а с **континуальными**.

В конце XIX в. физики окончательно пришли к выводу, что материальный мир существует в виде дискретного вещества и непрерывного поля. В соответствии с концепцией современного естествознания вещество и поле различаются следующими признаками:

- вещество дискретно, поле непрерывно;
- вещество обладает массой покоя, а поле – нет;
- вещество малопроницаемо для вещественной субстанции, поле полностью проницаемо;
- скорость распространения поля равна скорости света, скорость же движения частиц вещества на много порядков меньше скорости распространения света.

На современном этапе развития естествознания исследователи различают следующие виды материи: **вещество, физическое поле и физический вакуум** [15].

Если первые два вида относительно легко поддаются осмысливанию, то понятие **физический вакуум** нуждается в обосновании.

Вещество представляет собой основной вид материи, по определению, обладающий массой покоя. К вещественным объектам относят: элементарные частицы, атомы, молекулы и многочисленные образованные из них материальные тела, вплоть до космических. Свойства вещества зависят от внешних условий, характера и интенсивности взаимодействия атомов и молекул, что и обусловливает различные характеристики качества, геометрических форм и агрегатного состояния веществ.

Физическое поле представляет собой особый вид материи, обеспечивающий бесконтактное, опосредованное физическое взаимодействие вещественных материальных объектов и их систем. К физическим полям исследователи относят: акустическое, магнитное, электромагнитное и гравитационное поля, поле ядерных сил, волновые поля, генерируемые соответствующими, различными по своей природе и масштабу частицами. Понятие «**Физическое поле**» восходит к основоположникам электромагнетизма Фарадею и Максвеллу.

Под этим термином понимался некий посредник, благодаря которому действие от одного тела передается к другому на расстоянии. Поле является не самостоятельным объектом, а, скорее, носителем специфичных свойств образовавших его частиц.

Согласно полевой концепции участвующие во взаимодействии частицы создают в каждой точке окружающего их пространства особое состояние – **поле сил**, проявляющееся в силовом воздействии на другие частицы, помещенные в какую-либо точку данного пространства. Таким образом, импульс, высвобожденный от одной частицы, но не поглощённый другой, является принадлежностью поля.

Физические поля распространяются в пространстве в виде волн. Поэтому можно считать, что структура поля – волновая. В этом смысле понятия «поле» и «волна» в своих проявлениях идентичны друг другу.

Первоначально выдвигалась механическая интерпретация поля как упругих напряжений гипотетической среды «эфира». Теория относительности, отвергнув эфир как особую упругую среду, вместе с тем придала фундаментальный смысл понятию поля как первичной физической реальности.

Следует заметить, что наличие у вещества и поля абсолютно противоположных свойств является идеализацией. Частицы и поля противоположны друг другу, главным образом, в человеческом сознании, которое всегда склонно классифицировать любые изучаемые объекты по наблюдаемым признакам, а так как любые реальные объекты имеют множество разных признаков или свойств, то классификация обычно проводится по доминирующим или, еще лучше, по одному доминирующему признаку. При подобной классификации частицы только дискретны, поля – только непрерывны.

По сути дела, классификация сама создаёт идеализированные образы естественных материальных объектов – идеальные частицы и идеальные поля, которые именно в силу своей идеализации не вполне адекватны реальным объектам, имеющим всегда не одно, а множество различных свойств.

Поэтому представление о сущности материи, в виде разделено существующих «вещественной» и «полевой» материи не имеет физического смысла.

С нашей точки зрения представление о поле, как о первичной субстанции, или же производной от «вещественной» материи также не имеет смысла, как представление о первичности яйца или курицы.

В материальной среде вещество и поле взаимно действуя друг на друга, образуют единую, неразделимую **систему**. Эта система может быть подвержена различного рода трансформации, но она неуничтожима и вечна, также, как вечна и неуничтожима сама материя.

В XX веке на смену классического понятия поля пришло еще две концепции. Первая из них являлась подменой физического понятия поля математическим пространством. Это так называемый путь геометризации физики, наиболее известным примером которого является общая теория относительности. Вторая модель обменного взаимодействия нашла свое воплощение в квантовой теории. В этом случае в связи с необходимостью получить дискретные характеристики частиц и процессов, вместо непрерывного поля используется понятие о виртуальных частицах – переносчиков взаимодействия в так называемом физическом вакууме.

Физический вакуум – это, как утверждается, низшее энергетическое состояние квантового поля. Этот термин был введен в квантовую теорию поля для описания некоторых, не нашедших объяснения, с точки зрения современной физической науки, процессов, происходящих в сфере микро-масштабной иерархии материального мира. Предполагается, что среднее число частиц - квантов поля в физическом вакууме равно нулю, однако в нем могут рождаться частицы в промежуточных состояниях, существующие чрезвычайно короткое время.

В соответствии с предлагаемыми определениями, физический вакуум представляет собой множество всевозможных виртуальных частиц и античастиц, которые в отсутствии внешних полей не могут превратиться в реальные. Исходя из обсуждаемых в литературе свойств физического вакуума, в нем непрерывно образуются и исчезают пары частиц–античастиц: электрон–позитрон, нуклон–анти-нуклон... Физический вакуум наполнен такими «не вполне родившимися», появляющимися и исчезающими частицами. Они не поддаются регистрации, поэтому и называются виртуальными. Однако при определенных обстоятельствах виртуальные частицы все же почему-то становятся реальными.

Стимулом стойкого интереса к физическому вакууму является надежда ученых на то, что он откроет доступ к океану экологически чистой «вакуумной» энергии. Очевидно, что эти надежды не беспочвенны. В рамках квантовой электродинамики теория указывает на реальность существования в физическом вакууме того самого «океана» энергии. Плотность энергии вакуума **W** определяется соотношением [16]:

$$W = \alpha \int_0^{\nu_{\max}} \frac{1}{2} h\nu \cdot \nu^2 d\nu , \qquad \text{(I.1)}$$

где: h – постоянная Планка, α – подгоночный коэффициент, ν – частота.

Из определений квантовой электродинамики также следует, что энергия вакуума может быть очень большой. Однако, вследствие высокой симметрии вакуума, непосредственный доступ к этой энергии весьма затруднителен. В результате, находясь, по существу, среди океана энергии, человечество вынуждено пользоваться только традиционными способами ее получения, основанными на сжигании природных энергоносителей. Тем не менее, при нарушении симметрии вакуума доступ к океану «вакуумной энергии» возможен.

Поэтому внимание исследователей привлекают новые физические эффекты и феномены в надежде на то, что они позволят заставить физический вакуум "работать".

Как уже упоминалось, при достижении критического уровня возбуждения физический вакуум порождает элементарные частицы – электроны и позитроны. Поэтому многих исследователей интересует способность вакуума генерировать электроэнергию.

Так называемый Эффект Казимира указывает также на возможность извлечения механической энергии из вакуума. Эффект Казимира очень популярен в среде любителей «патологической физики». По их мнению, с его помощью можно на основе энергии физического вакуума безгранично извлекать вещественную материю, создать вечный двигатель, перемещаться со скоростью больше скорости света и т.п.

Безусловно, фантазии, возникающие на почве эффектов, приписываемых физическому вакууму не имеют границ.

В этой связи вспоминается остроумное высказывание выдающегося сатирика Аркадия Райкина в его миниатюре «Рационализатор» по поводу фокусника, достающего из «пустого» ведра всевозможную живность: голубей, кроликов и кур. «Ты кто – фокусник? У тебя из ведра куры вылетают? Так иди, – обеспечь народ курями!».

На самом же деле эффект, свидетельствующий о наличии непустого квантового вакуума, впервые обнаруженный голландским теоретиком Хендриком Казимиром еще в 1948-м году, считается вполне приемлемым и реалистичным [17].

Основан он на том, что энергия электромагнитного поля в вакууме не равна нулю, а постоянно флуктуирует вокруг некоего среднего значения, называемого «нулевой точкой».

Казимир доказал, что если две параллельные незаряженные проводящие плоскости, находящиеся очень близко друг от друга, поместить в вакуум, то силы, возникающие в результате колебаний поля, будут оказывать на внешние стороны плоскостей большее давление, чем на внутренние, в результате чего плоскости будут сближаться.

Достижению реальных результатов, в плане практического использования энергии физического вакуума, мешает отсутствие однозначного понимания его природы.

По современным представлениям в основе всех физических явлений лежат квантованные поля. Вакуумное состояние является основным состоянием любого квантованного поля. Отсюда следует, что физический вакуум является самым фундаментальным видом физической реальности [18].

В настоящее время преобладает концепция, в рамках которой считается, что вещество происходит из физического вакуума и его свойства также вытекают из свойств физического вакуума.

Я. Б. Зельдович пытался исследовать даже более амбициозную проблему – происхождение всей Вселенной из вакуума [19]. Он показал, что твердо установленные законы Природы при этом не нарушаются. Строго выполняются закон сохранения электрического заряда и закон сохранения энергии. Единственный закон, который не выполняется при рождении Вселенной из вакуума – это закон сохранения барионного заряда.

Остается непонятным, где сосредоточено то огромное количество антивещества, которое должно было появиться из физического вакуума одновременно с веществом нашей Вселенной. Поэтому физический вакуум по-прежнему остается загадочным, воображаемым объектом.

Согласитесь, что имеющиеся в настоящее время представления о физическом вакууме пока еще трудно воспринимаются и подчиняются осмысливанию.

Для того, чтобы облегчить восприятие излагаемого далее материала, предлагаем кратко ознакомить читателя с некоторыми подходами и определениями, которые и по сей день используются при формировании концепций мироздания.

Как уже было отмечено выше, еще с самых древнейших времен человечества в естествознании существовали две противоположных концепции в описании природы материального мира, одна из них – **континуальная** концепция (от лат. **continuum** – непрерывный) Анаксагора – Аристотеля. Эта концепция базировалась на идее непрерывности, внутренней

однородности, «сплошности» и, по-видимому, была связана с непосредственными чувственными восприятиями человеком окружающей природы.

Согласно данной концепции материю можно было делить до бесконечности, и эта характеристика является критерием ее непрерывности.

Другое представление о строении материи – это **атомистическая, корпускулярная** концепция (от лат. **corpuskulum** – частица) Левкиппа – Демокрита, которая была основана на дискретности пространственно-временного строения материи и отражала уверенность в возможности деления материальных объектов на части лишь до определенного предела – до **атомов**, которые в своем бесконечном разнообразии (по величине, форме, порядку) сочетаются различными способами и порождают все многообразие объектов и явлений реального мира. Конечно, атомы древнегреческих философов не имели ничего общего, кроме названия (атом означает «неделимый»), с нашим представлением об этих объектах. При таком подходе необходимым условием движения и сочетания реальных атомов является существование **пустого пространства.**

Таким образом, корпускулярный мир Левкиппа – Демокрита образован двумя фундаментальными началами – атомами и пустотой, а, собственно, материя при этом обладает атомистической структурой. Атомы по их представлению не возникают и не уничтожаются, их вечность проистекает из бесконечности времени.

Эти представления о структуре материи просуществовали фактически без существенных изменений вплоть до начала XX века.

Какие-то высказанные определения, при этом, не нуждаются в комментариях, так как представляют интуитивную ясность, какие-то нуждаются в более детальном рассмотрении.

Корпускулярная концепция сформировалась под влиянием механической картины мира, метафизических материалистических представлений о материи и формах ее существования. Основу этих представлений составили идеи и законы механики, которые в XVII в. составляли самый разработанный к тому времени раздел физики.

По сути дела, именно механика явилась первой фундаментальной физической теорией, идеи и принципы которой являли собой совокупность наиболее существенных знаний о физических закономерностях, и наиболее полно отражали физические процессы в природе.

Основу механической картины мира составила теория атомов, согласно которой материя имеет дискретную (прерывистую) структуру.

Весь мир, включая человека, механическая картина рассматривала как совокупность огромного числа неделимых материальных частиц – атомов. Они перемещаются в пространстве и времени в соответствии с немногими законами механики. Материя есть вещество, состоящее из мельчайших, неделимых, абсолютно твердых движущихся корпускул (атомов). В этом заключалась вся суть **корпускулярных** представлений о материи.

Законы механики, которые регулируют движение атомов и любых материальных тел, считались фундаментальными законами мироздания. Поэтому ключевым понятием механической картины мира было понятие движения, которое понималось как механическое перемещение в пространстве. Считалось, что тела обладают внутренним «врожденным» свойством двигаться равномерно и прямолинейно, а отклонения от этого движения связаны с действием на тело внешней силы (инерции). Единственной формой движения является механическое движение, т. е. изменение положения тела в пространстве с течением времени, и любое движение можно представить, как сумму пространственных перемещений.

Согласно механистической картине Мира все тела взаимодействуют только механически через столкновение или мгновенное действие гравитационной силы. Поскольку каждое тело определяется параметрами положения и состояния, а действующие на него силы складываются, возможно точное прогнозирование событий на основании расчета характеристик движения и взаимодействия.

Несмотря на категоричность корпускулярной концепции, в недрах механической картины мира стали складываться элементы новой – **континуальной** теории и электромагнитной природы мироздания.

Континуальная теория рассматривает повторяющиеся непрерывные процессы, такие, как колебания, а также вращения, которые происходят в окрестности некоторого среднего положения материальных тел различной масштабности. Очевидно, что при наличие в пространстве подобных колебаний (возвратно-поступательных и вращательных движений материальных объектов), в окружающей среде, не лишенной абсолютно материального содержания, возникают волновые процессы, исследование природы которых и является предметом приложения континуальной теории.

Однако, на протяжении всего XIX в. попытки объяснить механизм известных к тому времени волновых процессов электромагнитной природы в рамках механической картины мира оказались невозможными: электромагнитные явления принципиально отличались от механических.

Наибольший вклад в формирование континуальной теории и электромагнитной картины мира внесли работы М. Фарадея и Д. Максвелла.

Теория электромагнитного поля Д. Максвелла ознаменовала собой начало нового этапа в физике. В соответствии с этой теорией мир стал представляться единой электродинамической системой, построенной из электрически заряженных частиц, взаимодействующих посредством электромагнитного поля.

Таким образом, эти две выдвинутые теории (корпускулярная и континуальная) описывающие природу материи, по существу, определили всю дальнейшую историю развития естествознания, вплоть до XX в.

На основе упомянутого подхода к описанию мироздания выделяют следующие масштабные уровни организации материи: **микромир, макромир и мегамир.**

Микромир – это область предельно малых, непосредственно ненаблюдаемых материальных микрообъектов, размер которых исчисляется в диапазоне от 10^{-8}до10^{-16} см, а время жизни – от бесконечности до 10^{-24} с. Это мир характеризуется качественной масштабной иерархией: от молекул, атомов до элементарных частиц.

История исследования объектов микромира началась в 1895г. благодаря открытию Дж. Томсоном электрона – отрицательно заряженной частицы, входящей в состав всех атомов.

Поскольку электроны имеют отрицательный заряд, а атом в целом электрически нейтрален, то было сделано предположение о наличии помимо электрона и положительно заряженной частицы, названной Эрнестом Резерфордом – протон (1919г.). Масса электрона составила по расчетам 1/1836 массы протона.

На основании имеющихся к тому времени экспериментальных данных, свидетельствующих о наличие в атомах разно-заряженных частиц, было предложено несколько моделей строения атома.

В 1902г. английский физик Уильям Томсон (лорд Кельвин) предложил первую модель атома – положительный заряд распределён в достаточно большой области, а электроны вкраплены в него, как «изюм в пудинг».

В 1911г. Резерфорд предложил планетарную модель атома, которая напоминала Солнечную систему: в центре находится атомное ядро, а вокруг него по своим орбитам движутся электроны. Ядро имеет положительный заряд, а электроны – отрицательный. Вместо сил тяготения, действующих в Солнечной системе, в атоме, по определению, должны действовать электрические силы.

Электрический заряд ядра атома, численно равный порядковому номеру в периодической системе Менделеева, уравновешивается суммой зарядов электронов, в следствие чего – атом электрически нейтрален.

Планетарная модель атома соответствует современным представлениям о строении атома с уточнениями, что движение электронов не может быть описано законами классической механики и имеет квантово-механическое описание.

В 1913г. великий датский физик Нильс Бор применил принцип квантования при решении вопроса о строении атома и характеристике атомных спектров. Модель атома Бора базировалась на планетарной модели Резерфорда и на разработанной им самим квантовой теории строения атома.

Бор выдвинул гипотезу строения атома, основанную на двух постулатах, совершенно несовместимых с классической физикой:

1) в каждом атоме существует несколько стационарных состояний (говоря языком планетарной модели, несколько стационарных орбит) электронов, двигаясь по которым электрон может существовать, не излучая;

2) при переходе электрона из одного стационарного состояния в другое атом излучает или поглощает порцию энергии.

В конечном итоге точно описать структуру атома на основании представления об орбитах точечных электронов, согласно Бору принципиально невозможно, поскольку таких орбит в действительности не существует.

Теория .Бора представляет собой как бы пограничную полосу первого этапа развития современной физики. Это последнее усилие описать структуру атома на основе классической физики, дополняя её лишь небольшим числом новых предположений. Создавалось впечатление, что постулаты Бора отражают какие-то новые, неизвестные свойства материи, но лишь частично.

Ответы на эти вопросы были получены в результате развития **квантовой механики**.

Выяснилось, что атомную модель Бора не следует понимать буквально, как это было вначале. Процессы в атоме в принципе нельзя наглядно представить в виде механических моделей по аналогии с событиями в макромире.

Даже понятия пространства и времени в существующей в макромире форме оказались неподходящими для описания микрофизических явлений. В результате атом в представлении физиков-теоретиков всё больше и больше становился абстрактной сущностью, описываемой суммой соответствующих математических уравнений.

С позиций квантовой науки считается, также. что элементарные частицы обладают как волновыми, так и корпускулярными свойствами и в их проявлении наличествует **корпускулярно-волновой дуализм**, согласно которому реально существующие в природе материальные микроскопические объекты могут при определённых условиях проявлять свойства классических волн, а при других определённых условиях – свойства классических частиц. Количественное выражение принцип корпускулярно-волнового дуализма получает в идее **волн** Луи де Бройля. [20].

В действительности квантовые объекты не являются ни классическими волнами, ни классическими частицами, приобретая свойства первых или вторых лишь в некотором приближении, справедливом при определённых условиях.

В середине 60-х гг. XX в. учеными была предложена кварковая модель строения вещества. В соответствии с этой моделью любой **адрон**[1] может быть представлен в виде набора из двух или трех кварков – частиц, имеющих дробный электрический заряд. Следует заметить, что представление элементарных частиц в виде комбинации кварков – это лишь удобная теоретическая модель. Поиски свободных кварков в экспериментах на ускорителях или в составе космических лучей пока не дали положительных результатов. Тем не менее большинство ученых считает, что кварки действительно существуют, так как о предсказываемых свойствах кварков свидетельствуют многочисленные косвенные эксперименты. Во всяком случае, согласно современным представлениям, атомное ядро – это уже не набор протонов и нейтронов, а совокупность определенного числа кварков, связанных между собой. Например, ядро гелия, состоящее из двух протонов и двух нейтронов, представляется как совокупность 12 кварков.

В этой связи закономерен вопрос: являются ли объективные представления о пределе делимости объектов микромира зависимыми от технического уровня инструментария экспериментальной физики, являющегося объектом макромира, или не зависимо от возможности экспериментов их можно считать бесконечно делимыми?

Макромир – это мир нашего обитания, мир материальных объектов, соизмеримых по своим масштабам с предметами, окружающими человека. На этом уровне пространственные величины измеряются от доли миллиметра до километров, а время – от долей секунды до n-ного количества лет. Макромир представлен веществом и телами различной качественной природы, находящимися в различных агрегатных состояниях, живыми организмами, собственно, человеком и результатами его деятельности.

Мегамир – сфера огромных космических масштабов и скоростей, расстояние в которой измеряется астрономическими единицами (1 а. е. = 8,3 световых минуты), световыми годами (1 световой год = 10 трлн. км) и парсеками (1пк = 30 трлн. км), а время существования космических объектов – вплоть до бесконечности. К этому уровню относятся наиболее крупные материальные объекты: планеты и их системы, звезды, галактики и их скопления, образующие метагалактики и в целом – Вселенная.

Таким образом, рассматривая материальный мир как «симбиоз» вещества и поля, констатируем, что **вещество** представляется как вид материи, обладающий **корпускулярными** свойствами, а для его характеристики используются такие понятия, как масса покоя, агрегатное состояние, поглощение, отражение и пропускание электромагнитных волн, электро- и теплопроводность, спин, заряд и другие параметры.

Поле же трактуется как вид материи, состояние которого описывается напряженностью, потенциалом, а также такими характеристиками волновых процессов, как длина волны, ее частота, амплитуда, и изменениями этих величин в пространстве и времени.

---

[1] **Адроны** (от греч. hadros – большой, сильный) – частицы, участвующие в сильном взаимодействии (как и во всех остальных). Это самый обширный класс частиц. Адронов несколько сотен. Адроны имеют размер около 10^{-13} см и состоят из кварков. Адроны, состоящие из трёх кварков, называются барионами, состоящие из кварка и антикварка – мезонами. Наиболее известные адроны - протон и нейтрон. В класс адронов входят также гипероны Λ, Σ^+, Σ^0, Σ^-, π-мезоны, K-мезоны и другие частицы. В свободном состоянии все адроны (за исключением, возможно, протона) нестабильны, т.е. распадаются. Адроны, распадающиеся за счёт сильного взаимодействия, имеют время жизни 10^{-22}–10^{-23} с и называются резонансами (Δ^-, Δ^0, Δ^+, Δ^{++} и др.). Адроны, распадающиеся за счёт электромагнитного и слабого взаимодействий, имеют время жизни $>>10^{-23}$ с (Σ^+, Σ^0, Σ^- и др.). Наумов А. И. Физика атомного ядра и элементарных частиц. - М., Просвещение, 1984. - С. 269.

Вещество и **поле** сосуществуют и объединены в общую концепцию материи, согласно которой, **материя** – бесчисленное множество всех сосуществующих в мире объектов и систем, совокупность их свойств и связей, отношений и форм движения. Она включает в себя не только непосредственно наблюдаемые объекты и тела природы, но и все те, которые **не даны** человеку в его физическом восприятии.

Приводя существующие концепции, используемые при описании сущности материального мира нельзя обойти концепцию **эфира**.

Эфир – понятие, возникшее и развиваемое древнегреческой и европейской философией. В японской философии эфиру соответствует сверхъестественная сила «мукёку». В китайской философии эфиру соответствует энергия «ци» заполняющая пустое пространство «тайсю».

В индийской философии предметной сущности эфира соответствуют такие понятия, как «майя», «пракрити», «прана» и «акаша», хотя последние два понятия имеют отношение к духовной энергии.

Представление об эфире, как материальной сущности нашло отражение в трудах великих ученых и изобретателей.

Так Декарт Р. (1596-1650) считал свет поступательным движением некой разряженной материи [21]. Гюйгенс Х. (1629-1695) считал свет передачей движения от одной частицы эфира к другой [22].

В трудах Ньютона эфир упоминается очень редко (в основном в ранних работах), хотя в личных письмах он иногда позволял себе «измышлять гипотезы» о возможной роли эфира в оптических, электрических и гравитационных явлениях. В последнем абзаце своего основного труда «Математические начала натуральной философии» Ньютон пишет: «Теперь следовало бы кое-что добавить о некоем тончайшем эфире, проникающем во все сплошные тела и в них содержащемся».

Ломоносов М. В. (1711-1765), автор толкования гравитации, как давления эфира [23].

Фарадей М. (1791–1867) считал электромагнитные поля особыми состояниями эфира.

Менделеев Д. И. (1834–1907) понимал мировой эфир, как легчайший химический элемент, названный им – Ньютоний. Ещё в ранних работах по периодичности химических свойств элементов Менделеев предполагал, что эфир мог быть специфическим состоянием газов при большом разрежении или особым газом с очень малым весом. [24].

Максвел Дж. В свое время активно занялся популяризацией науки. В 1873 году он написал несколько статей для энциклопедии «Британика» («Атом», «Притяжение», «Эфир» и другие).

В том же году, когда вышел его «Трактат об электричестве и магнетизме», была опубликована небольшая книга «Материя и движение». До последних дней жизни он трудился над книгой «Электричество в элементарном изложении», вышедшей в 1881 году. В своих популярных сочинениях он позволял себе более вольно излагать свои идеи, а также взгляды на атомно-молекулярное строение тел (и даже эфира). В этих сочинениях Максвел делился с читателями своими сомнениями (например, по поводу неделимости атомов или бесконечности мира).

Так, или иначе, в представлениях сторонников концепции эфира, Вселенная по своей природе – дуальна. Она состоит из **Эфирного мира** (эфирной материи) и **Физического мира** (физической или атомической материи). При этом, эфир является первоматерией во Вселенной. Предполагалось, что из эфирной материи образуется физическая материя, а последняя, разлагаясь, опять становится эфиром. В этом состоит главный закон существования Вселенной.

Этой гипотезы придерживался и К. Э. Циолковский (1857-1935). В своей работе «Очерки о Вселенной» (1928) он писал: «Разве разгадано строение атома и его частей? Ряд противоречащих друг другу гипотез не есть еще истина.... Теперь нашли, что атом делим и состоит из меньших частиц – протонов и электронов. Есть намек на то, что и последние составлены из еще меньших частиц – эфирных» [25].

Как видно, эфир имеет достаточно древнюю историю, восходя к самым началам известной истории культуры человечества. Более поздняя история эфира многократно описана, пересказывать ее нет особой необходимости. Свой вклад в развитие различных теорий, гипотез и моделей эфира внесли: Эпикур, Тит Лукреций Кар, Платон, Ибн Сина (Авиценна), Ибн Рушд (Аверроэс), Р. Декарт, И. Ньютон, М. В. Ломоносов, Л. Эйлер, Лесаж, Г. Гельмгольц, М. Фарадей, Дж. К. Максвелл. Х. Лоренц, Г. Герц, В. Томсон (Лорд Кельвин), Дж. Дж. Томсон, И. О. Ярковский и многие, многие другие. Из советских ученых наиболее выдающийся вклад в это направление сделал ленинградский академик Владимир Федорович Миткевич. Несмотря на общий правильный методологический подход к проблеме эфира, практически всеми авторами теорий, моделей и гипотез эфира были допущены определенные ошибки.

Так из приводимых концепций эфира вытекает, что эфирная материя является автономным, самодостаточным образованием, определяющим свойства физической материи, а все наблюдаемые процессы и явления в Природе определяются взаимодействием эфирного и физического миров.

Электричество, магнетизм, тепло, свет, химические реакции – все эти явления есть результат проявления эфирной материи в физическом мире. Физическая материя без эфирной материи мертва.

Среди работ современных последователей и продолжателей развития эфирной теории, наиболее результативными следует признать работы В. А. Ацюковского – автора нового направления в физике – **эфиродинамики** [26].

Согласно положениям эфиродинамики Ацюковского, эфир – мировая среда, заполняющая все мировое пространство, образующая все виды вещества и ответственная за все виды взаимодействий. Эфир представляет собой реальный, т.е. вязкий и сжимаемый, газ. Этот газ состоит из существенно более мелких, чем элементарные частицы вещества, частиц, которые целесообразно назвать так, как они назывались в древности Демокритом, – **а’мерами**, т.е. физически неделимыми частями материи. Разумеется, свойством неделимости они наделены условно, временно, до накопления сведений о разнообразии амеров и их взаимных превращениях и преобразованиях.

Перемещения амеров в пространстве и их взаимные соударения заставляют полагать, что для частей амеров также характерны законы механики и что части амеров также образуют среду, заполняющую мировое пространство. Эта среда также газоподобна, ее элементы мельче амеров, а скорости перемещения в пространстве существенно выше, чем скорости перемещения амеров. Совокупность этих частиц в пространстве представляет собой эфир-2, более тонкий, чем эфир-1, образованный амерами. Однако та же логика, примененная к эфиру-2, заставляет считать его элементы состоящими из эфира-3 и так до бесконечности.

На эфир распространяются все законы обычной газовой механики, поскольку на всех уровнях организации материи действуют одни и те же законы. Газовая механика прошла определенный путь развития в других областях естествознания и теперь может быть с успе-

хом использована для расчетов параметров как самого эфира, так и всех материальных образований, строительным материалом для которых он является, и всех видов взаимодействий, которые он обусловливает своими движениями.

На основе этих представлений разработаны вихревые модели структур основных устойчивых микрочастиц – протона, нейтрона, электрона, позитрона, фотона, а также модели ядер с учетом энергий взаимодействий нуклонов, модели атомов и некоторых молекул; разработаны модели электрического и магнитного полей, сделаны попытки раскрытия сущности электрического, магнитного, сильного и слабого ядерных взаимодействий, сущности гравитационного взаимодействия. Показан кругооборот эфира в пределах устойчивой спиральной галактики и механизм взаимодействия галактик.

Примечательно, что в трудах Ацюковского, известные фундаментальные взаимодействия, включая гравитацию, трактуются ни как проявления «врожденных», биографических свойств материи, а как результат своеобразного движения в пространстве структурных элементов, относящихся к нижней ступени масштабной иерархии, составляющих те или иные взаимодействующие объекты материального мира.

Современная наука вот уже более 100 лет (со времени создания специальной теории относительности) существование эфира отрицает, все более погружаясь в трясину грубого материализма. Замена Вселенской субстанции под названием «эфир» на «вакуум», а затем на «физический вакуум» завела науку в тупик. Ибо существующая теория физического вакуума, в котором из ничего могут рождаться элементарные частицы, различные физические поля и др. – это по существу негласное признание существования эфирной среды и собственно самого **Эфира.**

Деление материи Вселенной на эфирную и физическую является условным, и оно определяется уровнем наших знаний. В настоящее время к физической материи относят все те ее структуры, которые мы можем исследовать существующими методами и приборами в лабораторных и натурных условиях. Эфирная же материя – это материя на совершенно ином масштабном уровне, отличающимся от привычных нам масштабных категорий на десятки порядков. Поэтому познание материальной сущности эфира пока еще находится за пределами возможности современной науки и техники.

По нашему мнению, в свете предлагаемой в данной работе концепции химического взаимодействия веществ, гипотеза о существовании среды-посредника при осуществлении этих взаимодействий, требует уточнения (корректировки) ряда устоявшихся в современной науке положений.

При дальнейшем изложении материала нами будут использованы только те свойства «эфира» или какой-либо альтернативной среды, которые проявляются в качестве посредника, участвующего в энергетическом обмене химически взаимодействующих молекул вещества.

Завершая данную главу, хотелось бы коснуться еще одного вопроса касающегося сосуществования в материальном мире вещества и поля, дискутируемого на протяжении уже нескольких столетий – вопроса о конечности, либо бесконечности масштабной делимости самого мира материи.

Так как по определению Материя – суть бесконечное множество всех сосуществующих в мире объектов и систем, совокупность их свойств и связей, отношений и форм движения, включающей в себя не только непосредственно наблюдаемые объекты и тела природы, но и все те, которые не даны человеку в его ощущениях [27], то закономерен вопрос, проявляется ли категория материи в существовании только признанных официальной наукой микро-, макро-, и мега-миров, или она представлена **бесконечным количеством и**

многообразием миров и их структурном подобием. Т.е. справедлива или нет, так называемая **Фрактальная** теория [28], или теория **Бесконечной вложенности материи**?

Названная теория выдвигает на первый план тот факт, что глобальная иерархия природы является дискретной и бесконечной, но для удобства восприятия и познания, в ней особо выделяются атомный, звёздный и галактический уровни.

Фрактальная теория утверждает также, что космологические уровни являются строго само-подобными, так что для каждого класса объектов или явлений в данном масштабном уровне есть аналогичный класс объектов или явления в любом другом масштабном уровне.

Самоподобные аналоги объектов и явлений принадлежащих различным уровням масштабной иерархии имеют совпадающую морфологию, а также законы движения – кинематику и динамику. Таким образом, теория утверждает, что объект, относящийся к любой масштабной иерархии имеет вложенную в него собственную систему объектов более низкой масштабности, а генерируемые им в окружающем пространстве электромагнитные волны состоят из генерируемых вложенными объектами электромагнитных волн также более низшего масштабного уровня.

Основные положения этой теории можно сформулировать следующим образом:

1. В теории отсутствуют элементарные частицы материи как таковые. Вещество представляется бесконечно делимым, в противоположность теории атомизма, сводящейся к поиску минимальной единицы материи;
2. Вселенная состоит из бесконечного числа вложенных фрактальных уровней материи с подобными друг другу характеристиками;
3. Каждый уровень материи включает в себя носители с определённым спектром размеров и масс. Материя самоорганизуется в энергетически стабильные состояния;
4. Ход времени и вычислений гораздо быстрее на микроуровне и медленнее на макроуровне;
5. Каждый тип «элементарных» частиц (электроны, нуклоны и т. д.) не состоит из строго одинаковых по массе и размеру частиц;
6. Вселенная вечна. При этом, носители материи постоянно рождаются и затем трансформируются в носители своего и/или других масштабных уровней; Тем самым, теория выходит за пределы не только атомизма, но и так называемого Большого взрыва, ограничивающего историю мироздания моментом возникновения Вселенной;
7. Пространство имеет дробную размерность, стремящуюся к 3 (трём). Точное число зависит от строения материи и её распределения в пространстве. Время в данной теории – самостоятельная от пространства координата, и является производным от скорости движения материи;
8. Действие сил гравитации и электромагнетизма может быть объяснено модифицированной теорией Фатио –Лесажа[2] (Подробнее см. II главу и ссылку [29]).
9. Предполагается, что электромагнитное поле является гравитационным полем нижележащего масштабного уровня материи;
10. Имеется различие между понятиями «количество материи» и гравитационная масса.

[2] Теория утверждает, что сила гравитации – это результат своеобразного движения крошечных частиц, распространяющихся на высокой скорости во всех направлениях во Вселенной. Если тело изолировано от других тел в пространстве, то оно подвергается внешнему, равновеликому ударному действию этих частиц, приводящему к гравитационному коллапсу. Если же тело соседствует в пространстве с каким-либо другим телом, то в результате взаимного экранирования внешнего воздействия частиц, между телами возникает зона «разряжения», являющаяся причиной гравитационного притяжения тел.

Из рассмотренных положений фрактальной теории следует вывод, что окружающая нас Вселенная — не единственная, нас может окружать бесконечное множество других вселенных. Возможно, также, что наш мир представляет собой лишь часть Мультимира – гипотетического множества всех возможных параллельных вселенных и миров.

Теория бесконечной вложенности Вселенной (фрактальная теория) – это альтернативная философская и космологическая теория, не входящая в стандартные академические области науки, и в настоящее время является не признанной. Однако, как считают исследователи, опираясь на теорию относительности Эйнштейна, создание такой теории возможно.

Коль скоро во фрактальной теории Мировой материи обозначено ее структурное подобие, то естественно предположить, что и проявления структурно подобных объектов **микромира** и **мегамира,** относящихся к разным уровням масштабной иерархии, должны подчиняться одним и тем же законам. Положения же, выдвинутые официальной наукой, согласно которым описание процессов, происходящих в микромире с позиции законов классической физики невозможно, по-видимому являются спорными, в силу чрезвычайно высокой скорости протекания этих процессов и отсутствия на сегодняшний день инструментария, способного идентифицировать эти процессы.

Действительно, если принять во внимание, что процессы, протекающие в мега-мире, мире квазаров и сверхскоплений галактик имеющих пространственное измерение порядка $6{,}0\cdot10^{40} – 3{,}7\cdot10^{36}$ м протекают с характеристической частотой $2{,}5\cdot10^{-60} – 5{,}3\cdot10^{-54}$ Гц, а процессы, имеющие место в микромире, протекающие с участием атомов и молекул, имеющих линейные размеры порядка $1{,}3\cdot10^{-12} – 9{,}9\cdot10^{-15}$м и частоту $2{,}6\cdot10^{19} – 3{,}8\cdot10^{22}$ Гц [30], то становится понятной несостоятельность попыток измерения этих миров «общим аршином».

В настоящее время возник новый оригинальный философский подход к познанию мира, основанный на принципе аналогий или принципе подобия в применении к таким далеким друг от друга, а потому удобным для сравнения системам, как атомы и звездные системы.

Так как строение Солнечной системы было изучено задолго до момента открытия атомной структуры, то неудивительно, что одной из первых моделей атома была планетарная модель. Но поскольку считалось, что в атомах и молекулах эффективной действующей силой является электромагнитная, а для звезд такой силой является гравитационная, то подобию этих систем практически не уделялось должного внимания.

В то же время обращает на себя внимание удивительный факт, что диапазон масс известных ядер от легчайшего водорода до самого тяжелого элемента под номером **112** составляет **277** атомных единиц массы, а диапазон масс от самых легких звезд до самых массивных для **99,99 %** всех звезд дает величину, также близкую к **277**? Отсюда один шаг для того, чтобы ядрам атомов каждого химического элемента поставить в соответствие определенные звезды, используя один и тот же коэффициент подобия по массе. Таким образом оказывается, что Солнечная система по массе подобна атому кислорода.

Из астрономических наблюдений следует, что до 70 % всех звезд являются двойными или кратными, то есть образуют связанные звездные пары, тройки, четверки и т.д. Поскольку средние расстояния между такими системами звезд большие, то можно считать, что звездный газ подобен весьма разреженному смешанному молекулярному газу.

Для определения геометрического коэффициента подобия между атомными и звездными системами используются три вида отношений:

1. Между характерными удалениями компонентов звездных пар друг от друга и длинами связей соответствующих молекул.

2. Между размером Солнечной системы и размером соответствующего ей атома.
3. Между радиусом Солнца и радиусом ядра соответствующего ему атома.

Во всех трех случаях обнаруживается один и тот же порядок величины для геометрического коэффициента подобия, которая по оценочным представлениям равна $10^{-20} – 10^{-30}$.

Анализ зависимости полной энергии звезд главной последовательности от их массы показывает, что выполняется обобщенный закон Эйнштейна, связывающий полную энергию звезды $\boldsymbol{E}$ (без учета энергии покоя) и ее массу M: $\boldsymbol{E = -MC_x^2}$, где внутренняя характерная скорость частиц звезды $\boldsymbol{C_x}$ порядка 220 км/с.

Для соответствующих атомов и звезд главной последовательности (ГП) выполняется условие подобия энергий: отношение энергии покоя ядра атома к энергии связи электронов равно отношению полной энергии звезды $\boldsymbol{E}$ к гравитационной энергии связи планет.

Наиболее доступным примером для демонстрации энергетического подобия атомарных и звездных структур, по-видимому является сопоставление энергий ионизации атома кислорода и энергий связи между Солнцем и планетами .

Отсюда следует, что масштабное измерение отличается от обычных трёхмерных пространственных измерений, и является особой степенью свободы. При изучении носителей материи, олицетворяющих масштабное измерение, выявляется фрактальность космических систем, их **самоподобие,** иерархичность устройства и вложенность малых систем в большие. Переход от некоторого уровня материи ко всё более низшим уровням обнаруживает глубину пространства-времени – объекты уменьшаются по массе и размерам, а скорость локального течения времени с точки зрения внешнего наблюдателя увеличивается.

Считается, что с физической точки зрения масштабное измерение не может свестись просто к пространственному пропорциональному изменению формы и объёма тел. Если имеется небольшая деревянная модель многоэтажного здания, то построенное в натуральную величину здание не сможет существовать, так как из-за своего веса оно раздавит нижние этажи.

Причина этого в том, что с увеличением размера масса растёт пропорционально кубу этого размера, то есть гораздо быстрее. Отсюда следует, что подобные друг другу тела на разных уровнях материи не могут состоять из одного и того же вещества в том же самом состоянии.

Свойства вещества должны быть такими, чтобы на каждом масштабном уровне материи обеспечивать устойчивое существование объектов. Как правило, по мере увеличения размеров объектов при переходе с одного уровня материи на другой, происходит уменьшение плотности вещества объектов и характерной скорости движения этого вещества. Последнее можно понимать, как замедление времени подобных процессов. Например, чем больше по размерам объекты, тем больше времени занимает у них один оборот вокруг своей оси при вращении, дольше длятся другие типичные процессы.

В соответствии с изменением физических параметров вещества на разных уровнях материи происходит также изменение действующих сил.

Если на уровне планет и звёзд основной силой является привычное для земного наблюдателя гравитационное взаимодействие, формирующее шаровидную форму тел и управляющее их движением вокруг гравитирующих объектов, то на атомном уровне такую же роль может играть гравитация, но превышающая на несколько порядков по своей величине гравитационные силы, характерные для объектов нашей Вселенной.

Однако, если следовать данной логике, то характеристика структурных элементов материальных образований, таких, например, как плотность, деформационная устойчивость и

т.п., должна зависеть от принадлежности объектов к той или иной ступени масштабной иерархии.

С нашей же точки зрения, эти представления по меньшей мере противоречат утверждению о единстве фундаментальных законов существования материи, не зависимо от ее масштабности. Иными словами, для каждой ступени бесконечной масштабности материальных образований, действующие силы, обуславливающие их взаимодействия и физические свойства должны быть взаимно инвариантными.

Иерархия космических систем такова, что они группируются в отдельные масштабные уровни, расположенные приблизительно на одинаковом расстоянии друг от друга в логарифмической шкале размеров. Отсюда вытекает важное определение: когда между различными масштабными уровнями выводятся соотношения подобия, то надо учитывать не только подобие по размерам, но и по массам, скоростям протекания аналогичных по своей природе процессов, а также по другим физическим параметрам.

Благодаря вложенности одних уровней материи в другие, массивные объекты состоят из частиц низших уровней материи. Это приводит к взаимосвязи характеристик объектов и состояний их вещества, а также к симметрии между свойствами частиц вещества и свойствами включающих их объектов, проявляющейся через масштабные отношения подобия.

С точки зрения геометрии, описывающей лишь пространственные формы, понятие "Масштабное измерение" является некоторой интерпретацией понятия "Четвёртое пространственное измерение". Можно представить себе некоторую четвёртую ось пространства, двигать вдоль неё трёхмерное тело и считать, что четырёхмерное тело есть весь набор форм, которые приняло трёхмерное тело при перемещении вдоль четвёртой оси пространства. Аналогично движение точки (нулевое измерение) даёт линию (одно измерение); движение линии, параллельное самой себе, очерчивает плоскую фигуру (два измерения); движение плоской фигуры в направлении вектора, не лежащего в плоскости фигуры, приводит к объёмному телу.

В отличие от такого подхода, масштабное измерение обладает дополнительным свойством – геометрические объекты не просто движутся в пространстве для образования четвёртого измерения, но при этом ещё могут менять свой масштаб, аналогично может изменяться площадь фигуры и толщина линии. Как любая ось системы координат в пространстве-времени, масштабная ось отличается от всех других осей своим направлением, и в геометрии этого достаточно. Для физических систем удобно полагать, что направление масштабной оси показывает в сторону увеличения масштабов, а противоположное направление устремлено в глубь пространства.

В результате Мир в пространстве микромира оказался «размазанным», а границы его стали выглядеть настолько условными, что возникла необходимость для описания взаимодействий между его частицами прибегнуть к квантовой теории, а также к лишенным физического смысла производным физического вакуума – виртуальным частицам, «рождение» которых одновременно совпадает с их «смертью».

Поиски фундаментальных закономерностей и моделей, которые бы позволили структурировать мир таким образом, чтобы стало возможным предсказание характеристик любого масштабного уровня его организации, продолжаются.

Но, если академическая наука все же признает, что материя во Вселенной распределена в виде бесконечного фрактала, и характеризуется структурной и поведенческой идентичностью, то потребуется пересмотр практически всех существующих умозрительных моделей микромира, нашей Вселенной и Мироздания в целом.

Таким образом, приведенное нами краткое изложение физических и философских взглядов на материю, проявляемые ею свойства и известные взаимодействия, показало насколько сильно изменилась прежняя механическая картина мира. Нельзя сказать, что эти изменения были кардинальны, так как они произошли в рамках относительно небольшого, с точки зрения истории науки, промежутка времени.

Поэтому существующую, «новую» Картину Мира можно считать промежуточной, соединяющей в себе как новые идеи, так и старые представления.

II.ГЛАВА.
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫ ЛИ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ?

Во введении мы лишь вскользь коснулись проблемы существующих в природе взаимодействий, которым присвоен статус **фундаментальных**. Попытаемся более подробно рассмотреть эту проблему в рамках сформировавшихся представлений.

Несмотря на то, что в веществе, как принято считать, содержится практически неисчерпаемое количество элементарных частиц, существует лишь четыре вида выдвигаемых наукой фундаментальных взаимодействий между ними: **гравитационное, слабое, электромагнитное и сильное.** Помимо качественных различий, фундаментальные взаимодействия отличаются в количественном отношении по силе воздействия, которая характеризуется термином **интенсивность.** (табл.II.1)

Таблица II.1. Фундаментальные взаимодействия

Тип взаимодействия	Источник взаимодействия	Относительная интенсивность взаимодействия	Радиус действия силы
Гравитационное	Масса	$\sim 10^{-38}$	Сколь угодно далеко
Слабое	Все элементарные частицы	$\sim 10^{-15}$	$< 10^{-18}$ м
Электромагнитное	Электрические заряды	$\sim 10^{-2}$	Сколь угодно далеко
Ядерное (сильное)	Адроны (протоны, нейтроны, мезоны)	1	$\sim 10^{-15}$ м

Коль скоро мы пытаемся проникнуть в сущность фундаментальных взаимодействий, то должны иметь в виду, что разделение взаимодействий на виды существует только в нашем сознании, и, возможно, эти взаимодействия изначально имеют одинаковую природу.

И вообще, правомерен вопрос: распространяются ли известные фундаментальные взаимодействия на все масштабы материального мира, т.е. в микромире и макромире действуют одни и те же законы или разные?

Надо полагать, что природа едина для всего сущего. Утверждают, например, что спин – это чисто квантовое явление, аналога которому нет в макромире. Но разве планеты Солнечной и других бесчисленных во Вселенной планетарных систем не имеют собственного момента вращения? Утверждают, также, что соотношение неопределен-ностей – понятие присущее только для микромира, где движение происходит на около световых скоростях.

Но, вероятно, независимо от масштабности материальных объектов, даже при относительно малых скоростях, правильнее говорить о пространственно-временных интервалах, в которых находится тело и их измерении. Совсем другое дело в отсутствии, пока, технической возможности для практической реализации таких измерений.

Тем не менее, исходя из единого принципа мироздания, независимо от масштабности миров, для формирования представления о их качественном единообразии следует прибегнуть к интуитивно хорошо воспринимаемой структурной аналогии миров разной масштабности.

Самым всеобъемлющим и чувственно воспринимаемым является **гравитационное взаимодействие**. Ему подвержены все без исключения материальные образования, имеющие массу: как микрочастицы, так и макротела. Проявляется оно в виде всемирного тяготения.

Гравитация (от лат. Gravitas – тяжесть) управляет наиболее глобальными процессами во Вселенной, в частности, обеспечивает строение и стабильность нашей Солнечной системы. Согласно закону всемирного тяготения И. Ньютона сила гравитационного взаимодействия $\mathbf{F_g}$ двух точечных масс m_1 и m_2 равна:

$$\boldsymbol{F_g = G\frac{m_1 \cdot m_2}{r^2}} \qquad \text{(II.1.)}$$

где: $G = 6.67 \cdot 10^{-11}$ м^3·кг$^{-1}$·см$^{-2}$ – гравитационная постоянная, r – расстояние между взаимодействующими массами m_1 и m_2.

По определению, гравитационное взаимодействие является самым слабым в сравнении с другими видами фундаментальных взаимодействий. Например, отношение силы гравитационного взаимодействия между двумя протонами к силе кулоновского электростатического взаимодействия между ними равно 10^{-36}.

Из закона всемирного тяготения вытекает величина ($\mathbf{G^{1/2} \cdot m}$), которая называется гравитационным зарядом. Гравитационный заряд пропорционален массе тела. Поэтому для нерелятивистского случая, согласно закону Ньютона, ускорение, вызываемое силой гравитационного взаимодействия F_g, не зависит от массы ускоряемого тела. Это утверждение составляет **принцип эквивалентности гравитационной и инерционной масс**.

Принцип эквивалентности, согласно которому поле тяготения в небольшой области пространства и времени по своему проявлению тождественно ускоренной системе отсчёта, лежит в основе **общей теории относительности** и имеет следствием равенство инертной и гравитационной масс.

Впервые принцип эквивалентности масс был выдвинут Ньютоном и проверен им экспериментально. Этот принцип позволял объяснить парадокс, почему все тела падают на землю с одним и тем же ускорением. Данное парадоксальное открытие сделал еще Галлией, сбрасывая тела разного веса с Пизанской башни. Чтобы объяснить это явление, Ньютон ввел понятие массы − новой внутренней сущности материи.

В законах Ньютона масса выступает то как мера инерции, то как мера гравитационных свойств материи. Ньютон впервые обратил внимание на равенство инертной и гравитационной масс и доказал, что они отличаются не более чем на 0,1 % (иначе говоря, равны с точностью до 10^{-3}).

В более позднее время Лоранд Этвёш в серии весьма точных опытов, проведенных с 1890 по 1910 г. и продолженных в 1922 г., показал, что принцип эквивалентности гравитационной и инертной масс соблюдается с точностью выше одной двадцатимиллионной доли этой величины. [31].

В теории гравитации Ньютона скорость ее распространения не входит ни в одно математическое выражение, считаясь бесконечно большой. Однако в своих трудах по небесной механике Лаплас показал, что если гравитационное взаимодействие между двумя телами не действует мгновенно (что эквивалентно введению потенциала, зависящего от скоростей), то в системе движущихся планет не будет сохраняться импульс движения, и часть импульса будет передаваться гравитационному полю, аналогично тому, как это происходит при электромагнитном взаимодействии зарядов в электродинамике [32].

С точки зрения же Ньютона, если гравитационное воздействие передаётся с конечной скоростью и не зависит от скоростей движения в пространстве гравитирующих тел, то все точки вращающейся вокруг Солнца планеты должны притягиваться к точке, где Солнце было несколько раньше, а не к одновременному его месторасположению. На этом основании Лаплас показал, что эксцентриситет в задаче Кеплера и большие полуоси орбит планет, взаимодействующих с конечной скоростью гравитации должны расти со временем, т.е. испытывать вековые изменения. Учитывая верхние пределы изменения этих величин, следующие из устойчивости Солнечной системы и движения Луны, Лаплас показал, что скорость распространения гравитационного взаимодействия по Ньютону не может быть ниже 50 миллионов скоростей света.

По существу, ньютоновская модель тяготения − чисто математическая, без какого-либо физического содержания. Главная трудность ньютоновской теории − необъяснимое дальнодействие: непонятно, как сила притяжения передается бесконечно быстро через совершенно пустое пространство. Ньютон даже не ставит вопрос о причинах тяготения тел, об источниках гравитационной энергии. Он лишь описывает факт притяжения.

В 1690 году женевский математик Никола Фатио де Дюилье и в 1756 Жорж Луи Ле Саж в Женеве предложили простую кинетическую теорию гравитации, которая дала механическое объяснение уравнению силы Ньютона [33].

Теория утверждает, что сила гравитации − это результат движения крошечных частиц, перемещающихся на высокой скорости во всех направлениях во Вселенной. Интенсивность потока частиц предполагается одинаковой во всех направлениях, таким образом, изолированный объект А равномерно «ударяется» частицами со всех сторон, в результате чего он подвергается давлению вовнутрь объекта. (рис.II.1). По этой причине космические объекты, проявляющие способность к деформации в процессе своего формирования имеют шарообразную форму.

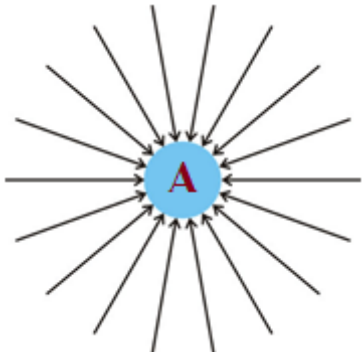


Рис. II.1

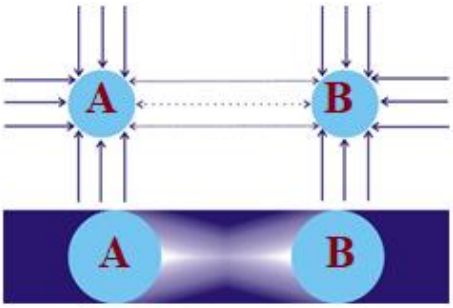


Рис. II.2

Однако, в случае присутствия второго объекта В, часть частиц, которые потенциально бы «ударили» по объекту А со стороны В, экранируются последним, т.е. с направления В объект А атакуется меньшим числом частиц, чем с противоположного направления. Аналогично, объект В будет атакован меньшим количеством частиц со стороны А, по сравнению с противоположной стороной. То есть, можно сказать, что объекты А и В «экранируют» друг друга, и оба тела прижимаются друг к другу результирующим дисбалансом сил (рис.II.2).

Таким образом, кажущееся притяжение между телами в данной теории на самом деле является уменьшенным давлением на тело со стороны других тел. И тела, поэтому вовсе не притягиваются, а **приталкиваются**.

По этой причине данную теорию иногда называют «push-гравитация» или «теневая гравитация», хотя наиболее часто встречается название «гравитация Лесажа».

Это механическое объяснение гравитации, хотя и явилось попыткой придать физический смысл тяготению, однако не получило широкого признания и к началу XX века теория гравитации Лесажа, в целом, считалась опровергнутой.

Созданные в начале прошлого века А. Эйнштейном общая и специальная теории относительности (ОТО) и (СТО) в корне изменили представления о природе гравитации [34,35].

Из этих теорий следует, что гравитационные эффекты обусловлены не силовым взаимодействием тел и полей находящихся в пространстве-времени, а деформацией самого пространства-времени, которая связана, в частности, с присутствием в нем массы-энергии.

Несмотря на ошеломляющий успех общей теории относительности, в научном сообществе существует дискомфорт, связанный, во-первых, с тем, что её не удаётся переформулировать как классический предел квантовой теории, а во-вторых, с тем, что сама теория указывает границы своей применимости, так как предсказывает появление неустранимых физических расхождений при рассмотрении таких фантомов, как «чёрные дыры» и вообще «сингулярности» пространства-времени.

Для решения этих проблем в последствии был предложен ряд альтернативных теорий, некоторые из которых также являются квантовыми.

Современные экспериментальные данные, однако, указывают, что любого типа отклонения от ОТО должны быть очень малыми, если они вообще существуют.

Если еще в прошлом веке считалось, что гравитационное взаимодействие есть универсальное фундаментальное взаимодействие между всеми материальными телами, то, поскольку современная физика значительно продвинулась в установлении структуры материальных тел и толковании природы гравитации, наши знания о гравитации в начале 21 века существенно изменились.

Под гравитационным фундаментальным взаимодействием сейчас понимаются взаимодействия векторных гравитационных полей элементарных частиц вещества Вселенной.

Считается, что в природе существует не однородное гравитационное поле вокруг некоторого абстрактного вещества массой **m**, а суперпозиция векторных гравитационных полей, создаваемых элементарными частицами вещества, зависящих не только от величины массы элементарных частиц − источников гравитации, но и от ориентации их спинов. Поэтому, всякое материальное вещество, тепловым движением своих атомов, должно создавать в окружающем пространстве гравитационные волны.

По современным представлениям гравитационное взаимодействие тел происходит также путём обмена частицами – переносчиками этого взаимодействия. Считается, что переносчиками гравитационного взаимодействия являются **гравитоны** − частицы с целочисленным спином J = 2.

Согласно высказываемым идеям о квантовой природе гравитации, гравитирующая частица вещества испускает гравитон, в силу чего состояние ее движения изменяется. Другая частица поглощает гравитон и также изменяет состояние своего движения. В результате возникает воздействие частиц друг на друга.

Как вытекает из приведенной выше зависимости (II.1.), константой связи, характеризующей гравитационное взаимодействие, является ньютоновская константа G. Хорошо известно, что G – является размерной величиной. Очевидно, что для оценки интенсивности взаимодействия удобно иметь безразмерную константу связи. Чтобы получить такую кон-

станту, можно использовать фундаментальные постоянные: **ħ** (постоянная Планка) и **c** (скорость света в вакууме), затем ввести какую-нибудь эталонную массу, например массу протона $\mathbf{m_p}$.

Тогда безразмерная константа связи гравитационного взаимодействия будет равна:

$$\mathbf{Gm_p^2/(\hbar c) \sim 6 \cdot 10^{-39}} \qquad \text{(II.2.)},$$

что, конечно, является очень малой величиной.

Интересно отметить, что из фундаментальных постоянных **G**, **ħ**, и **c** можно построить величины, имеющие размерность длины, времени, плотности, массы, энергии. Эти величины называют планковскими. В частности, планковская длина ($\boldsymbol{l_{Pl}}$) и планковское время ($\boldsymbol{t_{Pl}}$) выглядят следующим образом:

$$\boldsymbol{l_{Pl}} = \sqrt{\frac{\hbar \cdot \mathbf{G}}{c^3}} \approx 1{,}6 \cdot 10^{-33}\text{см}; \qquad \text{(II.3.)},$$

$$\boldsymbol{t_{Pl}} = \sqrt{\frac{\hbar \cdot \mathbf{G}}{c^5}} \approx 1{,}6 \cdot 10^{-43}\text{с} \qquad \text{(II.4.)}$$

Каждая фундаментальная физическая константа характеризует определенный круг физических явлений: **G** - гравитационные явления, **ħ** - квантовые, **c** - релятивистские. Поэтому если в какое-то соотношение входят одновременно **G**, **ħ**, **c**, то это значит, что данное соотношение описывает явление, которое одновременно является гравитацион-ным, квантовым и релятивистским. Таким образом, существование планковских величин указывает на возможное существование соответствующих явлений в самой Природе.

Конечно, численные значения $\mathbf{l_{Pl}}$ и $\mathbf{t_{Pl}}$ очень малы по сравнению с характерными значениями величин в макромире. Но это означает только то, что квантово-гравитационные эффекты слабо проявляют себя. Они могли быть существенны лишь тогда, когда характерные параметры стали бы сравнимыми с планковскими величинами.

Следует, однако напомнить читателю, что экспериментально гравитон пока не обнаружен, в следствие чего квантовая теория гравитации все еще не подтверждена. [36].

Коль скоро при гравитационном взаимодействии тел, по определению, фигурируют посредники – гравитоны, то правомерно предположить, что скорость и интенсивность распространения гравитационного взаимодействия в пространстве определяется скоростью механического перемещения в пространстве этих самых гравитонов и величиной переносимого ими импульса взаимодействия.

Тогда вновь возникает вопрос о массе гравитона и скорости его перемещения в пространстве.

Если же гравитационное взаимодействие тел имеет волновую природу, то к этому взаимодействию, вероятно, можно применить законы классической механики волновых процессов, распространяющихся в среде, заполненной теми же гравитонами, т.е. **гравитационном поле**. [37].

Таким образом, не исключается возможность сведения гравитации к области своеобразного механического обменного воздействия тел с участием гравитационного поля, как посредника, взаимообразно передающего физическим телам энергию этого взаимодействия.

Не вызывает ли высказанное предположение сомнение по поводу существующего представления о гравитационном взаимодействии, как фундаментальном, так как оно может быть результатом более элементарного механического взаимодействия структурных фрагментов гравитирующих тел?

Слабое взаимодействие менее известно за пределами узкого круга физиков и астрономов, но это нисколько не умаляет его значения. Достаточно сказать, что если бы оно отсутствовало, погасли бы Солнце и другие звезды, ибо в реакциях, обеспечивающих их свечение, слабое взаимодействие играет очень важную роль. Слабое взаимодействие относится к короткодействующим: его радиус примерно в 1000 раз меньше, чем у ядерных сил.

В 1914 году Джеймс Чедвиг установил, что при бета-распаде висмута-210 вылетающие электроны могут иметь произвольную энергию. Это, на первый взгляд, противоречило закону сохранения энергии. Также вызывал недоумение тот факт, что хотя начальный и конечный атом подчинялись одной и той же квантовой статистике, электрон не являлся, как ожидалось, бозе-частицей, а имел спин = ½ [38].

Чтобы разрешить эти противоречия, в 1930 году Вольфганг Паули выдвинул гипотезу, что наравне с электроном при бета-распаде излучается нейтральная частица. В дальнейшем было показано, что этой частицей является **нейтрино** [39].

Поэтому слабое взаимодействие выделяется с помощью следующего правила: если в процессе взаимодействия участвует элементарная частица, называемая нейтрино (или антинейтрино), то данное взаимодействие является слабым.

Типичный пример слабого взаимодействия − это бета-распад нейтрона:

$$\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{p} + \mathbf{e}^- + \tilde{\nu}_e, \qquad \text{(II.5.)}$$

где **n** - нейтрон, **p** - протон, $\mathbf{e}^-$ - электрон, $\tilde{\nu}_e$ - электронное антинейтрино. Следует, однако, иметь в виду, что указанное выше правило совсем не означает, что любой акт слабого взаимодействия обязан сопровождаться излучением нейтрино или антинейтрино.

Известно, что имеет место большое число без-нейтринных распадов. В качестве примера можно отметить процесс распада лямбда-гиперона (**Λ**) на протон **p** и отрицательно заряженный пион $\boldsymbol{\pi}^-$.

По современным представлениям нейтрон и протон не являются истинно элементарными частицами, а состоят из элементарных частиц, называемых **кварками** [40].

Интенсивность слабого взаимодействия характеризуется константой связи Ферми $\mathbf{G_F}$:

$$\frac{G_F}{\sqrt{2}}\hat{p}\cdot\hat{n}\cdot e^-\cdot\ \tilde{\nu}_e \qquad \text{(II.6.)}$$

которая имеет размерность (Дж/м³). Чтобы образовать безразмерную величину, необходимо использовать какую-нибудь эталонную массу, например, как и в предыдущем случае массу протона $\mathbf{m_p}$. Тогда безразмерная константа связи будет $\mathbf{G_F m_p^2 \sim 10^{-5}}$.

Если соотнести эту величину с величиной константы связи гравитационного взаимодействия (II.2.), то видно, что слабое взаимодействие является более интенсивным, нежели гравитационное.

Но все же почему резонно говорить о слабом взаимодействии как о независимом виде фундаментальных взаимодействий, если, по современным представлениям, в нем участвуют кварки – еще более элементарные гипотетические частицы описанные в Стандартной модели [40], обладающие электрическим зарядом, кратным $\boldsymbol{e/3}$, и не наблюдающиеся в свободном состоянии, но входящие в состав адронов (таких как протоны и нейтроны)? [41]. Ответ оказался неожиданно «простым».

Считается, что есть процессы превращений элементарных частиц, которые не сводятся к гравитационным, электромагнитным и сильным взаимодействиям. Пример, показывающий, что существуют три качественно различных взаимодействия в ядерных явлениях, связан с радиоактивностью. Эксперименты указывают на наличие трех различных видов

радиоактивности: **α-, β**- и **γ**-радиоактивных распадов. При этом **α**-распад обусловлен сильным взаимодействием, **γ**--распад - электромагнитным. Оставшийся «не у дел» **β**-распад не могли объяснить электромагнитным и сильным взаимодействиями, и **вынуждены были** принять, что есть еще одно фундаментальное взаимодействие, названное слабым. В общем случае необходимость введения слабого взаимодействия (насколько это объективно?) объясняется тем, что в природе происходят процессы, в которых электромагнитные и сильные распады запрещены законами сохранения [42].

Электромагнитное взаимодействие, как и гравитационное, по своей природе дальнодействующее: соответствующие силы могут проявляться на очень значительных расстояниях.

Даже в атомах (на расстояниях ~ 10^{-8} *см*) электромагнитные силы на много порядков превышают ядерные, радиус действия которых не превышает ~ 10^{-12}*см.* Электромагнитное взаимодействие ответственно за существование основных «кирпичиков» вещества: атомов и молекул и определяет взаимодействие ядер и электронов в этих микросистемах. Поэтому к этому виду взаимодействия сводится большинство сил, наблюдающихся в макроскопических явлениях: сила трения, сила упругости и др. Свойства различных агрегатных состояний вещества (кристаллов, аморфных тел, жидкостей, газов, плазмы), химические превращения, процессы излучения, распространения и поглощения электромагнитных волн также определяются электромагнитным взаимодействием. Проявления электромагнитного взаимодействия широко используются в электротехнике, радиотехнике, электронике, оптике, квантовой электронике.

Классической теорией электромагнитного взаимодействия является максвелловская электродинамика [43].

В электромагнитном взаимодействии могут принимать участие только объекты, обладающие электрическим зарядом (в том числе и нейтральные в целом, но состоящие из заряженных частиц). Таковыми, с точки зрения современной теоретической физики является большинство предполагаемых фундаментальных элементарных частиц, в частности, все кварки, все заряженные лептоны (электроны, мюоны и тау-лептоны), а также заряженные калибровочные бозоны $\mathbf{W}^{\pm}$.

По современным представлениям электромагнитное взаимодействие осуществляется не на прямую, а посредством электромагнитного поля, кванты которого – фотоны – являются переносчиками электромагнитного взаимодействия [44].

Дальнодействие электромагнитных сил обусловлено отсутствием массы у фотонов как переносчиков этого взаимодействия.

Фотон, как частицу, представляют в виде квантового возбуждения электромагнитного поля. Однако, сам фотон электрическим зарядом не обладает, а значит, не может непосредственно взаимодействовать с другими фотонами и взаимодействует только с зарядами. Но какова физическая сущность взаимодействия фотонов с заряженными частицами, которые его поглощают и которые его порождают, в современных теориях не уточняется.

В частности, сила притяжения неподвижных противоположно заряженных тел, аналогично гравитационной силе, спадает на больших расстояниях степенным образом − по закону обратных квадратов (закон Кулона):

$$\boldsymbol{F = k\frac{|q_1|\cdot|q_2|}{r^2}} \qquad \text{(II.7.)}$$

где $|\boldsymbol{q_1}|$ и $|\boldsymbol{q_2}|$ − модули зарядов; $\boldsymbol{r}$ − расстояние между ними; $\boldsymbol{k}$ − коэффициент пропорциональности, зависящий от выбора системы единиц.

Сила взаимодействия направлена по прямой, соединяющей заряды, причем одноименные заряды отталкиваются, а разноименные − притягиваются. Сила взаимодействия между зарядами зависит также от среды между заряженными телами.

Известно, что при движении зарядов возникают магнитные поля, однако представления о природе самих зарядов, даже на уровне адекватных моделей, к сожалению, еще не сформированы.

Электрическое взаимодействие электрических полей нейтральных элементарных частиц, не обладающих электрическим зарядом, но обладающих дипольным электрическим полем, отличается своим короткодействующим характером: сила взаимодействия между двумя дипольными электрическими моментами в дальней зоне (на расстояниях, значительно превышающих размеры элементарной частицы) спадает как третья степень расстояния. По такому же закону спадает с расстоянием магнитное взаимодействие.

Магнитное взаимодействие магнитных дипольных полей нейтральных элементарных частиц, обладающих магнитным дипольным моментом, отличается своим особо короткодействующим характером — сила взаимодействия между двумя дипольными магнитными моментами в дальней зоне (на расстояниях, значительно превышающих размеры элементарной частицы) спадает как четвертая степень расстояния.

В микромире интенсивность (эффективное сечение) электромагнитного взаимо-действия характеризуется величиной постоянной тонкой структуры (в СГСЭ):

$$\boldsymbol{\alpha} = \frac{\boldsymbol{e^2}}{\hbar \cdot \boldsymbol{c}} \approx \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{137}} \qquad \text{(II.8.)}$$

где $\boldsymbol{e}$ − элементарный электрический заряд, ħ – постоянная Планка = $1{,}0545718 \cdot 10^{-34}$ Дж·с = $1{,}054571800(13) \cdot 10^{-27}$ эрг·с = $6{,}582\ 119\ 514(40) \times 10^{-16}$ эВ·с; $\boldsymbol{c}$ – скорость распространения электромагнитной волны в вакууме = 299 792 458 м/с.

Легко заметить, что данная константа (**α**) значительно превышает константы гравитационного и слабого взаимодействий.

С современной точки зрения электромагнитное и слабое взаимодействия представляют собой различные стороны единого электрослабого взаимодействия. Создана «объединенная теория» электрослабого взаимодействия - теория Вайнберга-Салама-Глэшоу, объясняющая с единых позиций все аспекты электромагнитных и слабых взаимодействий [45].

Но можно ли понять на качественном уровне, как происходит разделение объединенного фундаментального взаимодействия на отдельные, как бы независимые взаимодействия?

Сторонники «объединенной теории» пытаются доказать, что пока характерные энергии взаимодействия носителей зарядов достаточно малы, электромагнитное и слабое взаимодействия отделены и не влияют друг на друга. С ростом же энергии взаимодействия начинается их взаимовлияние, и при достаточно больших энергиях эти взаимодействия сливаются в единое электрослабое взаимодействие. Характерная энергия объединения оценивается по порядку величины как 10^2 ГэВ (ГэВ - это сокращенное от гигаэлектрон-вольт, 1 ГэВ = 10^9 эВ, 1 эВ = $1.6 \cdot 10^{-12}$ эрг = $1.6 \cdot 10^{19}$ Дж). Для сравнения отметим, что характерная энергия электрона в основном состоянии атома водорода порядка 10^{-8} ГэВ, характерная энергия связи атомного ядра порядка 10^{-2} ГэВ, характерная энергия связи твердого тела порядка 10^{-10} ГэВ.

Таким образом получается, что характерная энергия объединения электромагнитных и слабых взаимодействий огромна по сравнению с характерными энергиями в атомной и ядерной физике.

По этой причине электромагнитное и слабое взаимодействия, как фундаментальные, не проявляют в обычных физических явлениях своей единой сущности.

Хорошо известно, что физические и химические свойства разнообразных веществ, материалов и самой живой ткани обусловлены именно электромагнитным взаимодействием.

Оно же приводит в действие всю электрическую и электронную аппаратуру, является источником энергии при осуществлении широкого круга технологических процессов и участвует в обмене энергией путем излучения в макро- и мега-масштабных мирах.

Но когда речь заходит о механизме самого взаимодействия, как фундаментального, то и здесь отсутствуют приемлемые для интуитивного восприятия физической сущности модели и их толкование.

Официальная физика в данном случае пытается уклониться от прямого ответа, рассуждая, например, об электромагнитных волнах Максвелла и переносчиках электромагнитного взаимодействия – фотонах, как об одном и том же явлении. Причем это явление было распространено и на обладающие реальной массой элементарные частицы, проявляющие при взаимодействии корпускулярно-волновой дуализм [46].

Сильное взаимодействие – самое мощное из всех остальных. Оно определяет связи только между адронами. Ядерные силы, действующие между нуклонами в атомном ядре, – проявление этого вида взаимодействия. Оно примерно в 100 раз сильнее электромагнитного. В отличие от последнего (а также гравитационного) оно, во-первых, короткодействующее. На расстоянии, большем 10^{-15}м (порядка размера ядра), соответствующие силы между протонами и нейтронами, резко уменьшаясь, перестают их связывать друг с другом.

Во-вторых, его удается удовлетворительно описать только посредством трех зарядов (цветов) соответствующих кварков, образующих сложные комбинации.

Характерной чертой сильного взаимодействия является его зарядовая независимость. Ядерные силы притяжения между протонами, между нейтронами и между протоном и нейтроном по существу одинаковы. Отсюда следует, что с точки зрения сильных взаимодействий протон и нейтрон неотличимы и для них используется единый термин **нуклон**, то есть частица ядра.

Не кажется ли данное определение несколько надуманным? Ведь, собственно говоря, все последующие попытки оправдать существование сильного взаимодействия и сводились к тому, чтобы объяснить преодоление сил отталкивания одноименно заряженных протонов в ядрах атомов.

Масштаб сильного взаимодействия можно проиллюстрировать рассмотрев два покоящихся нуклона. Теория приводит к потенциальной энергии их взаимодействия в виде потенциала Юкавы [46]:

$$V_{(r)} = -g^2 \frac{e^{-r/r_0}}{r} = -g^2 \frac{e^{-kr}}{r} \qquad \text{(II.9.)}$$

где величина $\mathbf{r_0} \approx 10^{-13}$ см и совпадает по порядку величины с характерным размером ядра, g - константа связи сильного взаимодействия, которая задает интенсивность ядерного взаимодействия, k – постоянная с размерностью обратной длины, задающей радиус взаимодействия. Знак минус указывает на притяжение.

Это соотношение показывает, что сильное взаимодействие является короткодействующим и по существу полностью сосредоточено на расстояниях, не превышающих характерного размера ядра. При $\mathbf{r} > \mathbf{r_0}$ оно практически исчезает.

В 1934г. японский физик-теоретик Юкава Хидэки, задолго до открытия кварков, предположил, что сильное взаимодействие осуществляется через какое-то поле, подобным образом, как взаимодействие между зарядами осуществляется через электромагнитное поле.

Но сильное взаимодействие характеризуется очень небольшим радиусом действия, поэтому вместо кулоновского потенциала он предложил использовать потенциал, величина которого падает с расстоянием по экспоненциальному закону. В таком случае, на расстояниях меньших, чем 1/k, когда экспонента меняется не так сильно, между адронами существует притяжение, напоминающее кулоновское. На расстояниях, же значительно превышающих 1/k, энергия взаимодействия быстро убывает.

Юкава предложил назвать поле, по средством которого осуществляется сильное взаимодействие, мезотронным и, соответственно, квант этого поля именовать мезотроном. Однако, знатоки греческого языка исправили эти названия, и теперь поле называется **мезонным**, а частицы, являющиеся его квантами – мезонами.

Зная радиус ядра, можно оценить массу мезона. В результате оказалось, что масса мезонов имеет величину примерно в 200 раз большую, чем масса электрона.

Первоначально считалось, что гипотетическим мезоном, отвечающий за сильное взаимодействие, является мюон, однако последующие эксперименты показали, что мюон не участвует в сильном взаимодействии. Лишь через несколько лет была открыта новая элементарная частица – пион, подтвердив предположение Юкавы о существовании таких частиц.

Однако, вскоре стало ясно, что существует три разных типа пионов, а в последствие как из рога изобилия посыпались новые виды мезонов. Существованием множества частиц, которые переносят сильное взаимодействие, объясняется его сложный характер, а потенциал Юкавы, оказывается, описывает само взаимодействие только приближенно.

В 1949 году Юкава Хидеки получил Нобелевскую премию за предсказание существования мезонов.

В настоящее время получила признание квантовая теория сильного взаимодействия, которой присвоено название квантовой хромодинамики. По современным представлениям частицы, участвующие в сильном взаимодействии и называемые адронами, состоят из элементарных частиц – кварков (рис. II.3) [47].

Кварки представляют собой фермионы со спином 1/2 и ненулевой массой. Наиболее удивительным свойством кварков является их дробный электрический заряд. Кварки формируются в три пары (три поколения дублетов).

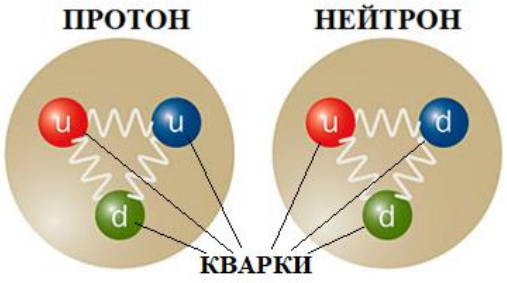


Рис. II.3. «Кварковая» модель нуклонов.

Каждый тип кварка принято называть ароматом, так что существуют шесть кварковых ароматов. При этом u-, c-, t-кварки имеют электрический заряд 2/3|e|, a d-, s-, b-кварки - электрический заряд -1/3|e|, где e - заряд электрона. Кроме того, существуют три кварка данного аромата. Они отличаются квантовым числом, называемым цветом и принимающим три значения: желтый, синий, красный. Каждому кварку соответствует антикварк, имеющий по отношению к данному кварку противоположный электрический заряд и так называемый антицвет: антижелтый, антисиний, антикрасный. Принимая во внимание число ароматов и цветов, мы видим, что всего существуют 36 кварков и антикварков.

Вот где, воистину, достигли консенсуса физики и лирики! А все лишь потому, что изначально созданные модели ядер атомов на основе нуклонных ассоциаций не смогли однозначно объяснить проблему преодоления сил отталкивания между одноименно заряженными протонами – гипотетическими структурными элементами ядер атомов с атомным номером два и выше.

Но, как говорится, и это еще не всё. Утверждается, далее, что кварки взаимодействуют друг с другом посредством обмена восемью **глюонами**, которые представляют собой безмассовые бозоны со спином 1. В процессе взаимодействия цвета кварков могут изменяться.

При этом сильное взаимодействие нуклонов в ядрах атомов условно изображается следующим образом (Рис. II.4):

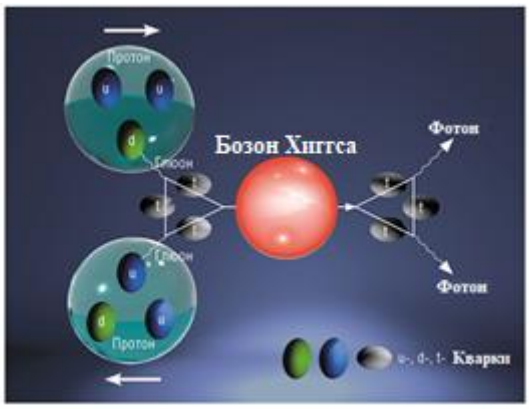


Рис. II.4. «Глюонная» модель сильного взаимодействия. В центре изображен бозон Хиггса.

Кварк, входящий в состав адрона (на рис. II.4. – это протоны) испускает глюон, в силу чего состояние движения адрона изменяется. Этот глюон поглощается кварком, входящим в состав другого адрона, и меняет состояние его движения. В результате возникает взаимовоздействие адронов друг с другом.

Отличительная черта кварк-кваркового взаимодействия через глюоны состоит в том, что с уменьшением расстояния между кварками их взаимодействие ослабляется. Это явление получило название асимптотической свободы, и ведет к тому, что внутри адронов кварки можно рассматривать как свободные частицы. Асимптотическая свобода «естественным образом» вытекает из квантовой хромодинамики [48].

Имеются «экспериментальные» и теоретические указания на то, что с ростом расстояния взаимодействие между кварками должно возрастать, в силу чего кваркам энергетически выгодно находиться внутри адрона. Это означает, что мы можем наблюдать только «бесцветные объекты» – адроны. Одиночные кварки и глюоны, обладающие «цветом», не могут существовать в свободном состоянии. Явление удержания элементарных частиц, обладающих «цветом», внутри адронов получило название **конфайнмента** [49].

Для объяснения конфайнмента предлагались различные модели, однако последовательное описание, вытекающее из первых принципов теории, до сих пор не построено. С качественной точки зрения эти трудности связаны с тем, что, обладая «цветом», глюоны взаимодействуют со всеми «цветными» объектами, в том числе и друг с другом. По этой причине квантовая хромодинамика является существенно нелинейной теорией и приближенные методы исследования, принятые в квантовой электродинамике и электрослабой теории, оказываются не вполне адекватными в теории сильных взаимодействий.

Теоретическая конструкция в физике элементарных частиц, описывающая электромагнитное, слабое и сильное взаимодействие всех элементарных частиц, получила название **Стандартной модели** [50].

Следует отметить, что Стандартная модель не является теорией **Всего**, так как не включает в себя гравитационное взаимодействие.

Если принять во внимание уже развитую объединенную теорию электрослабых взаимодействий, называемую **стандартной**, и следовать тенденции объединения, то возникает проблема построения единой теории электрослабого и сильного взаимодействий.

В настоящее время созданы модели такой единой теории, получившие название модели **Великого объединения**. Все эти модели имеют много общих моментов, в частности характерная энергия объединения оказывается порядка 10^{15} ГэВ, что значительно превосходит характерную энергию объединения электромагнитных и слабых взаимодействий.

Отсюда вытекает, что прямое экспериментальное исследование великого объединения выглядит проблематичным даже в достаточно отдаленном будущем. Для сравнения отметим, что наибольшая энергия, достижимая на современных ускорителях, не превышает 10^3ГэВ. Поэтому если и будут получены какие-либо экспериментальные данные относительно великого объединения, то они могут носить только косвенный характер. В частности, модели великого объединения предсказывают распад протона и существование магнитного монополя большой массы. Экспериментальное подтверждение этих предсказаний было бы грандиозным триумфом тенденций объединения.

Отметим, что для завершения построения Стандартной модели, кроме полей, соответствующих электромагнитному, сильному и слабому взаимодействиям, потребовалось ещё одно поле, которое должно быть практически неотделимым от пустого пространства и не совпадать с гравитационным полем. Его принято называть полем **Хиггса** – носителем которого является бозон Хиггса (рис. II.4) [51].

Пока нет точных оценок значения массы покоя этой частицы. Теоретически она нестабильна, и её можно обнаружить только косвенно, с той или иной долей вероятности, по «продуктам» распада. Но как добавить к Стандартной модели еще и гравитацию, не понятно пока даже теоретически.

Таким образом, как и в начале XX века, так и сейчас, в XXI-ом, известные в природе силы по-прежнему реально сводятся только к четырем фундаментальным взаимодействиям. Существование же в природе прочих типов фундаментальных взаимодействий или их объединений требует доказательств – а не постулатов.

В итоге мы видим, что на квантовом уровне все фундаментальные взаимодействия проявляют себя одинаковым образом: элементарная частица вещества испускает элементарную частицу меньшего по уровню масштаба – переносчик взаимодействия, которая поглощается другой элементарной частицей вещества. Это ведет к взаимовлиянию частиц вещества и к энергетическому обмену между ними. От природы взаимодействующих частиц и окружающего их пространства (поля), собственно, и зависит внешнее проявление этих взаимодействий, трактуемых как фундаментальные.

Приведенный нами краткий обзор основных сведений, касающихся четырех фундаментальных взаимодействий Природы, не исключает уже ранее заданный вопрос: являются ли эти взаимодействия действительно фундаментальными, если с использованием постоянно совершенствующихся методов их исследования открываются все новые и новые элементарные «фигуранты», существованием и поведением которых эти взаимодействия объясняются.

Выражаясь иными словами, на каком бы масштабном уровне (микромир, макромир или мега-мир) не происходили бы взаимодействия материальных объектов, не исключено, что на качественном уровне, они могут иметь близкий в своей основе корпускулярно-континуальный механизм, сводящийся к возникновению определенного рода периодического

(возвратно-поступательного, вращательного) механического движения этих объектов в окружающем пространстве-поле, как посреднике взаимодействия, и реализации в нем волновых процессов обмена энергией.

III ГЛАВА.
НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МЕХАНИЗМА ОБМЕНА ЭНЕРГИЕЙ ПРИ ФИЗИЧЕСКОМ И ХИМИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВЕЩЕСТВА

Согласно существующему распространенному представлению об энергетическом обмене между физически и химически взаимодействующими молекулами (атомами) вещества, последние претерпевают «**соударения»** (упругие или неупругие), при которых происходит передача кинетической энергии от молекул (атомов) с бóльшим значением энергетического потенциала к молекулам (атомам) с меньшим его значением.

Энергетическое равновесие участников подобных столкновений наступает путем выравнивания соответствующих значений энергетических потенциалов движения.

Так называемые **«соударения»** также были положены в основу описания механизма теплообмена между источниками нагрева и нагреваемыми физическими телами, приводящего в конечном итоге, при достижении определенной температуры, к перераспределению положения составляющих тела структурных элементов, т.е. к их химическому превращению.

В официальной научной литературе принято считать, что перенос теплоты (теплообмен) может осуществляться по трем разграниченным по своей природе механизмам: **теплопроводностью; конвекцией и излучением** т.е. радиацией (Рис. III.1).

Причем, процесс передачи теплоты, именуемый **теплопроводностью,** протекает при непосредственном контакте тел или их структурных элементов (при наличие разности температуры) и представляет собой в конечном итоге взаимодействие, происходящее на атомарно-молекулярном уровне.

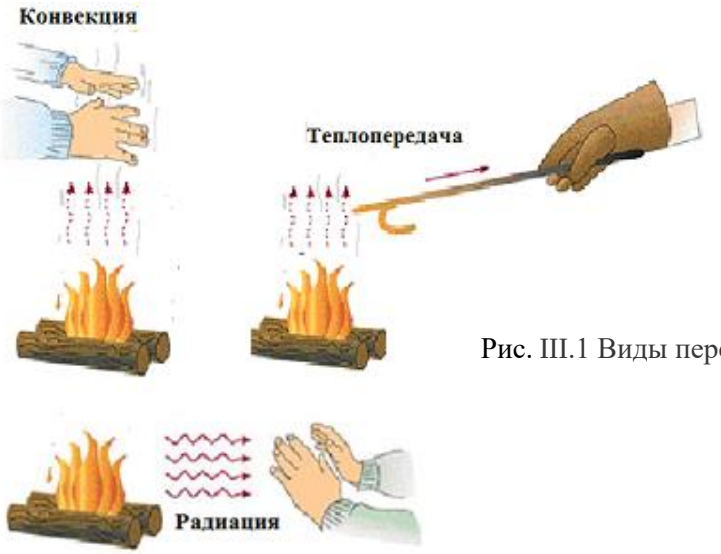


Рис. III.1 Виды переноса теплоты (теплообмена)

Далее приводится хотя и расплывчатое, но уже претендующее на физический смысл объяснение: «При нагревании тела (повышении температуры) кинетическая энергия его молекул возрастает и частицы более нагретой части тела, сталкиваясь с соседними молекулами, атомами и даже электронами, сообщают им часть своей кинетической энергии».

Тут же возникает вопрос: если о процессе энергообмена (теплообмена) на атомно-молекулярном уровне свидетельствует разность измеряемой температуры, то на сколько понятие температура может быть применимо к одиночным атомам (молекулам)?

Процесс теплообмена **конвекцией** трактуется как перенос теплоты происходящий в неравномерно нагретых газах и жидкостях при пространственном перемещении и перемешивании всей их массы или частей. При этом, перенос теплоты прямо пропорционально зависит от скорости движения жидкости или газа. Этот вид передачи теплоты всегда сопровождается **теплопроводностью.** Одновременный перенос теплоты конвекцией и теплопроводностью называется **конвективным теплообменом.** В инженерных расчетах часто определяют конвективный теплообмен между потоками жидкости или газа и поверхностью твердого тела. Этот процесс конвективного теплообмена называют конвективной теплоотдачей или просто **теплоотдачей.**

Если процесс теплообмена происходит между средами через разделяющую их поверхность то он носит название **теплопередача.**

Еще более расплывчато трактуется процесс передачи теплоты, как внутренней энергии тела, в виде электромагнитных волн названный **излучением** (радиацией). Полагают, что этот процесс происходит поэтапно, в три стадии: превращение части внутренней энергии одного из тел в энергию электромагнитных волн, распространение электромагнитных волн в пространстве, поглощение энергии излучения другим телом и превращения ее в теплоту, т.е. – нагрев. Совместный теплообмен излучением и тепло-проводностью называют **радиационно-кондуктивным** теплообменом. Совокупность всех трех видов теплообмена называется **радиационно-конвективным** или сложным теплообменом. Процессы теплообмена могут происходить в различных средах при изменении и без изменения их агрегатного состояния.

Процесс переноса теплоты может сопровождаться переносом вещества (массообмен), фазовыми переходами, химическими реакциями на поверхности тела и в самом теплоносителе.

Чувственное ощущение происходящего между разно нагретыми телами теплообмена, а также количественная фиксация его скорости термометрическими методами были известны человеку еще в эпоху начала осмысления этого явления.

Мы все знаем, что над горячим радиатором можно погреть руки (рис. III.2). Это пример так называемого **конвекционного процесса** передачи теплоты.

Рис. III.2. Пример конвекционного процесса передачи теплоты

При непосредственном прикосновении к поверхности радиатора ощущение тепла становится более контрастным, так как при непосредственном контакте отсутствует воздушная среда, отличающаяся низкой теплопроводностью. В этом случае теплообмен происходит более интенсивно, и носит название **теплопередача (кондукция).**

Теплообмен является частью учения о теплоте, основы которого были заложены еще в XVIII веке Михаилом Васильевичем Ломоносовым, Бенджамином Томсоном Румфордом и Джеймсом Прескотт Джоулем, создавшими механическую теорию теплоты и основы законов сохранения и превращения материи и энергии [52].

Первые идеи о единстве процессов переноса теплоты и количества механического движения принадлежат Осборну Рейнольдсу [53].

Эти идеи послужили началом учения о физике тепловых явлений – термодинамики.

Дальнейшее развитие этого учения было связано с появлением паровых машин, основанных на превращении теплоты в работу.

При обмене теплом между физическими телами вначале подразумевалось обязательное наличие теплопроводящей материальной среды. Но одновременно высказывались идеи о возможности передачи теплоты в отсутствии материальной среды, т.е. посредством излучения.

Впервые понятие о тепловом излучении было введено выдающимся шведским химиком Карлом Вильгельмом Шееле, посвятившим свойствам «лучистой теплоты» отдельную главу в «Химическом трактате о воздухе и огне» (1777г.) [54].

В своих наблюдениях теплового излучения Шееле не применял специальных термометрических измерений, и поэтому его опыты носили чисто качественный характер.

Немецкий математик и физик Иоганн Ламберт, результаты исследований которого согласовались с опытами К. Шееле, впервые экспериментально доказал, что тепловые лучи распространяются прямолинейно и что их интенсивность убывает обратно пропорционально квадрату расстояния от источника излучения [55].

Хотя и Шееле и Ламберт видели и подчеркивали определенное сходство между тепловыми и световыми лучами (прямолинейное распространение, поглощение, отражение), но о тождестве их природы вначале не могло быть и речи. Лишь дальнейшее развитие теории теплового излучения и ее подтверждение экспериментальными данными привело к более глубокому пониманию единства природы теплового и светового излучений.

Согласно высказываемой ими точки зрения, все вещества непрерывно генерируют в окружающем пространстве тепловое излучение, которое является следствием колебаний атомов и молекул, благодаря наличию их внутренней энергии. В состоянии теплового равновесия эта энергия прямо пропорциональна измеряемой температуре вещества.

Направление переноса тепла излучением было конкретизировано в опытах, проведенных Марком Огюстом Пикте (1752-1825гг.), преследовавших цель доказательства того, что если во взаимодействии находятся два тела с неодинаковой температурой, то более теплое тело отдает теплоту и его температура понижается, а более холодное принимает теплоту и повышает свою температуру. Когда температура обоих тел одинакова, никакой отдачи и поглощения тепла не существует [56].

Противоположного взгляда придерживался профессор Женевской Академии Пьер Прево (1751-1839гг.), который высказал мысль о том, что тела, имеющие одинаковую температуру, все же обмениваются излучением. Он первый показал, что энергетическое равновесное состояние носит **динамический** характер. [57].

Прево утверждал, что всякое нагретое тело испускает тепловые лучи, подобно тому, как всякое светящееся тело испускает свет. По его мнению, тепловые лучи представляют собой тепловые частицы, движущиеся в пространстве прямолинейно с большой скоростью.

Все пространство пронизано этими лучами из тепловых частиц. Каждую точку на поверхности нагретого тела можно рассматривать как центр, из которого испускаются тепловые частицы во всех направлениях и к которому эти частицы притекают со всех сторон.

Иными словами, каждое тело постоянно излучает теплоту и получает благодаря такому же излучению теплоту от окружающих тел. Соотношение между этими обменными количествами теплоты определяет температуру тела.

Однако природа «тепловых лучей» и их физические параметры к тому времени были еще не известны.

Инфракрасное (тепловое) излучение было открыто в 1800 году английским астрономом Уильямом Гершелем.

Занимаясь исследованием Солнца, Гершель искал способ уменьшения нагрева инструмента, с помощью которого велись наблюдения. Определяя с помощью термометров действия разных участков видимого спектра, Гершель обнаружил, что «максимум тепла» лежит за насыщенным красным цветом и, возможно, «за видимым преломлением». Это исследование положило начало изучению инфракрасного излучения.

Так Густав Роберт Кирхгоф в 1859г. показал, что в замкнутом пустом пространстве, (сфере) не проницаемом для внешнего излучения и поддерживаемом при постоянной температуре, устанавливается универсальное тепловое излучение «черного тела», зависящее только от температуры, но не от природы стенок сферы [58].

ФРИДРИХ ВИЛЬГЕЛЬМ ГЕРШЕЛЬ 1738-1822

ГУСТАВ РОБЕРТ КИРХГОФ 1824-1887

Интенсивность излучения любого тела может быть определена, исходя из параметров излучения «черного тела», если известны уровень поглощения и показатель преломления данного тела.

Отто Люммер (1860-1925гг.) и Вильгельм Вин (1864-1928гг.) изобрели способ исследования свойства черного тела, путем оптического наблюдения за световым излучением, проникающим в замкнутое пространство полой сферы через небольшое отверстие, столь малое, что многократно отраженный от стенок сферы луч практически не покидает пространство сферы, и достигается фактически полное поглощение излучения [59].

Так было положено начало количественным измерениям интенсивности излучения «черного тела» в зависимости от температуры.

Важный шаг в исследовании теплового излучения сделал в 1884 г. Людвиг Эдуард Больцман (1844-1906гг) [60]. На основании электромагнитной теории света он сделал заключение о существовании давления излучения черного тела на стенки полости сферической емкости, равного 1/3 энергии излучения, приходящейся на единицу объема емкости. Путем простого применения обычных термодинамических приемов он вывел, что эта энергия излучения пропорциональна **4-й степени абсолютной температуры.**

Так был обоснован и уточнен результат, который еще в 1879г. был выведен Йозефом Стефаном (1835-1893гг.) на основании исследований, проведенных французскими физиками [61]. Это было триумфом электромагнитной теории света.

Вильгельм Вин и позднее также Макс Планк (1858-1947гг.) открыли закон, раскрывающий связь энергетических параметров и волновых свойств теплового излучения, согласно которому интенсивность излучения уменьшается экспоненциально по мере возрастания **длины волны** [62]**.**

В 1899г. удалось экспериментально подтвердить этот закон, но в последующих усовершенствованных измерениях, проведенных Отто Люммером (1860-1925гг.) и Эрнстом Принсгеймом (1859-1917гг.) были выявлены значительные отклонения от этого закона, что явилось для Макса Планка стимулом для новых размышлений о электромагнитной природе теплового излучения.

Ядром проблемы Планк считал не формулу интенсивности, а однозначно связанное с нею отношение между **энергией, частотой и энтропией излучения**. Закону распределения интенсивности излучения, в зависимости от длины волны, открытому Вином соответствовала одна связь этих величин, закону Рэлея-Джинса – другая [63]**.**

Когда Макс Планк в октябре 1900г. узнал о новых измерениях Фердинанда Курлбаума (1857-1927гг) и Генриха Рубенса (1865-1922гг), подтверждающих этот закон для длинных волн, он установил на основе обоих видов связи интерполяционную формулу, из которой непосредственно получался названный по его имени закон излучения, содержащий прежде установленные формулы как предельные случаи [64]**.**

Он доложил об этом в Немецком физическом обществе 19 октября 1900г. Несмотря на некоторые сомнения, этот закон в последующем все больше и больше эмпирически подтверждался. Однако, оставалось нерешенной проблема надлежащего теоретического обоснования этого полу-эмпирически найденного закона.

Планк вернулся к обнаруженной Больцманом связи между энтропией колебательной системы и вероятностью реализации ее состояния, и вычислил вероятность числа колебаний линейного осциллятора. При этом он пользовался новой, только по необходимости им введенной идеи о том, что возможны и существуют только дискретные ступени энергии.

Отсюда действительно вытекал закон излучения, который удовлетворял закону смещения Вина, если ступени энергии отличались друг от друга на величину **h**, где **h** – новая универсальная константа (постоянная Планка), – **элементарный квант действия** [65]**.**

Таким путем теоретическая формула излучения становилась тождественной формуле, найденной путем интерполяции. Численное значение **h** получилось на основании измерений равным $6.5 \cdot 10^{-27}$ эрг/с.

Константа Больцмана, которая имеет значение $1.37 \cdot 10^{-16}$ эрг/град, также входит в математическое описание закона излучения, поскольку применяется установленное Больцманом отношение между энтропией и вероятностью состояния.

С этих пор началось развитие теории квантов. Квантовая теория энергии Планка была не продолжением прежней физики, а переворотом в ней. Следующие десятилетия все яснее показывали, насколько глубок был этот переворот и также насколько он был необходим.

Именно с помощью теории квантов стало возможным понимание явлений, происходящих в масштабной иерархии материи, именуемой микромиром.

В последующие годы были также сделаны некоторые другие попытки теоретически вывести закон излучения Планка.

В 1910г. нидерландский физик и физико-химик Петер Дебай, например, применил закон излучения Планка к электромагнитным собственным колебаниям черного тела и предложил таким путем, может быть, более простой подход к математическому описанию электромагнитного излучения [66]**.**

В 1917г. Эйнштейн сделал интересный вывод, который дальше всего отходит от представления о волновом характере излучения черного тела. Он характеризует это излучение посредством спектральных областей и квантов энергии, которые соотносятся с этими областями.

Дальнейшее развитие квантовых подходов к описанию электромагнитной природы излучения, хотя и позволило значительно углубиться в сущность этого уникального проявления материального мира, тем не менее способствовало возникновению своеобразного «водораздела» представлений о механизме энергетического обмена между материальными телами.

Так эмпирическим путем было установлено, что в случае **теплопроводности и конвекции** перенос энергии между частями тела зависит от разности температур этих частей тела в **первой** степени, а перенос тепловой энергии **излучением** от разности абсолютных температур в **четвёртой** степени.

Эта эмпирически наблюдаемая закономерность, воспринимаемая как факт, указывающий на наличие трех, различающихся по своей природе механизмов энергетического обмена между телами, являлась и продолжает являться основным противоречием при попытках сведения теплообмена тел к единому механизму.

Способ теплообмена **излучением** всегда считался и до сих пор считается менее интенсивным по сравнению с **конвекцией и кондукцией** [67]**.**

Однако совместные исследования проведенные недавно учеными из Колумбийского, Корнельского и Стэнфордского университетов (2016г.) показали, что сложившееся в официальной науке мнение подлежит пересмотру [68]**.**

Экспериментальным путем ими было установлено, что электромагнитное излучение при соответствующих условиях может стать доминирующей формой обмена тепловой энергией между объектами.

В процессе исследования, которое подробно описывается в журнале “Nature Nanotechnology”, было замечено, что когда два объекта находятся на предельно близком расстоянии друг от друга, наблюдается теплообмен за счет теплового излучения, мощность которого на два порядка превышает все спрогнозированные ранее величины.

«При расстоянии между объектами равном ≈ 40 нанометрам передача тепловой энергии путем излучения происходит с мощностью в 100 раз больше той, о которой до настоящего момента заявляла официальная наука», – утверждают Мишаль Липсон (Michal Lipson), профессор Колумбийского университета и один из авторов научной публикации Рафаель Сен-Желе. «Это чрезвычайно интересный факт, ведь он означает, что именно электромагнитное излучение, а не **кондукция** или **конвекция** может стать одним из главных каналов передачи тепловой энергии между объектами. И если ранее группы ученых уже демонстрировали передачу тепла в наномасштабах, то мы первые, кто достиг таких впечатляющих результатов. Мы заявляем, что излучение может служить для передачи большого объема тепловой энергии. Более того, она может напрямую преобразовываться в электричество, если использовать в процессе передачи фотоэлектрические элементы соответствующих масштабов».

Когда Липсон и ее коллеги сблизили два объекта с разными температурами на расстояние около 40 нанометров, они стали свидетелями излучательного теплопереноса, происходящего в ближней зоне объектов. С помощью сверхточной микроэлектро-механической системы (MEMS) бруски из карбида кремния установили так, чтобы зазор между ними составлял всего 43 нанометра. Произошедшая в ходе эксперимента передача тепловой энергии вышла за рамки всех общепринятых законов теплового излучения тел. Была

поставлена под сомнение научная догма, касающаяся такого известного явления, как излучение абсолютно черного тела.

«Самым важным результатом нашей работы стало признание факта, что теперь тепловое излучение может использоваться в качестве основного механизма передачи тепловой энергии между объектами, имеющими разную температуру», – поясняет Рафаэль Сен-Желе (Raphael St-Gelais), научный сотрудник факультета инженерного дела и прикладных наук Колумбийского университета. Как указывается в пресс-релизе, он был ведущим автором исследования. «Это означает, что мы можем контролировать поток тепловой энергии, используя практически те же самые методы, с помощью которых мы манипулируем светом». Это имеет огромное значение, так как у нас есть большой опыт экспериментальной работы со светом. Мы умеем превращать его в электричество при использовании фотоэлектрических элементов».

Мишаль Липсон

Рафаель Сен-Желе

По мнению Мишаль Липсон, это очень мощный бесконтактный канал передачи тепла. С его помощью можно контролировать температуру хрупких нано-устройств, непосредственно физический контакт с которыми для материальных объектов практически не доступен. Также оказалось, что можно очень эффективно конвертировать тепло в электричество, если горячий объект будет излучать большие объемы тепловой энергии, направленной на фотоэлектрические элементы, расположенные от него в нескольких нанометрах.

Проблема радиационной передачи тепла между двумя гладкими поверхностями рассматривалась еще много лет назад Полдером и Ван Ховом [69], Левиным и Рытовым [70], позднее Лумисом и Марисом [71] и в последнее время Пендри [72], Волокитиным и Перссоном [73-75]. Полдер и Ван Хов были первыми, кто получил правильную формулу для радиационной передачи тепла волновым путем (между двумя гладкими поверхностями). В своем исследовании они использовали теорию флуктуирующего электромагнитного поля, развитую Рытовым [76-78]. Позднее эта формула была переоткрыта в [79]. Однако Полдер и Ван Хов получили результаты в приближении локальной оптики, когда не учитывается пространственная дисперсия диэлектрической функции. В последующем исследовании они произвели вычисления не самого потока тепла, а его производной по температуре, т.е. их формулы справедливы только при малой разности температур. Левин и Рытов [77] получили выражение для передачи тепла между поверхностями двух хороших проводников, используя обобщенный закон Кирхгофа [80], и исследовали в деталях случай хороших проводников в областях нормального и аномального скин-эффекта.

Интересно отметить, что бесконтактное взаимодействие имеет место не только при тепловом обмене между вещественными объектами микромира, расположенными относительно друг друга на расстояниях сопоставимых или превышающих их собственные размеры, но и возникновении так называемого **Ван-дер-Ваальсового трения.**

Так, несколько лет назад было обнаружено, что существует новая разновидность силы трения, которая действует, даже если тела не касаются друг друга, а разделены небольшим зазором. При этом в самом зазоре отсутствует как воздух, так и какие-либо иные молекулы, которые могли бы мешать взаимному движению двух тел. Сила эта оказалась слабой, и на работу крупномасштабных механизмов она не влияет, но на результаты высокочувствительных экспериментов в микромире (например, на работу атомного силового микроскопа) она влияет существенно.

За прошедшие несколько лет предпринимались неоднократные попытки теоретически описать это явление (в России этим эффектом занимается Волокитин А.И. [81] но теории, дающей ответы на все вопросы, так и не появилось.

Стало ясно, что для дальнейшего прогресса надо четко выяснить, чем именно «цепляются» тела, если они не касаются друг друга механически.

Ответ на этот вопрос дала недавняя статья американских физиков [82].

Их эксперименты показали, что ключевую роль играют **диэлектрические флуктуации**: беспорядочные колебания, «шумы» электрического поля, которые есть даже в незаряженном теле. Эти шумы порождают колебания электрического поля не только в самом теле, но и на некотором удалении от него, и именно за них может «уцепиться» второе тело.

Анализируя результаты упомянутой работы, правомочно задать вопрос: почему до сих пор игнорировалась доминирующая роль излучения при бесконтактном обмене энергией между объектами **микромира**?

Ответ очевиден – в силу устоявшегося представления об безальтернативном, контактном обмене энергией между частицами путем их **соударений** и игнорирования среды-посредника при энергообмене излучением.

Примечательно, что обмен энергией посредством **излучения** между космическими телами (звезды, планеты) вполне допускается и доминирует в космическом пространстве. Т.е. в среде, с масштабной иерархией, именуемой **мега-миром,** в которой между обменивающимися энергией материальными телами наличествует вакуум, вовсе нет никаких «соударений» с вещественной материей.

Безусловно, для формирования представлений о аналогии механизма энергетического обмена между доступными для наблюдения излучающими, и поглощающими излучение разномасштабными объектами материального мира, необходимо принять во внимание соотношение между их собственными размерами, мощностью излучателей и расстояний, на которые взаимодействующие объекты разнесены в пространстве.

Например, излучение от Солнца распространяется в космическом пространстве, практически лишенном вещественной материи, (но не **отсутствии материи вообще!**).

По этой причине (отсутствие взаимодействия с материальными объектами) соответствующая доля излучения без существенных потерь энергии достигает поверхности планет, в частности, Земли, где, собственно и происходит взаимодействие излучения и вещества.

Естественно предположить, что разогрев земной атмосферы и поверхности Земли происходит за счет поглощении электромагнитного солнечного излучения в диапазоне частот, в основном, от **видимого до радиоволнового** участка спектра, частично затрагивая также более высокочастотную ультрафиолетовую область.

Следовательно, кинетическая энергия движения в пространстве атомов, молекул и их ассоциаций, составляющих окружающие нас материальные объекты, есть ничто иное, как результат «**поглощения фотонов»** (квантов электромагнитного излучения) с последующей эстафетной передачей энергии своим «соседям» через **вторичное излучение**.

Простой мысленный эксперимент эксперимент по экранированию Земного шара непроницаемой для электромагнитного излучения Солнца оболочкой подтверждает это предположение (рис. III.3.).

Рис. III.3. Иллюстрация мысленного эксперимента по экранированию Земли от солнечного излучения.

Если экранировать Землю оболочкой, которая изолирует ее от действия лучистой энергии Солнца, то со временем температура поверхности Земли понизится до абсолютного нуля температуры, и вся газовая оболочка нашей планеты превратится в твердое тело с лужицами гелия. Естественно, что в этом мысленном эксперименте мы пренебрегаем теплотой, которая идет из глубинных слоев земного шара.

Этот мысленный эксперимент снимает привычный штамп, связанный со статистическим описанием газа атмосферы, в виде «бильярдных шаров, находящихся в состоянии хаотического беспорядочного движения, энергия которого передается при столкновении этих шаров». При абсолютном нуле это хаотическое беспорядочное движение молекул исключено, то есть **такое движение** не является **СОБСТВЕННЫМ СВОЙСТВОМ** молекул, проявляющимся без внешнего воздействия энергии.

Однако достаточно убрать преграду к доступу солнечного света – то довольно быстро восстановится наблюдаемая нами привычная атмосфера.

Приведенный пример позволяет нам сделать следующий вывод: **кинетическая энергия находящихся в движении атомов и молекул в окружающем нас материальном мире есть ничто иное, как трансформированная энергия «солнечных» фотонов, поглощаемых** атмосферой и другими материальными объектами нашей планеты. Существует даже термин для этого излучения – «**плененное излучение**» [83].

Эффективность передачи этой энергии, от молекул (атомов) с бóльшим значением энергетического потенциала молекулам (атомам) с меньшим его значением волновым путем («вторичное» излучение), зависит от расстояния между источником и приемником излучения.

Для оценки эффективности распространения теплоты посредством излучения, рассмотрим вопрос изменения интенсивности (плотности) электромагнитного излучения в зависимости от мощности источника излучения и расстояния от источника.

Плотностью потока (интенсивностью) электромагнитного излучения, I (Вт/м^2) называют отношение электромагнитной энергии **ΔW**, проходящей за время **Δt** через перпендикулярную лучам поверхность площадью **S**, к произведению площади **S** на время **Δt**:

$$I = \frac{\Delta W}{S \cdot \Delta t} \qquad \text{(III.1)}$$

Рассмотрим поверхность площадью S, через которую электромагнитные волны переносят энергию. На рисунке III.4 изображена такая площадка.

Выразим I через плотность электромагнитной энергии $\omega = \Delta W/V$ (Дж/м^3) и скорость ее распространения $c \approx 3 \cdot 10^8$ (м/с). Выберем поверхность площадью **S**, перпендикулярную направлению излучения **(W),** и построим на ней как на основании цилиндр с образующей $c \cdot \Delta t$.

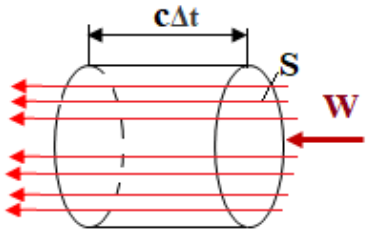


Рис. III.4.Цилиндр с основанием **S** и образующей = $c \cdot \Delta t$; c – скорость распространения электромагнитной волны ~ 300000 км/с.

Объем цилиндра можно представить как: $V = S \cdot c \cdot \Delta t$. Тогда энергия электромагнитного поля внутри цилиндра (**ΔW**) равна произведению плотности энергии на объем: $\Delta W = \omega S c \Delta t$. Вся эта энергия за время Δt пройдет через правое основание цилиндра. Поэтому из формулы (III.1) получаем:

$$I = \frac{\omega S c \Delta t}{S \Delta t} = \omega \cdot c \qquad \text{(III.2)}$$

Таким образом плотность потока электромагнитного излучения равна произведению **плотности электромагнитной энергии** и **скорости распространения** электромагнитной волны.

Рассмотрим, теперь как интенсивность энергии зависит от расстояния объекта от источника излучения.

Поместим точечный источник излучения в центр сферы радиусом R (рис. III.5).

Площадь поверхности сферы $S = 4 \pi R^2$. Если считать, что источник по всем направлениям за время **t** излучает суммарную энергию **W**, то энергия, которую переносят электромагнитные волны, с течением времени, распределяется по все большей и большей поверхности сферы: S_1, S_2, S_3 и т.д. (рис.III.6), и, следовательно, поверхностная плотность потока электромагнитного излучения (интенсивность) будет убывать обратно пропорционально **квадрату расстояния** от источника излучения до объекта поглощающего это излучение:

$$I = \frac{\Delta W}{S \cdot \Delta t} = \frac{\Delta W}{4\pi \cdot \Delta t} \cdot \frac{1}{R^2} \qquad \text{(III.3)}$$

Из приведенной зависимости (III.3) вытекает, что, интенсивность электромагнитного излучения пропорциональна энергии волны $I \sim W_{ср}$.

А энергия волны пропорциональна квадрату напряжённости электрического поля и квадрату магнитной индукции $W_{ср} \sim (E^2 + B^2)$. В свою очередь напряжённость электрического поля и магнитная индукция пропорциональны ускорению излучающего волну заряда a, а ускорение пропорционально квадрату частоты колебаний заряда $a_m \sim \nu^2$.

Отсюда следует, что интенсивность электромагнитного излучения пропорциональна **четвёртой степени** его частоты:

$$I \sim W_{ср} \sim (E^2+B^2) \sim a^2 \sim \nu^4. \qquad \text{(III.4)}$$

Следует обратить внимание на совпадение показателя степени (**четвертая степень**) в выражениях, отражающих зависимость интенсивности электромагнитного излучения от частоты и температуры излучающего тела, как это вытекает из закона Стефана – Больцмана [84]:

$$R_e = \sigma \cdot T^4 \qquad \text{(III.5)}$$

где: R_e – энергетическая светимость абсолютно черного тела; **σ** –постоянная Стефана – Больцмана, равная $5{,}67 \cdot 10^{-8}$ Вт·м$^{-2}$·К$^{-4}$.

Отмеченная нами равностепенная зависимость энергетических параметров излучения от частоты колебаний и температуры источника излучения, свидетельствует о близкой функциональной связи колебательных процессов, происходящих на микро-структурном уровне тел, которые являются основным фактором, определяющим амплитудно-частотную характеристику их теплового излучения и измеряемую температуру.

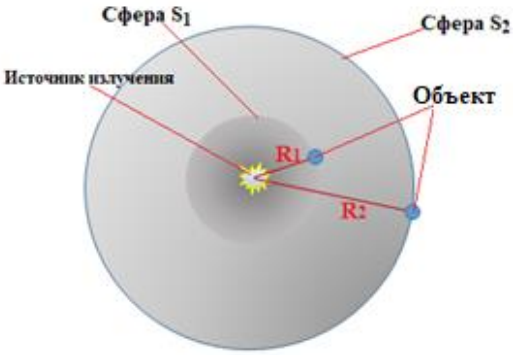


Рис. III.5. Различная степень удаленности объекта от источника излучения, распространяющегося в виде расширяющейся сферы

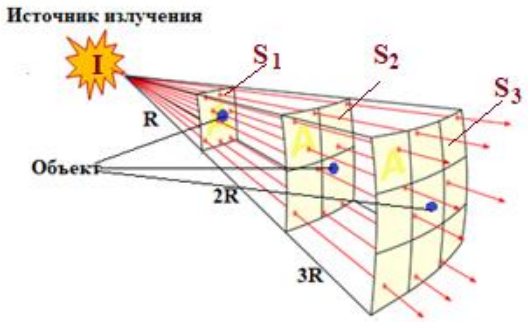


Рис. III.6. Снижение интенсивности излучения с увеличением расстояния объекта от источника излучения

На основании изложенного материала можно заключить, что наблюдаемые в макромасштабном уровне структурной организации материи процессы теплового обмена, квалифицируемые как конвекция и кондукция, есть ни что иное, как процессы, всего лишь сопутствующие интенсификации обмена энергией между объектами микро-масштабного уровня, происходящие путем испускания и поглощения **излучения.**

Иными словами, интенсификация обмена энергией на атомно-молекулярном уровне путем конвекции и кондукции обусловлена обеспечением сближения (близкодействия) обменивающихся частиц, и как следствие этого увеличением интенсивности распространяющегося излучения и уровня его поглощения (уравнение III.3).

Достижение же теплового равновесия при этом происходит гораздо быстрее за счет ускорения синхронизации амплитудно-частотных характеристик обменивающихся энергией частиц.

Если же источник теплового излучения («инфракрасные» лампы, электро-нагревательные приборы и т.п.) находится на расстоянии от нагреваемого объекта, значительно

превышающем расстояние, описанное в экспериментах Липсон и Сен-Желе, то из-за резкого снижения интенсивности теплового излучения с расстоянием от источника излучения (рис. III.5., III.6. и зависимость III.3), а также по причине рассеивания энергии отраженного вторичного излучения в воздушной атмосфере, разделяющей источник и поглощающий объект, создается впечатление низкой эффективности теплообмена.

Попытаемся с помощью рисунков III.7. и III.8. на примере совершающих колебательно-вращательные движения молекул воды проиллюстрировать формирование в сопредельном пространстве волновых процессов, с различными частотными характеристиками.

Структурные фрагменты вещества (на микро-уровневой иерархии строения) находятся в постоянном возвратно-поступательном и вращательном движении. Каждая форма движения является источником возникающих и распространяющихся в окружающем пространстве колебательных процессов, имеющих волновую природу.

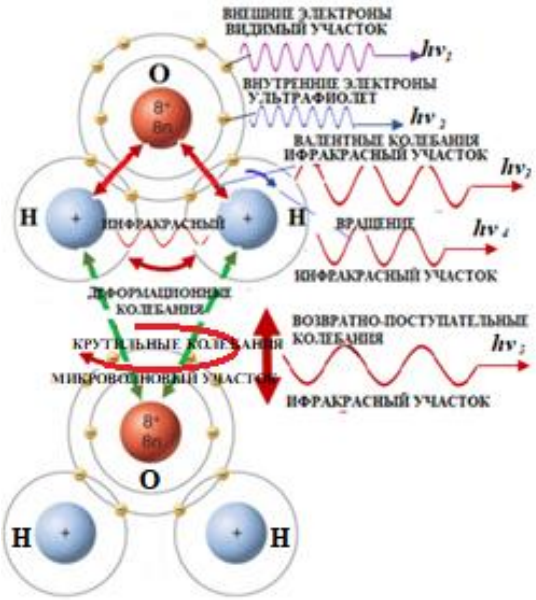


Рис. III.7. Формы движения, совершаемые фрагментами молекул H_2O и генерируемые ими в окружающем прост-ранстве-посреднике электромагнитные колебания, принадлежащие соответст-вующим участкам электромагнитного спектра.

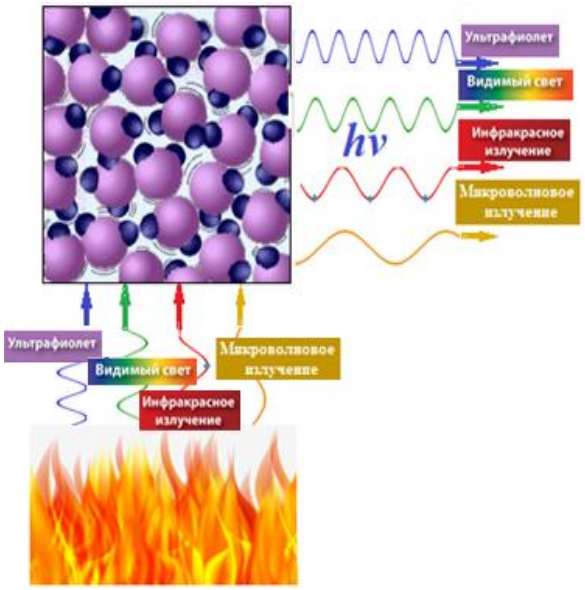


Рис. III.8. Нагревание вещества (воды) сопровождается увеличением энергети-ческого потенциала, т.е. интенсивности колебательно-вращательного движения как молекул воды в целом, так и их составных фрагментов.

В зависимости от формы движения частиц вещества, в окружающем их пространстве генерируются волны, с широким набором амплитудно-частотных характеристик, которым приписываются свойства электромагнитных волн.

Приведенные на рис. III.7. и III.8. возможные виды колебательных и вращательных движений, генерирующих в окружающем молекулы пространстве соответствующие колебания, которые относят, по мере уменьшения частоты, к **ультрафиолетовой** области электромагнитного спектра (электронные переходы на внутренних орбиталях), **видимой** области (переходы внешних валентных электронов), **инфракрасной** области (валентные и деформационные колебания составляющих молекулы атомов), а также к **микроволновой** области (низко энергетические вращательные движения молекул и их структурных фрагментов).

Рисунок III.9. иллюстрирует спектральные проявления атомарно-молекулярных структур, с различной степенью разогрева тел, совершающих сложные движения в пространстве. Видно, что с повышением температуры наблюдается сдвиг спектральной интенсивности излучения в высокочастотную область, что свидетельствует о том, что с повышением кинетической энергии движения частиц наблюдается трансформация характера совершаемого движения, переходящего на атомарный уровень, и завершающаяся ионизацией нагреваемых частиц.

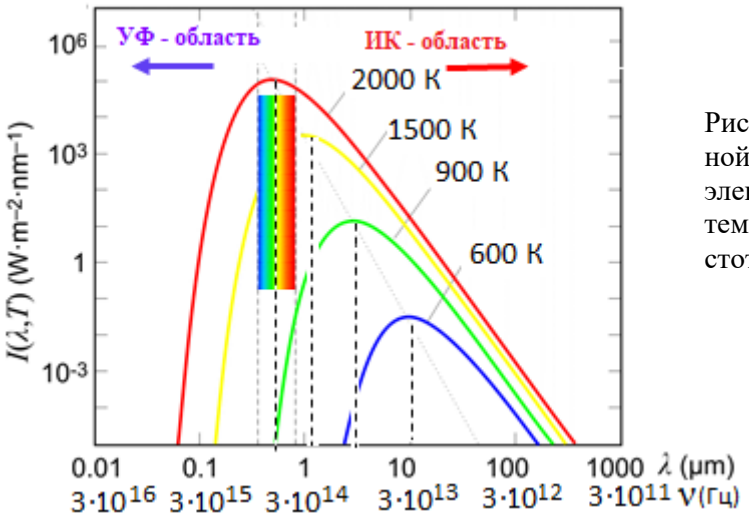


Рис. III.9. Зависимость спектральной плотности (интенсивности) электромагнитного излучения от температуры и длины волны (частоты)

При низких температурах (ниже 600К) излучение нагретого твёрдого тела почти целиком расположено в инфракрасной области, и такое тело кажется тёмным. При повышении температуры доля излучения в видимой области увеличивается, и тело вначале кажется:

- Темно-красным.....743-923К
- Вишнево-красным.....973К
- Светло-красным.....1073К
- Густо-оранжевым.....1173К
- Оранжево-желтым.....1273К
- Светло-желтым.....1373К
- Соломенно-желтым.....1423К
- Белым разной яркости .....1474—1673К

При этом возрастает как полная энергия излучения, так и энергия инфракрасного излучения. При температурах свыше 1273К нагретое тело начинает испускать ультрафиолетовое излучение.

В условиях установившегося **теплового равновесия** определенного количества вещества (пробного тела) с окружающей материальной средой, которое в существующей практике описывается равенством температуры тела и среды ($\mathbf{T_{тела}=T_{среды}}$), все виды движения на атомно-молекулярном уровне в теле и среде **синхронизированы.**

Рассматривая пробное тело и окружающую среду, как единую механическую **систему**, с установлением теплового равновесия, согласно закону сохранения движения, можно констатировать равенство удельного количества движения в этой системе, так называемого **результирующего импульса** ($\boldsymbol{Q_i}$), равного сумме количеств движения (импульсов) всех материальных структурных объектов, входящих в систему:

$$\boldsymbol{Q_i = \sum m_i \cdot \bar{v}_i} \qquad \text{(III.6)}$$

Так как по данному нами определению энергетический (тепловой) обмен путем механического соударения структурных единиц в такой системе **невозможен**, то обмен энергией может происходить только посредством волнового (бесконтактного) процесса, т.е. – излучения.

Таким образом, при теплообмене между телами и разделяющей тела окружающей средой разграничение процесса на теплопроводность, конвекцию и тепловое излучение является условным.

В действительности же естественная либо принудительная конвекция интенсифицирует теплообмен лишь благодаря обеспечению сближения различающихся энергетическим потенциалом структурных элементов вещества, на расстояния, при которых энергетический обмен излучением происходит более эффективно. Теплообмен тел путем теплопроводности также связан с обменом их микроструктурными элементами излучением, и происходит тем эффективнее, чем более упорядоченными являются эти элементы.

Как видно, существующие определения теплообмена между телами различающимися температурой, основанные на явлении «соударения» (конвекция, теплопередача) не только не объясняют механизм энергетического (теплового) обмена между материальными телами, но и полностью исключают их перенос на атомно-молекулярный уровень их структурной организации.

Следует иметь в виду, что **энергообмен** при взаимодействии атомов и молекул путем **соударения** (без участия среды-посредника) может иметь место только тогда, когда их собственные размеры намного превышают расстояния в точке соприкосновения (контакта).

Примерами такого энергообмена в макромире, к которому может быть применен термин «соударение» (контактное взаимодействие) являются механическое столкновение бильярдных шаров (рис. III.10), теплообмен, в виде нагрева воды погружением разогретых металлических шаров (рис. III.11) и т.п.:

В случае масштабной иерархии материи, относящейся к **микромиру**, расстояния, разделяющие его структурные фрагменты – молекулы и атомы, независимо от агрегатного состояния, превышают, либо сопоставимы с их собственными размерами.

Так, размер атома водорода равен $1{,}2 \cdot 10^{-10}$м, а расстояние между атомами водорода в молекуле H_2 составляет $2{,}3 \cdot 10^{-10}$м. Размер атома углерода равен $1{,}4 \cdot 10^{-10}$м, а длина углерод-углеродной связи и связи атомов в различных функциональных группах органических молекул (таблица III.1) составляет в среднем от $1 \cdot 10^{-10}$м до $2 \cdot 10^{-10}$м.

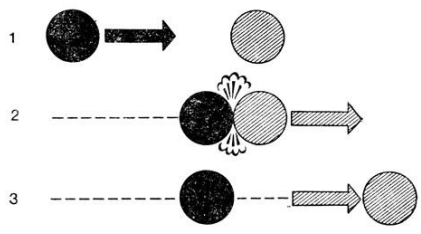


Рис. III.10. Столкновение бильярдных шаров

Рис. III.11. Теплообмен погружением наг-ретых металлических шаров в воду

Для наглядного представления о масштабном соотношении объектов микромира, на рис. III.12 приведены также размерные параметры атомов и составляющих их структурных

единиц, а на рис. III.13 символично сопоставлены относительные размеры атомов химических элементов.

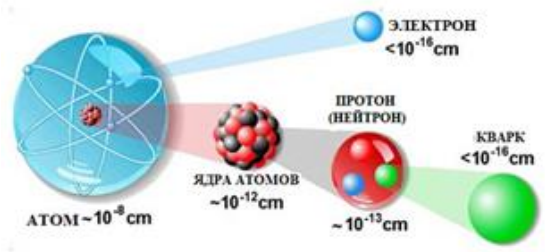


Рис. III.12. Усредненные размерные параметры атомов и их структурных фрагментов

Рис. III.13. относительные размеры атомов химических элементов.

Так о столкновении чего с чем может идти речь при энергообмене и протекании химических превращений атомов и молекул? «Столкновение» электронов взаимодействующих атомов или фрагментов молекул невозможно, так как вероятность совпадения их положения в пространстве при сближении участников химической реакции практически равна нулю, к тому же действуют кулоновские силы отталкивания одноименных зарядов.

«Столкновение» же ядер атомов исключено, в связи с наличием в качестве «преграды» электронных оболочек и опять таки силы взаимного отталкивания одноименных зарядов.

Таким образом, при сближении атомов на расстояние, меньшее суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, возникает сильное межатомное отталкивание.

Следует отметить, что Ван-дер-Ваальсовые радиусы атомов больше ковалентных радиусов на ~ 0,08 нанометров. Поэтому ван-дер-ваальсовые радиусы характеризуют минимальные допустимые контакты атомов, принадлежащих разным молекулам.

Следует, к тому же, принять во внимание, что межатомные (межмолекулярные) расстояния с нагревом вещества увеличиваются, и объекты микромира в телах с высокой температурой, необходимой для протекания химических реакций более дистанцированы друг от друга, чем в менее нагретых телах.

Тогда как объяснить факт возрастания скорости химического взаимодействия при повышении температуры с позиций «соударения» разнесенных в пространстве реагирующих частиц, если при этом кинетической энергии их поступательного движения недостаточно для преодоления сил отталкивания и перекрытия Ван-дер-Ваальсовых радиусов?

Особенно непонятным с позиции «соударений» становится механизм протекания весьма распространенного класса реакций, представляющих собой мономолекулярные превращения, кинетика которых описывается уравнениями первого порядка, так как в этом случае соударения двух молекул формально не требуются. Примерами таких реакций являются: изомеризация бутена и циклопропана, реакция внутримолекулярного переноса атома ***C*: *CH*$_3$*NC*→ *CH*$_3$*CN***, внутримолекулярный перенос водорода, разложение диэтилового эфира и т.п. Поэтому, при обсуждении кинетики таких реакций возникает ряд вопросов, которые мы постараемся более подробно рассмотреть в разделе V.1, (V глава работы).

Естественно, что уровень энергии для соударения материальных объектов, относящихся к масштабной иерархии **макромира** вполне достижим известными доступными методами механического воздействия, а для объектов **микромира**, может быть, достигнут только в соответствующих ускорителях, когда приобретенная кинетическая энергия разогнанных частиц позволяет достичь их столкновение, что недостижимо в практически осуществляемых условиях протекания химических реакций.

При энергообмене в ходе **химического** взаимодействия молекул и атомов вещества, физические размеры которых меньше или соизмеримы с расстоянием на которое они должны сблизиться для образования химической связи, т.е. до расстояния соизмеримого с их собственными размерами, кинетической энергии взаимодействующих частиц недостаточно, и по этой причине передача энергии столкновением в прямом смысле маловероятна, и, скорее всего, невозможна.

В реальных условиях **химически** взаимодействующие молекулы (атомы) претерпевают сложные по своему характеру передвижения в пространстве, и, в зависимости от числа степеней свободы, могут совершать поступательные, возвратно-поступательные, вращательные движения в определенных сочетаниях. Взаимовлияние этих видов движения не может происходить **путем соударения**, ибо при **химическом** процессе не достигается тот уровень кинетической энергии, который способен привести разогнавшиеся объекты к физическому (контактному) столкновению.

Как уже упоминалось, кинетическая энергия молекул при комнатной температуре близка к 2-4 кДж/моль, а энергия связей, разрывающихся при протекании достаточно большого круга реакции, составляет 200 – 500 кДж/моль (таблица III.1.).

Таблица III.1

Некоторые параметры химических связей в органических молекулах

Связь	Гибритизация атома углерода	Энергия (средние значения) кДж/моль	Длина связи $1 \cdot 10^{-10}$ м	Дипольный момент, D
C–C	sp^3	348	**1,54**	0
C=C	sp^2	620	**1,34**	0
C≡C	sp	814	**1,20**	0
C–H	sp^3	414	**1,10**	0,30
C–H	sp^2	435	**1,07**	0,40
C–O	sp^3	344	**1,43**	0,86
C=O	sp^2	708	**1,21**	2,40
C–F	sp^3	473	**1,40**	1,39
C–Cl	sp^3	331	**1,76**	1,47
C–Br	sp^3	277	**1,94**	1,42
C–I	sp^3	239	**2,13**	1,25
C–N	sp^3	293	**1,47**	0,45
C=N	sp^2	598	**1,28**	1,40
C–S	sp^3	260	**1,81**	0,80
O–H	–	460	**0,96**	1,51
N–H	–	390	**1,01**	1,31
S–H	–	348	**1,30**	0,70

Но тогда возникает вопрос о механизме обмена энергией при **химическом** взаимодействии, и какая субстанция является тем посредником, способным к переносу кинетической энергии перемещающихся в пространстве атомов (молекул)?

Этот вопрос возвращает нас к распространенной в недалеком прошлом концепции **эфира –** так обозначалась материальная среда, в которой сосредоточены и существуют в непрерывном движении атомы и молекулы вещества, а также объекты более крупной масштабной иерархии (см. I главу и ссылку [85]).

Сейчас концепцию **эфира** подменяют концепцией **физического вакуума,** в среде которого, лишенной, по данному определению, материального содержания, могут происходить процессы энергообмена путем излучения (распространения электромагнит-ных волн).

С нашей точки зрения, континууму, который играет роль среды-посредника при энергетическом обмене между физически и химически взаимодействующими молекулами, более соответствует появившийся недавно в физической литературе термин – **энергоинформационное поле** [86]**.**

Хотя природа энергоинформационных полей окончательно не раскрыта, и многие считают само это название околонаучным, тем не менее можно допустить, что энергетический обмен между физически и химически взаимодействующими атомами и молекулами вещества осуществляется путем генерирования в окружающем их **пространстве-континууме** (энергоинформационном поле**) волновых процессов,** т.е. электромагнитного излучения, энергия которого передается по «эстафете» от одних (обладающих бóльшим энергетическим потенциалом) материальных частиц – другим.

В нашем случае термин **энергоинформационное поле** используется только в рамках констатации среды-посредника фигурирующей при энергетическом обмене физически и химически взаимодействующих атомов, и молекул, информационная составляющая, которой обеспечивает, благодаря резонансному эффекту, определенную адресность обмена энергией. Чем же тогда термин энергоинформационное поле менее приемлем, чем термин физический вакуум?

Как известно волновые процессы являются только переносчиками и распространителями в пространстве энергии, но не массы тел или частиц, возбудивших эти процессы, и если передаточная среда-посредник не поглощает энергию волны, то передача энергии происходит практически без потерь.

Своеобразная аналогия возбуждения волн на поверхности воды брошенным камнем, и передачи волновым путем энергии колебания среды-посредника плавающему в отдалении от эпицентра падения камня игрушечному утенку изображена на рис III.13.

Примечательно, что чем ближе к эпицентру возникновения волнового процесса находится объект его воздействия, (в нашем случае утенок) тем большая доля распространяемой волновым путем энергии ему передается (по аналогии с приведенным выше выражением (III.3).

Таким образом, каждому виду пространственного перемещения химически взаимодействующих атомов и молекул, соответствуют **генерируемые ими волновые возмущения энергоинформационного поля** с характеристическими значениями энергетических и информационных параметров, определяемых как природой участников взаимодействий, так и параметрами источников внешнего энергетического воздействия.

При этом **энергетическая** составляющая данного поля, преимущественно, должна определяться совокупной кинетической энергией колебательно-вращательного движения атомов и молекул, а **информационная** составляющая – уровнем совпадений амплитудно-

частотных характеристик внешних источников энергетического воздействия и взаимодействующих субстратов (так называемый эффект узнавания) [87].

Известно, что колебательно-вращательные движения молекул (атомов) продуцируют в окружающем их пространстве электромагнитные колебания в **инфракрасном** диапазоне электромагнитного спектра, характеризующиеся, в зависимости от природы движущихся частиц определенными значениями частот, соответственно, волновых чисел. Имеющиеся в литературе данные все больше и больше свидетельствуют о линейных корреляциях между результатами химического взаимодействия и параметрами ИК-спектров участников реакций.

Рис. III.14. Передача волновым путем энергии брошенного в воду камня плавающему утенку, совершающему при этом, за счет полученной энергии, колебательные движения.

Примечательно, что тепловые эффекты, сопровождающие химические (каталитические) превращения также связанны с той или иной интенсивностью перемещения взаимодействующих молекул (атомов) в пространстве, сопровождающиеся излучением в инфракрасной области спектра.

Как правило, для протекания превращений соединений с низкой реакционной способностью требуется привнесение в зону взаимодействия определенного количества энергии.

Наиболее распространенным (традиционным) видом энергетического воздействия на такие реакционные системы (их активации) является нагрев, т.е. привнесение «тепловой» энергии необходимой и достаточной для активации реагентов от более нагретых тел.

Известно, что термическое воздействие на физическое тело сопровождается (а по нашему мнению **нацело** передается) излучением в ИК-области, имеющим **сплошной**, а не дискретный спектр, т.е. излучение, характеризуется широким набором перекрывающихся частотно-амплитудных величин, которым соответствуют те или иные типы собственного пространственного колебательного и вращательного движения составляющих тело молекул (атомов).

Таким образом, можно допустить, что в спектре воздействующего внешнего излучения (нагревателя) всегда находится частота, совпадающая с частотой собственного колебания нагреваемых реагирующих молекул, и если такое совпадение наличествует, то происходит **резонансное** поглощение и накопление энергии излучения, приводящего к возрастанию амплитуды колебаний превращаемых фрагментов, вплоть до разрыва их связи в исходных молекулах.

Напомним читателю, что явление **резонанса** аключается в том, что амплитуда установившихся вынужденных механических колебаний достигает наибольшего значения, когда частота вынуждающей силы равна собственной частоте колебательной системы.

Отличительной особенностью вынужденных колебаний является зависимость их амплитуды от частоты изменения внешней силы. Для иллюстрации возникновения резонанса при механическом колебании можно воспользоваться установками, изображенными на рисунках III.15 и III.16.

На рисунке III.15 изображен вал с кривошипом и ручкой на котором укреплен пружинный маятник. При равномерном вращении ручки на груз через пружину передается действие периодически изменяющейся силы. Изменяясь с частотой, равной частоте вращения ручки, эта сила заставит груз совершать вынужденные колебания. Если вращать ручку кривошипа очень медленно, то груз вместе с пружиной будет перемещаться вверх и вниз так же, как и точка подвеса *O*. Амплитуда вынужденных колебаний при этом будет невелика.

При более быстром вращении груз начнет колебаться сильнее, и при частоте вращения, равной собственной частоте пружинного маятника ($\omega = \omega_{соб}$), амплитуда его колебаний достигнет максимума. При дальнейшем увеличении частоты вращения ручки амплитуда вынужденных колебаний груза опять станет меньше. Очень быстрое вращение ручки приведет к тому, что груз станет практически неподвижным, так как из-за своей инертности пружинный маятник, не успевая следовать изменениям внешней силы, будет просто дрожать на месте.

Явление резонанса можно продемонстрировать также с нитяными маятниками. Подвесим на рейке массивный шар 1 и несколько маятников, имеющих нити разной длины. Каждый из этих маятников имеет свою собственную частоту колебаний $\boldsymbol{\omega_{соб}}$, которую можно определить, зная длину нити, массу маятника и ускорение свободного падения (рис.III.16):

$$\boldsymbol{\omega}_{\text{соб}}=\sqrt{\frac{\boldsymbol{mgd}}{\boldsymbol{l}}} \qquad \text{(III.7)}$$

где: m – масса маятника, $\boldsymbol{g}$ – ускорение свободного падения, $\boldsymbol{d}$ – расстояние между местом закрепления нити и центром массы маятника, $\boldsymbol{l}$ – дуга окружности (траектории маятника).

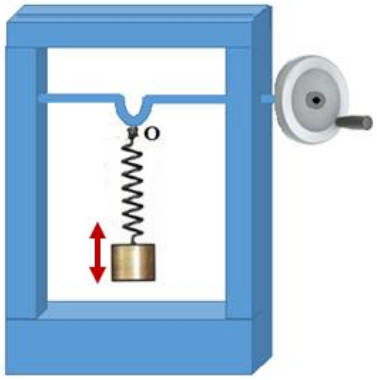


Рис. III.15. Пружинный маятник

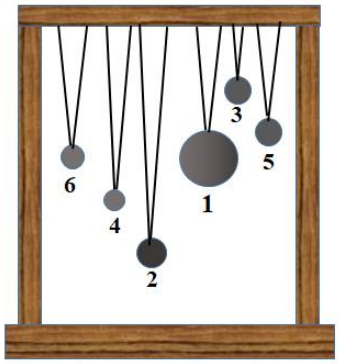


Рис. III.16. Система механических маятников

Теперь, не трогая легких маятников, выведем шар 1 из положения равновесия и отпустим. Качания массивного шара вызовут периодические колебания рейки, вследствие которых на каждый из легких маятников начнет действовать периодически изменяющаяся сила упругости. Частота ее изменений будет равна частоте колебаний шара. Под действием этой силы маятники начнут совершать вынужденные колебания. При этом маятники 2 и 3 останутся почти неподвижными. Маятники 4 и 5 будут колебаться с немного большей амплитудой. А у маятника ***б***, имеющего такую же длину нити и, следовательно, собственную частоту колебаний, как у шара 1, амплитуда окажется максимальной. Это и есть резонанс.

Резонанс возникает из-за того, что внешняя сила, действуя в такт со свободными колебаниями тела, все время совершает **положительную работу**. За счет этой работы энергия колеблющегося тела увеличивается, и амплитуда колебаний возрастает.

Явление резонанса при обмене энергией между материальными объектами возникает как при механическом, акустическом, так и электромагнитном их взаимодействии. Оно

представляет также наиболее эффективный способ теплообмена и установления теплового равновесия.

Представления о резонансной природе активации химических превращений основаны на концепции передачи и обмена колебательной энергией, так как последняя представляет значительную часть энергии, содержащейся в взаимодействующих молекулах и составляющих их атомов.

Поэтому вопросы энергетического обмена путем колебаний при химическом, в том числе каталитическом взаимодействии, должны в первую очередь определять интерес для химической кинетики и катализа.

Примечательно, что в зависимости от природы молекул и уровня энергетического потенциала взаимодействующей системы, может наблюдаться взаимная трансформация видов энергии.

Обозначим вероятность превращения энергии колебательного движения в энергию поступательного и вращательного движения при одном акте взаимодействия как $\gamma_{(1)}$, а вероятность обратного процесса превращения энергии как $\gamma_{(-1)}$.

Обозначая, далее, общее число молекул в единице объема через **N**, а число активированных молекул (обладающих достаточным для химического превращения колебательным квантом энергии) через **n**, в установившемся стационарном состоянии будем иметь:

$$\frac{dn}{dt} = \gamma_{(1)} \cdot z \cdot N(N-n) - \gamma_{(-1)} \cdot z \cdot N \cdot n = 0 \qquad \text{(III.8)}$$

где коэффициент **z** выводится из уравнения:

$$z = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sigma \sqrt{\frac{RT}{M}} \qquad \text{(III.9)}$$

Здесь: σ – газокинетическое сечение молекул; R – газовая постоянная; M – молекулярный вес, T – абсолютная температура.

Из (III.8) следует, что:

$$\frac{\gamma_{(1)}}{\gamma_{(-1)}} = \frac{n}{N-n} \qquad \text{(III.10)}$$

Отношение числа активированных (обладающих достаточным квантом колебательного движения) молекул к не активированным может быть выражено как:

$$\frac{n}{N-n} = \frac{S_1}{S_0} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} \qquad \text{(III.11)}$$

где: S_1 и S_0 - статистические веса активированных (возбужденных) и не активированных молекул, ε - величина колебательного кванта энергии, необходимая для активации взаимодействующих молекул, равная:

$$\varepsilon = N_0 \cdot h \cdot \nu_k \qquad \text{(III.12)}$$

где: N_0 – число Авогадро, h – постоянная Планка, ν_k – частота колебательного движения.

Эксперименты, на основе которых выстраивалась концепция обмена колебательной энергией между взаимодействующими молекулами были проведены на примере распространения в пространстве волн звукового диапазона [88].

Действительно, между распространением звуковых волн (колебательно-поступательное движение воздуха) и электромагнитных волн (колебательно-поступательное движение среды распространения волн, обозначенной нами выше, как энергоинформационное поле) можно усмотреть очень много аналогий.

С учетом принятых аналогий, отмечается низкая вероятность передачи колебательной энергии в поступательную и вращательную и высокая вероятность резонансной передачи колебательной энергии в колебательную.

Напрашивается вывод, что обмен колебательной энергией между активированными, «возбужденными» молекулами или их фрагментами (с большей амплитудой колебаний) и невозбужденными молекулами или их фрагментами (с меньшей амплитудой колебаний) при совпадении частот колебаний происходит с большей эффективностью, чем в случае отсутствия совпадения частот.

Из приведенных выражений (III.11 и III.12) вытекает важное определение, а именно: чем выше собственная частота колебательного движения подлежащих превращению молекул, либо их фрагментов, тем меньше вероятность образования активированных, способных к превращению молекул, и для их активации требуется большая величина колебательного кванта энергии.

Но эта вероятность может существенно возрасти, если внешний источник энергетического воздействия, а таким источником может быть нагрев, излучение, звук, механическая вибрация и т.п., будет характеризоваться наличием частот колебаний, резонансных с собственными частотами колебания активируемых молекул.

Можно допустить, что если осуществляется чисто **термическая** (не каталитическая) активация реагентов, то в отсутствии катализатора, как **коммутатора** энергетических параметров (частотно-амплитудных характеристик), имеет место меньшая вероятность вычленения из спектра излучения внешнего нагревателя области с нужной частотой, совпадающей с частотно-амплитудными характеристиками колеблющихся фрагментов превращаемых молекул.

Поэтому активация термическая, некаталитическая, является неизбирательной, и требует больших, чем при катализе энергетических затрат.

При катализе, за счет хемосорбции, образования промежуточных поверхностных комплексов, и т.п., беспорядочные механические поступательные движения реагирующих молекул ограничены, и трансформированы в колебательное движение определенных их фрагментов подлежащих превращению.

Этот факт с одной стороны, и способность катализаторов трансформировать частотно-амплитудные характеристики внешнего излучения, сосредотачивая их на реагирующих фрагментах молекул – с другой (полиморфный резонанс), обеспечивают резонансное поглощение (накопление) энергии излучения и затраты накопленной энергии на активацию взаимодействующих молекул [89].

Позволим себе далее распространить описанные выше представления о механизме энергетического обмена между взаимодействующими атомами и молекулами на химические превращения вещества.

Но, прежде всего, коснемся основных представлений о природе химического взаимодействия, которые трансформировались в течении долгих веков, пока не обрели концептуальные формы современного естествознания. Эти вопросы мы постараемся осветить в последующем изложении материала.

IV ГЛАВА
КИНЕТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Известно, что протекание любого химического превращения веществ связано с разрывом или трансформацией связи атомов в превращаемых молекулах и возникающих в ходе реакции новых связей. Естественно, что разрыв химической связи в превращаемых молекулах требует затраты энергии, т.е. их энергетической активации. Эта энергия в реакционную зону может быть поставлена в виде нагрева, излучения, механическим путем и т.п. и реализуется в виде кинетической энергии теплового движения. При этом, молекулы одновременно совершают поступательное, колебательное и вращательное движения, каждое из которых доминирует в зависимости от величины поглощенной энергии, т.е. температуры реакционной среды.

Если в многоатомной молекуле помимо поступательного и вращательного движения возбуждены колебания атомов (это наблюдается при температурах значительно больших комнатных), то на каждое нормальное колебание молекулы приходится энергия в два раза большая, чем на поступательную или вращательную степень свободы. Это связано с тем, что при гармонических колебаниях, как известно из механики, среднее значение кинетической энергии равно среднему значению потенциальной энергии, и если на одну степень свободы поступательного движения приходится кинетическая энергия ($\boldsymbol{E_K = \frac{kT}{2}}$), то такая же энергия ($\frac{\boldsymbol{kT}}{\boldsymbol{2}}$) приходится и на потенциальную энергию (E_P). Поэтому кинетическая энергия, соответствующая одной колебательной степени свободы молекулы, равна:

$$\langle \boldsymbol{E_1^{КОЛ}} \rangle = \langle \boldsymbol{E_K} \rangle + \langle \boldsymbol{E_P} \rangle = \frac{\boldsymbol{kT}}{\boldsymbol{2}} + \frac{\boldsymbol{kT}}{\boldsymbol{2}} = \boldsymbol{kT} \qquad \text{(IV.1)}$$

Из сказанного, можно сделать утверждение, известное как закон равнораспределения кинетической энергии по степеням свободы: если система молекул находится в равновесном газообразном состоянии, то средняя кинетическая энергия, приходящаяся на каждую поступательную, вращательную и колебательную степени свободы его молекул, равна $\frac{\boldsymbol{kT}}{\boldsymbol{2}}$, средняя потенциальная энергия, приходящаяся на каждое нормальное гармоническое колебание атомов в молекуле, также равна $\frac{\boldsymbol{kT}}{\boldsymbol{2}}$.

Закон равнораспределения, строгое доказательство которого дается в статистической термодинамике [76], ограничен областью применимости классического приближения. Как показано в квантовой статистике, он справедлив для поступательного движения молекул, находящихся при температуре T, если выполняется неравенство:

$$\boldsymbol{kT_{ПОСТ} \gg h^2/8\pi^2 m_i (N/V)^{3/2}}, \qquad \text{(IV.2)}$$

где: **h** и **k** – постоянные Планка и Больцмана, $\mathbf{m_i}$ – масса молекулы, N и V – число молекул и объем газа соответственно.

Для вращательного движения:

$$\boldsymbol{kT_{BP} \gg h^2/8\pi^2 I}, \qquad \text{(IV.3)}$$

где: I – момент инерции молекулы, и, наконец, для колебательного движения:

$$\boldsymbol{kT_{КОЛ} \gg h\nu_0}$$

где: ν_0 - частота нормального колебания. (IV.4)

Значение температуры, при которой выполняются указанные неравенства, отличаются друг от друга порядком величин. Так, например, для молекул кислорода и азота, температура, при которой в суммарном энергетическом потенциале доминирует энергия поступательного движения: $T_{ПОСТ} \approx (10^{-3} \div 10^{-2})$К, вращательного: $T_{ВР} \approx (1 \div 10)$К, колебательного:

$$T_{КОЛ} \approx (10^{3})\text{К}.$$

Поэтому при комнатной температуре (Т=300К), подчиняясь закону равнораспределения энергии, возбуждены, в основном, поступательные и вращательные степени свободы, тогда как колебательные заморожены и практически не дают никакого энергетического вклада в характер движения молекул в окружающем пространстве.

В сфере своей применимости закон равнораспределения позволяет очень просто по известному числу степеней свободы (**i**) молекул находить их полную среднюю энергию теплового движения Е:

$$\langle E \rangle = ikT/2\,, \qquad \text{(IV.5)}$$

где: $i = i_{\text{ПОСТ}} + i_{\text{ВР}} + 2i_{\text{КОЛ}}$

Отметим, что закон равнораспределения применим к идеальному газу. Если же газ находится при больших давлениях, то при вычислении полной энергии газа Е необходимо учитывать энергию взаимодействия молекул между собой.

Таким образом, согласно современным представлениям о природе химической активации, определяющий вклад в разрыв связи в исходных соединениях привносится **колебательной энергией** фрагментов превращаемых молекул, которая составляет значительную часть запаса их кинетической энергии**,** и несколько в меньшей степени энергией поступательного движения и вращения [90].

Вполне очевидно, что при нагреве возрастает кинетическая энергия движения молекул, и их структурных фрагментов, которая, сообразно наличию определенного значения их степеней свободы распределяется как энергия поступательного, колебательного и вращательного движений, привнося соответствующий вклад в общий энергетический потенциал.

Также очевидно, как уже было изложено выше, что с повышением температуры реакционной среды и достижения ее значений $\approx (10^{3})$К, основной вклад в энергетическое состояние молекул будет привноситься их колебательным движением, энергия которого, собственно, и расходуется на разрыв химических связей.

Но тот же эффект доминирования колебательного движения молекул над поступательным и вращательным может быть достигнут не путем повышения температуры, а путем ограничения числа степеней свободы поступательного движения молекул ($i_{\text{ПОСТ}}$), например, повышением давления (уменьшением объема) реакционной системы.

Аналогичная ситуация, вероятно, имеет место при взаимодействии молекул с поверхностью гетерогенного катализаторов (адсорбция, хемосорбция). В результате чего происходит трансформация энергии поступательного движения молекул в энергию колебательного движения, вплоть до концентрации энергии колебательного движения на определенных фрагментах молекулы.

Рассмотрим некоторые аспекты, касающиеся колебательных процессов, лежащих в основе химических превращений атомов (молекул).

На рис. IV.1. изображена модельная ситуация пространственного смещения фрагмента превращаемой молекулы, (в нашем случае атома водорода в молекуле этана). Здесь желтые кружки, суть – атомы углерода, синие – водорода.

Так как подавляющее большинство химических превращений этана связано с разрывом связи углерод – водород в начальной стадии активации углеводорода, то представляется целесообразным рассмотреть изображенное на рисунке возвратно-поступательное (колебательное) движение в пространстве **C – H** фрагмента молекулы этана, характеризующееся смещением от равновесного положения на величину (**S**).

Данное колебательное движение должно характеризоваться соответствующими значениями частоты и амплитуды.

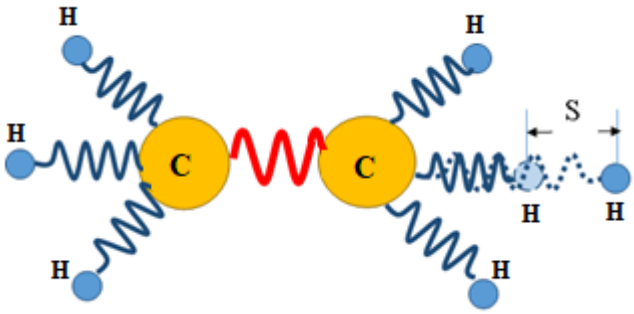


Рис. IV.1. Иллюстрация активации молекулы этана по C–H связи.

Здесь: ***S*** – смещение, (амплитуда колебания) C – H фрагмента молекулы, относительно равновесного положения, имеющее линейную размерность (ангстрем, нанометр); ***V*** – скорость смещения (зависит от частоты колебаний, **ν** и расстояния смещения ***S***):

$$V=S\cdot\nu, \qquad \text{(IV.6.)}$$

где **ν** имеет размерность: $\frac{1}{сек}$, (Гц).

Скорость смещения при колебании C – H фрагментов молекулы этана в возбужденном, (активированном) состоянии должна быть больше скорости смещения в не активированном состоянии, и пропорциональна энергии (***E***), поглощенной молекулой, массой ***m*** при ее активации :

$$V_{\text{акт}} > V_{\text{неакт}} \approx \sqrt{\frac{2E}{m}} \qquad \text{(IV.7.)}$$

E – привносимая извне путем нагрева (энергообмена с более нагретыми частицами) кинетическая энергия, за счет которой произошло смещение (увеличение амплитуды колебания) определяется известной формулой:

$$E = \frac{mV^2}{2} = \frac{3}{2}kT., \qquad \text{(IV.8.)}$$

где ***k*** – постоянная Больцмана (1,380662(44)·10^{-23} Дж/К.), ***T*** – температура в градусах Кельвина.

Для количественной характеристики колебательного движения C – H фрагментов молекулы этана, ведем понятие ***амплитудно-частотного потенциала*:**

$$\psi = A\cdot\nu, \qquad \text{(IV.9.)}$$

где: ***A*** –амплитуда (смещение атома водорода, ***S***); **ν** – частота колебаний (Гц, 1/сек).

По сути амплитудно-частотный потенциал колебательного движения – это и есть его **скорость:**

$$V = \psi = A \cdot \nu \qquad \text{(IV.10.)}$$

Подставляя (IV.10.) в (IV.8), имеем:

$$E = \frac{m\psi^2}{2} = \frac{m(A\cdot\nu)^2}{2} \qquad \text{(IV.11.)}$$

Амплитудно-частотный потенциал (**ψ**) является характеристикой каждого из сложной совокупности колебательных движений, присущих материальным объектам, различающимся структурной иерархией, включающей молекулярные ассоциаты, отдельные молекулы, атомы, элементарные частицы и т.д.

Перемещению в пространстве каждого из обозначенных объектов соответствует собственный амплитудно-частотный потенциал формирующейся и распространяющейся волны, величина которого зависит от массы, размера и скорости перемещения в пространстве.

Для того, чтобы совершаемые телом возвратно-поступательные движения (колебания) не нарушали бы устойчивость его структуры, необходимо ограничение их по амплитуде при определенной, фиксируемой частоте, т.е. каждая колебательная система в стабильном состоянии должна быть ограничена предельными значениями ***амплитудно-частотного потенциала.***

Прочность связи атомов углерода и водорода в приведенной выше модели этана сохраняется до тех пор, пока избыток кинетической энергии колебательного движения атома водорода ($E = \frac{m(A\cdot\nu)^2}{2}$) не приведет к возрастанию амплитудно-частотного потенциала колебаний $\psi = A\cdot\nu$, вплоть до разрыва связи (рис. IV.2).

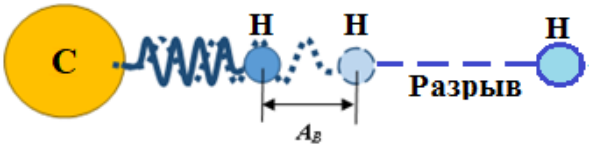


Рис. (IV.2.). Иллюстрация разрыва С–Н связи в моле-куле этана

Совокупность возвратно-поступательных, а также вращательных движений и колебаний, происходящих в веществе и их интенсивность (скорость) определяет величину совокупного (обобщенного) амплитудно-частотного потенциала:

$$\Sigma\psi = \Sigma A_i \cdot \nu_i, \qquad \text{(IV.12.)}$$

который, не превышая определенных величин (квалифицируемых как энергия связи), внешне проявляется в виде различной степени нагретости тела и, как это вытекает из подстановки (IV.11) в (IV.8), может быть определен путем измерения температуры:

$$T = \frac{m(\sum \psi)^2}{3k} = \frac{m(\Sigma A\cdot\nu,)^2}{3k} \qquad \text{(IV.13.)}$$

Если же мы достигаем в результате энергообмена величины амплитудно-частотного потенциала, соответствующего энергии колебательного движения (IV.11.) равной или превышающей энергию связи структурных фрагментов в молекулах вещества, то будет иметь место разрыв связи и последующее химическое превращение.

Иными словами, разрыв межатомных связей в молекулах наступает тогда, когда энергия **колебательного** движения фрагментов молекул и, соответствующий амплитудно-частотный потенциал ($\psi = A_i\cdot\nu_i$), достигают такой предельной величины смещения (A_i), когда

на определенной, фиксированной частоте колебаний (ν_i) наступает так называемая «точка не возврата». Т.е. «отрывающийся» фрагмент молекулы (атом, радикал, и т.п.) с массой **m** приобретает такой величины импульс движения **P=m·v**, при котором сила удерживающая этот фрагмент в прежней структуре молекулы (энергия связи) не достаточна для его торможения и возвращения в исходное положение.

Принимая во внимание закон сохранения энергии, можно допустить, что дополнительная энергия, поглощенная термически активированной молекулой может привести к увеличению кинетической энергии колебательного движения ее структурных фрагментов, а, следовательно, и к росту амплитудно-частотного потенциала их колебания (**ψ**). При этом, если амплитуда колебаний не имеет пространственных ограничений, то соответствующее возрастание амплитудно-частотного потенциала колебания (**ψ)** должно произойти за счет увеличения амплитуды колебания ($\mathbf{A_i}$).

Таким образом, происходит трансформация колебательного движения фрагмента молекулы в его поступательное движение, вплоть до разрыва связи.

Если же амплитуда колебательного движения встречает пространственные ограничения (давление, адсорбция), то при поглощении энергии, трансформация (рост) амплитудно-частотного потенциала (**ψ)** и разрыв связи будет происходить за счет увеличения частоты колебаний (ν_i).

Так, из приведенных уравнений (IV.9) и (IV.10) видно, что скорость колебания фрагмента С – Н молекулы этана пропорциональна смещению (амплитуде колебания), умноженному на частоту. Следовательно, ускорение колебательного движения будет равно смещению, умноженному на квадрат частоты.

$$a = A_{\text{в}} \cdot \nu^2 \qquad \text{(IV.14.)}$$

Это означает, что большие смещения на высоких частотах должны сопровождаться очень большими скоростями и чрезвычайно большими ускорениями. Представьте, например, вибрирующий объект, который испытывает смещение 1 мм с частотой 100 Гц.

Максимальная скорость такого колебания будет равна 100 мм/с, а ускорение будет составлять 10000 мм/с^2 = 10 м/с^2 ≈ **g** (g – ускорение свободного падения). Если частота вибрации объекта возрастет до 1000 Гц, т.е. в 10 раз, то скорость также возрастет в 10 раз, а ускорение возрастет в 100 раз и составит ≈ 100 g.

Таким образом, мы видим, что высокие частоты не могут сопровождаться большими смещениями, поскольку возникающие в этом случае огромные ускорения вызовут разрушение системы.

При устранении влияния пространственных ограничений на возрастание амплитуды колебания может происходить обратная трансформация амплитудно-частотного потенциала (IV.9.), а именно возрастание амплитуды (смещения) при снижении частоты колебаний.

Трансформация амплитудно-частотной характеристики возвратно-поступательного движения нам хорошо знакома в игре с мячом (рис. IV.3.).

За счет энергии сообщаемой рукой мячу, он, благодаря упругим свойствам материала будет совершать возвратно-поступательные движения с амплитудой A_1 и частотой ν_1 (случай **A**).

При сокращении расстояния руки от пола и пространственном ограничении амплитуды движения ударяющегося об пол мяча (случай **B**), последняя уменьшается ($A_1 > A_2$).

В то же время частота колебания (отскока мяча от пола и руки), соответственно, возрастает ($\nu_1 < \nu_2$).

Таким образом, если при возвратно-поступательном движении тела не привносится дополнительная энергия извне, и кинетическая энергия тела затрачивается только на совершение движения, то действует **правило сохранения амплитудно-частотного потенциала:**

$$(\psi_1 = A_1 \cdot \nu_1 = \psi_2 = A_2 \cdot \nu_2). \qquad \text{(IV.15)}$$

Теперь допустим, что происходит не просто уменьшение расстояния руки от пола и амплитуды движения мяча, а рука будет совершать возвратно-поступательные движения, с частотой ν_2, совпадающей с частотой собственного возвратно-поступательного движения мяча (случай **C**).

При **совпадении** частоты ударов-отскоков мяча и частоты колебаний руки, за счет явления **резонанса**, энергия колебаний руки будет передаваться мячу. При этом кинетическая энергия возвратно-поступательного движения мяча, а также амплитудно-частотный потенциал ($\psi_3 = A_3 \cdot \nu_3$) будут увеличиваться.

Если резко убрать руку от мяча, то за счет приобретенной им избыточной энергии будут наблюдаться резкое возрастание амплитуды (отскока) и значительный отрыв мяча от пола (случай **D**).

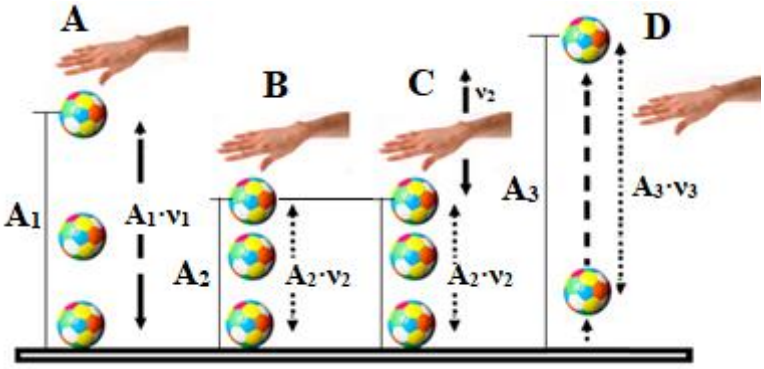


Рис. IV.3. Иллюстрация процесса трансформации амплитудно-частотного потенциала и возникновения резонансно-го «отскока» мяча от пола.

Аналогично, имеет место трансформация амплитудно-частотного потенциала при вращательном движении.

Для наглядности проявления этого эффекта, на рис. IV.4 изображена фигуристка, выполняющая вращательные движения на льду, при которых, за счет сокращения эффективного радиуса вращающегося тела (прижатия рук к корпусу и т.п.) происходит возрастание угловой частоты вращения ($\omega_1 < \omega_2 < \omega_3 < \omega_4$), при сохранении величины амплитудно-частотного потенциала:

$$\psi_{1\text{-}4} = R_{1\text{-}4} \cdot \omega_{1\text{-}4} \qquad \text{(IV.16)}$$

Проецируя приведенные примеры игры с мячом и вращения фигуристки, на процесс адсорбции молекул и дальнейшего их превращения с участием гетерогенных катализаторов, когда колебательным движениям подвержены и превращаемые молекулы и активные участки поверхности, можно также предположить наличие резонансного эффекта и трансформации амплитудно-частотного потенциала (рис. IV.5).

При сближении превращаемых молекул с поверхностью гетерогенного катализатора и фиксации их на поверхности активными центрами (адсорбция, хемосорбция) распределение энергии по степеням свободы меняется. Кинетическая энергия поступательного движения (**$E_{\text{пост.}}$**), в связи с отсутствием поступательной степени свободы (ограничения поступательного движения адсорбированных молекул) переходит в энергию колебательно-вращательного движения их структурных фрагментов.

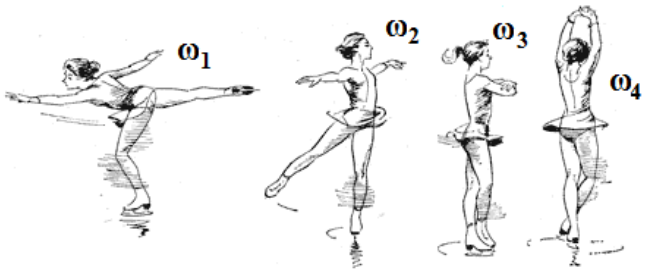


Рис. IV.4. Трансформация амплитудно-частотного потенциала при вращении фигуристки.

При этом происходит, также увеличение частоты колебательного движения молекул, при уменьшении амплитуды колебаний, относительно амплитуды молекул в не адсорбированном состоянии.

Отметим, также, что в отсутствии взаимодействия с поверхностью адсорбента (катализатора), для разрыва определенных связей в молекулах требуются бóльшие значения амплитуды колебания, при фиксированных значениях частоты, а следовательно и большие значения амплитудно-частотного потенциала. В результате взаимодействия с поверхностью, и увеличения частоты колебаний, увеличивается результирующая энергия, достаточная для разрыва связи. Разрыв связи, при этом, происходит при меньших значениях амплитуды колебания.

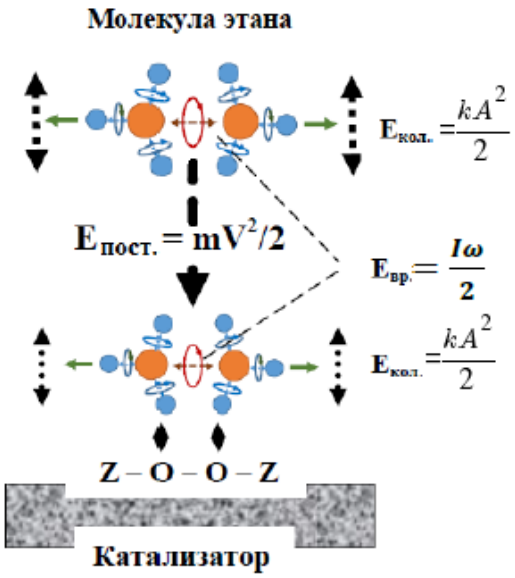


Рис. IV.5. Резонансная активация молекулы этана при взаимодействии с поверхностью гетерогенного катализатора.

Совпадение же частоты подлежащего превращению фрагмента молекулы и частоты колебания «активного» центра катализатора (адсорбента) вызовет, как было описано выше, **резонанс,** за счет которого произойдет резкое возрастание амплитуды колебания потенциально отрывающегося фрагмента молекулы, и полный разрыв связи.

Локализованная таким образом на активных центрах и адсорбированных на них молекулах дополнительная энергия может привести к смещению соответствующего среднемассовой температуре реакционной среды энергетического распределения молекул в сторону появления определенного числа молекул, обладающих избыточной энергией, достаточной для разрыва связей и последующего их превращения.

Поэтому при исследовании механизма каталитического превращения веществ вопросы механизма обмена энергией должны в первую очередь определять интерес для химической кинетики и катализа.

Сообразно цели данной работы – ознакомить читателя с предлагаемой нами новой концепцией химического взаимодействия позволим себе в следующем разделе привести краткий очерк теоретических воззрений химической науки, сформировавшихся к настоящему времени.

V. ГЛАВА.
КРАТКИЙ ОЧЕРК ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ВОЗЗРЕНИЙ ХИМИИ

Среди бесчисленного многообразия наблюдаемых природных явлений и результатов сознательной деятельности человека, довольно обширную область представляют **химические превращения веществ**, которые можно качественно охарактеризовать как совокупность происходящих структурных изменений молекул того или иного сорта. Эти структурные изменения могут приводить либо к уменьшению размера молекул (деструкция), либо к наращиванию молекулярной массы, в том числе и за счет присоединения атомов других элементов и молекул других веществ (синтез), либо к структурной перестройке с сохранением молекулярной массы (изомеризация).

Как уже упоминалось, химическое взаимодействие, несмотря на большую распространенность и значимость в формировании окружающей нас вещественной формы материи, не причислено к фундаментальным, в силу возможности сведения его к совокупности электромагнитного, гравитационного, электродинамического и пр. взаимодействиям.

Содержательный подход к познанию природы химического взаимодействия должен быть основан на изучении того, как изменялись со временем теоретические основы химии, как науки. Естественно, что вследствие совершенствования теоретических воззрений на химическое превращение на всём протяжении существования химии, как сферы целенаправленного воздействия на вещество, постоянно менялось её определение.

Так понятие **химия**, зарождается в виде "Искусства получения металлов и превращения неблагородных металлов в благородные". Гораздо позднее великий русский ученый Д.И.Менделеев в 1882 г. определяет её как "Учение об элементах и их соединениях". А уже определение из современного школьного учебника в свою очередь значительно отличается от менделеевского: "Химия – наука о веществах, их составе, строении, свойствах, взаимных превращениях и законах этих превращений".

С относительно несложными химическими процессами человек столкнулся задолго до нашей эры. Это произошло в то время, когда люди научились получать металлы. Значительно позже началось производство керамики, стекла, дубление кож, крашение тканей, создание лекарственных средств, изготовление косметики и т.п.

Опыт проведения всевозможных процедур и знание рецептов получения известных на тот период искусственных материалов изначально передавались от мастеров ученикам-последователям, а затем стали обобщаться и более широко популяризироваться.

Так ещё в 300 г. до нашей эры египтянин Зосима создал наверно первую химическую энциклопедию, которая состояла из 28 томов. В этих томах были собраны знания по взаимным превращениям веществ за предшествующие 500-600 лет, и они были доступны для посвященных в свое дело умельцев того времени.

Однако начальным этапом развития химии, как самостоятельной научной дисциплины можно считать появление **алхимии**. В основе алхимии лежали представления древнегреческих философов Эмпедокла, Платона и Аристотеля об элементах природы и их взаимном превращении. Ими считалось, что существуют четыре первоначала материального мира: земля, вода, воздух и огонь.

Эти стихии природы способны переходить друг в друга, так как каждое из них является одним из состояний единой первичной материи и являют собой сущность мироздания, а все тела и вещества образуются в результате их сочетания.

Алхимики были увлечены поиском возможных путей превращения одних веществ в другие. Они полагали, что подобным превращениям могут подвергаться и металлы. Многие

учёные были заняты поисками так называемого «философского камня», который должен был способствовать превращению неблагородных металлов в золото.

Во время этих поисков в своих лабораториях алхимики научились получать довольно широкий ассортимент реагентов, таких как щёлочи, многие соли, серная и азотная кислоты, этиловый спирт и т.д. С помощью этих реагентов они целенаправленно могли воздействовать на другие вещества, подвергая их тому или иному химическому превращению.

Следует сказать, что алхимия в Европе была под запретом. Заниматься алхимией запрещали как церковь, так и светские власти. Но, несмотря на это, алхимия в европейских странах была популярна вплоть до начала XVI века.

Первым известным европейским алхимиком стал францисканец Роджер Бекон (1214—1294). Его трактаты «Зеркало алхимии», «О тайнах природы и искусства и о ничтожестве магии», положили начало экспериментальной химии в Европе [91].

Он изучал свойства селитры и многих других веществ, нашёл способ изготовления чёрного пороха. Среди других европейских алхимиков следует упомянуть Арнольда из Виллановы (1235—1313), Раймунда Луллия (1235—1313), Василия Валентина (немецкого монаха 15-16 вв.) [92].

В XIV—XVI вв. алхимия всё теснее связывала свои цели с задачами практической металлургии, горного дела, медицины. Наиболее значительный вклад в этот период совершил Парацельс (Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм, 1493-1541). Он впервые начал использовать химические вещества и минералы в медицине и, таким образом стал родоначальником химической терапии известных на то время недугов [93].

В XVI веке ирландский учёный Роберт Бойль (1627-1691) освободил химию от алхимии. Он предположил, что все вещества состоят из химических элементов, которые нельзя разложить на более простые части и химическим путем преобразовать одни в другие [94].

Можно сказать, что с этого времени химия стала в полном смысле отдельной наукой.

В конце XVII – начале XVIII веков появляется выдвинутая немецким химиком Георгом Эрнстом Шталем (1659-1734) теория флогистона, объясняющая явления горения, окисления и восстановления металлов. Но эта теория была признана ошибочной в середине XVIII века французским физиком Лавуазье, установившим роль кислорода в этих процессах [95].

С конца XVIII до середины XIX века был открыт целый ряд стехиометрических законов, устанавливающих количественные соотношения (массовые и объёмные) между реагирующими веществами и продуктами реакции. Закон Авогадро, законы сохранения массы, эквивалентов, постоянства состава, объёмных отношений, кратных отношений – это законы, лежащие в основе химической стехиометрии. Эти законы позволили создать правила составления химических уравнений и формул, с помощью которых собиралась и сохранялась информация о химических превращениях веществ. Среди вновь открытых законов, вошедших в основу химической науки наибольшее значение имел периодический закон Д.М. Менделеева [96].

К этому времени утвердилось атомно-молекулярное представление о строении вещества, подтверждённое теорией строения химических соединений, созданной А.М. Бутлеровым [97].

После того как в конце XIX века были открыты электрон и радиоактивность, в начале XX века была разработана теория гетерополярной (ионной) связи и теория гомеополярной (ковалентной) связи.

В 1927 г. началась разработка квантово-механической теории химической связи. Учение Менделеева о периодичности химических элементов получило своё подтверждение.

Стало возможным прогнозировать свойства веществ. Физико-математические методы стали широко использоваться для разнообразных расчётов в области химии.

То, что химическая реакция – это своеобразный процесс, превращения одних веществ – в другие, было известно еще со времен раннего средневековья. Однако убедительные ответы на вопросы: «Что заставляет реагировать частицы различных веществ, разрушая старые и создавая новые химические связи?». «Почему одни вещества бурно реагируют друг с другом, а результат взаимодействия других приходится ожидать длительное время?» были получены гораздо позже.

Достаточно многочисленный экспериментальный материал по превращению разнообразных веществ, которым располагали химики к концу XIX века, способствовал его более плодотворному теоретическому осмысливанию и обобщению в виде первых теорий, объясняющих строение известных к тому времени химических соединений и механизм лежащих в основе их получения химических реакций.

XIX век стал ключевым для развития теоретических основ строения веществ и химической связи. Различными учеными были предложены несколько концепций, которые претендовали на объяснение природы молекулярной связи атомов.

Одной из первых была выдвинута концепция электрохимического дуализма, выработанная шведским химиком Йёнсом Берцелиусом [98].

В основе его теории лежал уже известный в то время закон Кулона, согласно которому модуль силы взаимодействия двух точечных зарядов прямо пропорционален произведению величин этих зарядов и обратно пропорционален квадрату расстояния между ними. Из этой концепции вытекало, что для образования межатомных связей все элементы должны быть расположены в ряд в порядке уменьшения их электроотрицательных свойств. Прочные связи образовывались тогда, когда взаимодействию подвергались атомы, значительно отстоящие друг от друга в этом ряду.

Причем этот ряд начинался с кислорода, а не фтора, который к тому времени еще не был выделен в свободном состоянии и завершался щелочными металлами.

Берцелиус предполагал, что каждый атом состоит из электрических зарядов разного знака, причем электроположительные атомы имеют в избытке положительный, а электроотрицательные – отрицательные заряды. Соединение элемента с кислородом могло привести к образованию основного оксида (например, CuO) с остаточным положительным зарядом на меди или кислотного оксида SO_2 с остаточным отрицательным зарядом на кислороде. Эти оксиды могли соединяться благодаря притяжению остаточных зарядов разных знаков:

$$\mathbf{Cu^{+}O + SO_2^{-} = CuSO_3} \qquad \text{(V.1)}$$

Таким образом, атомы переориентируются в пространстве друг друга противоположными полюсами, при этом заряды частично нейтрализуются. Нейтрализация зарядов приводит к выделению избыточной энергии, свидетельствующему о том, что химическая связь образована.

Теория дала начало научного подхода к объяснению явления химической связи, но не была достаточно логично обоснованной, потому что не могла объяснить возникновение и природу сил, которые бы заставили одинаковые по своей природе атомы объединяться в сложные молекулы.

Например, электрохимическая теория не могла объяснить ряд фактов, касающихся природы связи в двухатомных молекулах газов.

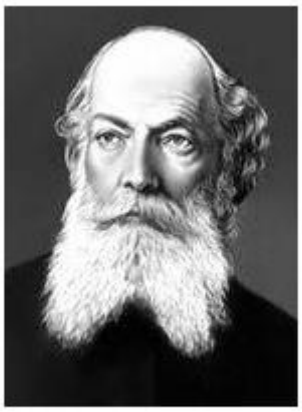
Так, из гипотезы Авогадро следовало, что такие газы как кислород, водород, хлор и другие должны иметь молекулы, состоящие из двух одинаковых атомов. Поэтому было непонятно, какие силы удерживают два одинаковых, не разно заряженных атома вместе.

Наряду с этим, открытие в органической химии способности одних атомов замещаться на другие безотносительно к их электрохимическим свойствам способствовало краху дуалистической теории Берцелиуса.

Следующая теория разрабатывалась группой талантливых органиков в середине XIX века (Кекуле, Бутлеров, Куллер) и получила название «концепция валентности» [99].

Основу теории положил Фридрих Кекуле, объяснив понятие кратной связи на примере бензола.

Со временем, вследствие открытия периодического закона Д. И. Менделеева, эта теория расширилась и распространилась на неорганические соединения,. Заключительным этапом концепции валентности была теория химического строения Бутлерова [100], которая гласит: ***«Все физические и химические свойства соединений зависят не только от качественного и количественного состава, но и от пространственной структуры соединения»***. И далее:



ФРИДРИХ АВГУСТ КЕКУЛЕ
1829-1896

АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ
БУТЛЕРОВ 1828-1886

«Экспериментальные исследования дадут нам основание для истинной химической теории, которая будет математической теорией молекулярной силы, называемой нами химическим сродством. Поскольку, однако, сродство есть не только причина превращений, но и причина определённой группировки элементарных атомов в химической молекуле, то оно и должно изучаться не только во время производимого ими движения молекул, но так же и в состоянии равновесия материи».

Бутлеров различал взаимное влияние атомов, непосредственно не связанных друг с другом, и атомов, непосредственно соединённых. Указывая на важную роль взаимного влияния атомов, он тем самым подчёркивал важность того обстоятельства, что при образовании молекулы появляются новые качества, которые не заложены в отдельных атомах, а характерны именно для данной совокупности вполне определённым образом соединённых атомов химических элементов.

Следующая теория – ионная концепция - появилась уже в начале XX века и принадлежала немецкому биохимику Альбрехту Косселю [101]. Связана она с открытием электрона английским физиком Джозефом Томсоном (1896), что способствовало формированию новых представлений о природе межатомных сил.

Косселем была предложена модель ионной связи, которая явилась логическим заключением всех предшествующих предположений о природе электрических сил. Согласно Косселю, ионная химическая связь была следствием притяжения разноименных ионов, которые, в свою очередь, образуются в результате перехода электрона с атома, имеющего меньший потенциал ионизации, к атому с большим потенциалом. Число отданных и принятых электронов было принято считать валентностью.

Теория Косселя позволяла оценить энергию ионной связи по классическим уравнениям электростатики. Полученное значение энергии составляло ≈ 1000 кДж/моль, что объясняло высокую прочность молекул, разрыв которых на ионы практически не наблюдался даже при температурах порядка 4000 К.

Центральным в теории строения оставался вопрос о природе ковалентной химической связи. В 1916 г. появилась статья американского физико-химика Гильберта Льюиса «Атом и молекула», в которой была последовательно развита идея о гомеополярной (ковалентной) связи.

Согласно Льюису, ковалентная связь образуется за счёт пары обобществленных электронов, при этом каждый из партнеров достраивает свою оболочку до наиболее устойчивой конфигурации инертного газа [102].

Пара электронов, находясь на равных расстояниях от соединяющихся атомов, в случае чисто ковалентных соединений, может быть смещена к одному из атомов с образованием полярной связи. Ионная связь — лишь предельный случай полярной связи, когда пара связывающих электронов может быть целиком смещена к одному из атомов. Однако объяснение гомеополярной связи электрическим притяжением ядер к электронам, находящимся между ними, вступало в количественное противоречие с экспериментальными данными по определению энергии связи.

Действительно, ковалентная молекула вследствие, например, термической диссоциации, распадается на два радикала, которые в первом приближении можно рассматривать как нейтральные частицы. С точки зрения электростатики, с расстоянием сила взаимодействия (а следовательно, и энергия взаимодействия) между ними должна очень быстро убывать. Следовательно, энергия ковалентной связи, казалось бы, должна быть как минимум на порядок ниже энергии в ионной молекуле, которая распадается на два разноименно заряженных иона. Эксперименты же по определению энергии связи в молекуле водорода, основанные на изучении зависимости концентрации радикалов водорода от температуры давали значения энергии ≈ 400 кДж/моль, что всего лишь в 2-2,5 раза ниже энергии ионной связи, например, в молекуле CsF. Кроме высокой термической стабильности ковалентной связи оставалась непонятной ее насыщаемость. Действительно, если существует какая-то сила, удерживающая вместе два атома, то что мешает присоединиться к молекуле третьему, четвертому и т. д.

В настоящее время принято считать, что проблемы, вставшие перед «классической» химией, были успешно преодолены с появлением приближенных методов решения уравнения Шредингера (квантовой химии).

Но, тем не менее качественные представления о природе химической связи со времен Кекуле-Бутлерова-Льюиса – до сегодняшних дней остаются без существенных изменений.

Не менее значимой проблемой теоретической химии являлось осмысливание природы реакционной способности атомов и их соединений.

Значительный вклад в систематизацию химических элементов и описание их свойств был привнесен немецким химиком, иностранным членом-корреспондентом Петербургской Академии Наук с 1890 г, Юлиусом Лотаром Майером [103].

В 1864 г. он опубликовал таблицу, содержавшую 28 элементов, размещённых в шесть столбцов согласно их валентностям.

Мейер намеренно ограничил число элементов в таблице, чтобы подчеркнуть закономерное (аналогичное триадам Дёберейнера) изменение атомной массы в рядах сходных элементов.

Оттиск опубликованной статьи «К истории периодической атомистики» Мейер послал Д. И. Менделееву, который опубликовал ответную статью «К истории периодического закона», где утверждал, что таблица Л. Майера представляла собой только простое сопоставление элементов по валентности, считавшейся им коренным свойством [104].

Немецкий учёный не признавал атомный вес в качестве такового, как определяющего периодичность, поэтому в его таблице отсутствовали некоторые важные аналоги (например, бор и алюминий).

Следующая работа Л. Майера «Природа элементов как функция их атомных весов» была написана только в декабре 1869 года (более чем через полгода после опубликования Д. И. Менделеевым Периодического закона), с предложением общей системы химических элементов, расположенных по возрастанию атомных масс, которая, по словам того же Мейера, «в существенном идентична данной Менделеевым».

ЛОТАР МЕЙЕР
1830-1895

СВАНТЕ АРРЕНИУС
1859-1927

Однако, в зарубежной литературе Л. Мейер обычно рассматривается как один из авторов периодической системы химических элементов [105].

Касаясь химических превращений и отталкиваясь от достижений науки о движении молекул – молекулярно-кинетической теории (МКТ), в 1868 г. Лотар Мейер писал: «Химические явления должны рассматриваться так, как если бы они были **проблемами механики**».

Такое видение природы химических превращений сформировалось под влиянием метафизических материалистических представлений о материи и формах ее существования.

Законы механики, которые регулируют движение атомов и любых материальных тел, считались фундаментальными законами мироздания. Поэтому ключевым понятием механической картины мира было понятие движения, которое понималось как механическое перемещение в пространстве.

Считалось, что тела обладают внутренним «врожденным» свойством двигаться равномерно и прямолинейно (по инерции), а отклонения от этого движения связаны с действием на тело внешней силы. Единственной формой движения является механическое движение, т. е. изменение положения тела в пространстве с течением времени; любое движение можно представить как сумму пространственных перемещений.

Однако более обстоятельные теоретические обобщения, объясняющие механизм химических реакций были представлены в теории **активных столкновений,** выдвинутой на основании многочисленных эмпирических наблюдений Шведским физико-химиком **Сванте Аррениусом** в 1889 году [106].

В основе этой теории лежит представление о том, что для протекания химической реакции необходимо соударение между молекулами исходных веществ, а число соударений определяется интенсивностью теплового движения молекул, т.е. зависит от температуры.

Но не каждое соударение молекул приводит к химическому превращению. Для химического взаимодействия необходимо лишь активное соударение.

Тот минимальный запас энергии, которым должны обладать молекулы исходных веществ для того, чтобы их соударение было активным, называют **энергетическим барьером реакции.**

Наглядное представление об энергетическом барьере реакции дает графическое изображение энергетики химической реакции (рис. V.1). В качестве абсциссы в этих диаграммах используется так называемая **координата реакции**. Вообще говоря, она является сложной функцией межатомных расстояний. Но для практических целей и простых молекул можно считать, что она характеризует изменение в межатомных расстояниях, которые происходят при сближении исходных молекул, образующих активированный комплекс, и взаимном удалении продуктов реакции при распаде активированного комплекса.

По оси ординат откладывается потенциальная энергия всей системы.

Рис V.1. Диаграмма энергетики химической реакции

Так как в реакцию вступают не все частицы системы, а лишь те, которые обладают некоторой избыточной энергией, по сравнению со средней энергией остальных частиц, то наблюдается конечная скорость взаимодействия. В противном случае все реакции протекали бы мгновенно, со взрывом. Аррениус назвал эту избыточную энергию – **энергией активации.**

Константа скорости реакции связана с энергией активации сложной экспо-ненциальной зависимостью, описанной уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp[-E/(RT)], \qquad (V.2)$$

где **A** – множитель, отражающий количество соударений реагентов (активных столкновений), которое приводит к химической реакции между ними; **E** – энергия активации; **R** – газовая постоянная

Джеймс Максвелл (в 1859 году) и **Людвиг Больцман** (в 1869-71гг.) открыли одну из важнейших закономерностей молекулярной физики и физики вообще, связав энергию молекулы с температурой.

Джеймс Клерк Максвелл

Людвиг Больцман

Закон Максвелла даёт распределение частиц по значениям кинетической энергии, а закон Больцмана – распределение частиц по значениям потенциальной энергии. Оба распределения можно объединить в единый ***закон Максвелла – Больцмана*** [107]:

$$dn = n_0 \cdot Ae^{\frac{E}{kT}} \qquad \text{(V.3)}$$

Здесь n_0 – число молекул в единице объёма в той точке, где потенциальная энергия $U = 0$, а $E = U+K$ – полная энергия молекул, как сумма потенциальной и кинетической энергии.

Связь средней кинетической энергии молекул идеального газа с температурой дается выражением:

$$K = \frac{3}{2}kT \qquad \text{(V.4)}$$

В приведенных уравнениях потенциальная и кинетическая энергии, а следовательно и полная энергия E, могут принимать непрерывный ряд значений.

Если же энергия частицы может принимать лишь дискретный ряд значений E_1, E_2…, (как это имеет место, например, для внутренней энергии атома), то в этом случае распределение Больцмана имеет вид:

$$N_i = ANe^{-\frac{E_i}{kT}} \qquad \text{(V.5)}$$

Где N_i – число частиц, находящихся в состоянии с энергией E_i, k – константа Больцмана, а A – коэффициент пропорциональности, который должен удовлетворять условию:

$$\sum_{i=1}^{N} N_i = A\sum_{i=1}^{N} e^{-\frac{E_i}{kT}} \qquad \text{(V.6)}$$

Тогда окончательное выражение ***распределения Максвелла – Больцмана для случая дискретных значений энергий*** будет иметь вид:

$$N_i = \frac{Ne^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E_i}{kT}}} \qquad \text{(V.7)}$$

Закон Максвелла-Больцмана показывает распределение молекул по энергиям их движения в идеальном газе. Он был выведен теоретически и подтверждён большим количеством экспериментов.

Таким образом, экспериментально найденная зависимость скорости реакции от температуры была подтверждена законом распределения молекул по энергиям.

Это удивительное совпадение и логическое объяснение одного и того же явления двумя независимыми путями, выдвинуло **теорию активных столкновений** в ранг классических научных теорий [108].

Попытаемся кратко изложить ее суть.

V.1.Основа теории активных столкновений (ТАС)

Согласно основным предпосылкам **ТАС** для того чтобы произошла химическая реакция, молекулы реагентов должны:

1) прийти к столкновению;

*2) обладать достаточной энергией - **энергией активации**;*

3) *иметь благоприятную ориентацию для беспрепятственного взаимодействия друг с другом.*

Общеизвестным является факт, что образованию новых межатомных связей у продуктов реакции предшествует разрыв связей в молекулах исходных реагентов. Это положение в равной степени распространяется как на протекание экзотермических, так и эндотермических реакций. Экзотермический эффект реакций объясняют более прочными межатомными связями у продуктов по сравнению с таковыми у реагентов. Эндотермический – менее прочными связями в образовавшихся продуктах реакции.

Всё логично: реакция преимущественно идёт в таком направлении, чтобы результирующая конфигурация оказывалась в более сильном связанном состоянии, чем исходная.

Но исходная конфигурация не может самопроизвольно «скатиться» в более глубокую потенциальную яму. Исходные молекулы имеют собственный запас устойчивости – скажем, в несколько eV – и этот запас устойчивости определяет высоту энергетического барьера, который необходимо преодолеть молекулам реагентов, чтобы могло произойти химическое превращение.

Полагают, что молекулы реагентов попадают на вершину этого энергетического барьера, приобретая т.н. энергию активации.

В соответствии с положением ТАС, принято считать, что для **бимолекулярных** реакций в газовой фазе, энергия активации приобретается в результате столкновений молекул, скорости которых соответствуют высокоскоростному «хвосту» Максвелл-Больцмановского распределения. При таком столкновении, якобы, временно формируется т.н. активированный комплекс, представляющий собой конгломерат «вмазанных» друг в друга молекул реагентов – и этот комплекс скатывается в более связанное состояние, т.е. химические связи переформировываются, после чего продукты реакции разлетаются. Подобная механистическая модель, однако, заводит нас в тупик.

Действительно, присмотримся к диаграмме **бимолекулярного** превращения исходных веществ **A** и **B** в продукт **C,** протекающего с образованием активированного переходного состояния **(AB)*: A+B → (AB)*→ C**, которая часто приводится в учебной и научной литературе по химической кинетике (рис. V.2.):

Рис. V.2. Диаграмма бимолекулярного взаимодействия исходных веществ A и B с образованием продуктов C.

Рис. V.3. Диаграмма мономолекулярного взаимодействия исходных веществ A с образованием продуктов B.

Здесь $\mathbf{E_1}$ – энергия, необходимая для преодоления устойчивости превращаемых молекул **A и B**, т.е. равная **энергии разрыва соответствующих межатомных связей**. $\mathbf{E_2}$ – усредненная кинетическая энергия сочетающих различные формы движения в пространстве исходных молекул **A и B**, при том значении температуры, когда еще сохраняется их практическая стабильность. $\mathbf{E_3}$ –усредненная кинетическая энергия различных форм движения молекул продуктов реакции (**C**). По определению $\mathbf{E_2 < E_1}$. Поэтому реакция самопроизвольно вовсе не протекает, или протекает с малой скоростью, и чем больше разница между величинами $\mathbf{E_2}$ и $\mathbf{E_1}$, тем меньше вероятность превращения молекул **A и B** без привлечения дополнительной энергии внешних источников. $\mathbf{\Delta H = E_2 - E_3}$ – тепловой эффект реакции.

Таким образом, для того, чтобы достичь величины **энергетического барьера** $\mathbf{E_1}$, и возможности образования переходного состояния, молекулам необходимо приобрести дополнительную энергию, т.н. энергию активации, $\mathbf{E_a = E_1 - E_2}$.

Считается, что эта энергия «черпается» в результате **соударения** совершающих поступательное движение молекул **A и B**, причем это соударение по физической сущности должно быть **неупругим**, так как конфигурация образующегося переходного состояния является своеобразным «слиянием» сталкивающихся молекул.

Здесь уместен вопрос: насколько велика вероятность преодоления энергетического барьера за счет предполагаемых «соударений» молекул, даже, как это следует из распределения по некоторому континууму энергии Максвелла-Больцмана, обладающих избыточной, по отношению к «остальным» молекулам энергией поступательного движения?

Коснемся этого вопроса несколько подробнее.

Допустим, что молекулы **A и B** обладающие массами $\mathbf{m_a}$ и $\mathbf{m_b}$ совершают поступательное движение со скоростями $\mathbf{\bar{u}_a}$ **и** $\mathbf{\bar{u}_b}$ и испытывают абсолютно неупругий удар друг с другом. По закону сохранения импульса:

$$\mathbf{m_a\bar{u}_a + m_b\bar{u}_b = (m_a + m_b)\cdot u} \qquad \text{(V.8)}$$

Отсюда можно выразить скорость двух молекул, двигающихся после соударения как единое целое:

$$\boldsymbol{u = \frac{m_a u_a + m_b u_b}{(m_a + m_b)}} \qquad \text{(V.9)}$$

Совокупная кинетическая энергия до и после удара будет представлена как:

$$\boldsymbol{E_{k1} = \frac{m_a u_a^2}{2} + \frac{m_b u_b^2}{2}} \quad \text{и} \quad \boldsymbol{E_{k2} = \frac{(m_a + m_b)\cdot u^2}{2}} \qquad \text{(V.10)}$$

Тогда разность между кинетической энергией молекул до и после столкновения может быть представлена, как:

$$\boldsymbol{E_{k1} - E_{k2} = \frac{1}{2}\mu(u_a - u_b)^2} \qquad \text{(V.11)}$$

где: $\boldsymbol{\mu = m_a \cdot m_b / m_a + m_b}$ – приведенная масса молекул.

Из рассматриваемых выражений видно, что при абсолютно неупругом столкновении двух молекул, (а именно такой характер «столкновений» подразумевается в при протекании бимолекулярных реакций), происходит **потеря, а не приобретение** кинетической энергии макроскопического движения. Эта потеря равна половине произведения приведенной массы на квадрат относительной скорости.

Следовательно, приобретение дополнительной энергии превращаемыми молекулами за счет «столкновений», является весьма сомнительным.

Эта дополнительная энергия, разумеется, может быть поставлена в зону реакции путем нагрева, т.е. энергетического обмена со средой, находящейся при более высокой температуре, а также воздействием физических полей и т.п. При этом разница между значениями $\mathbf{E_2}$ и $\mathbf{E_1}$ должна уменьшаться, вплоть до $\mathbf{E_2 \approx E_1}$ (рис. V.2 и V.3).

Но такой метод активации не эффективен с точки зрения избирательного превращения молекул сложного строения, так как поставляемая энергия распределяется одновременно по всем межатомным связям, а не поглощается тем фрагментом молекулы, который подлежит целевому превращению.

Избирательное поглощение энергии, необходимое для разрыва «целевых» межатомных связей в молекулах возможно достичь либо путем воздействия на молекулу когерентным электромагнитным излучением соответствующей мощности, с частотой, близкой, или совпадающей с частотой собственного колебания соответствующего фрагмента молекулы, т.е. за счет эффекта резонанса, либо с использованием **катализаторов**, поглощающих энергию внешних источников и трансформирующих ее в энергию колебательно-вращательного движения активных центров с амплитудно-частотными характеристиками, близкими к таковым у превращаемых молекул, т.е. опять таки за счет проявления резонансного эффекта (см. главу III).

Уровень совпадения названных амплитудно-частотных характеристик (вероятность реализации **резонансного эффекта**) будет определять скорость избирательного превращения в присутствии катализатора.

Примечательной стороной данной нами интерпретации превращения молекул является то, что при использовании различных способов избирательного воздействия внешних источников энергии, а также катализаторов, является уменьшение разницы между значениями $\mathbf{E_2}$ и $\mathbf{E_1}$, **не за счет снижения** $\mathbf{E_1}$, а за счет увеличения значения кинетической энергии колебательно-вращательного движения ($\mathbf{E_2}$), локализованной на превращаемом участке молекулы, т.е. «вбрасывания» в зону реакции активированных молекул.

Таким образом, **разница** между энергией, необходимой для разрыва (трансформации) межатомной связи в превращаемых фрагментах молекул и энергией кинетического колебательно-вращательного движения молекул, при определенной, фиксированной температуре реакции (**E_1- E_2**), обозначенная на диаграммах реакций (рис. V.2 и V.3), как энергия активации (**E_a**), **устраняется** за счет источника сфокусированной энергии, так или иначе реализуемого в реакционном пространстве при наличие резонансного эффекта. При этом эффект резонанса не генерирует энергию превышающую значения той, которая проявляется в виде совокупной энергии кинетического движения молекул, но **концентрирует** эту энергию на определенных межатомных связях, за счет чего и достигается их разрыв.

С другой стороны, в соответствии с положениями Теории активных столкновений, **энергия активации** должна быть равна разности между средней энергией активных столкновений и средней энергией всех столкновений, и по своему значению она должна приближаться к разрушаемым в ходе химической реакции **межатомным связям** в молекуле.

Так и получилось в первых кинетических исследованиях реакции взаимодействия газообразных йода и водорода.

Однако во многих других газо-фазных реакциях этого не наблюдалось. Тогда в теоретических расчетах энергии взаимодействующих молекул стали учитывать не только поступательную, но и вращательную, а также колебательную составляющую энергии.

Но в большинстве случаев и здесь результаты расчёта и эксперимента серьёзно расходились.

Например, для реакции взаимодействия атома водорода с молекулой водорода:

$$\mathbf{H\bullet + H\text{-}H \rightleftarrows H\text{-}H + H\bullet} \qquad \text{(V.12)}$$

экспериментально определённая энергия активации составила менее 40 кДж/моль, тогда как энергия связи в молекуле водорода является величиной на порядок больше – 400 кДж/моль. Расчётная же величина скорости отличалась от экспериментально найденной величины более чем на 20 (!) порядков.

Таким образом, теория активных столкновений хотя и установила качественную связь между скоростью химической реакции, размером молекул, энергией их поступательного движения, частотой столкновений, но не позволила найти объяснение, почему энергия молекулы, необходимая для вступления в реакцию (**энергия активации**), обычно намного меньше энергии химической связи, которую нужно разорвать для того чтобы реакция произошла.

Как уже было отмечено, еще менее понятным с позиций ТАС становится механизм активации молекул при протекании **мономолекулярных** реакций.

В этой связи возникает ряд вопросов, таких, как:

1. Из какого источника молекула может приобрести энергию активации, ***E***, значение которой для подобного типа превращений может достигать десятков и сотен кДж/моль?

2. Почему энергия активации газо-фазных мономолекулярных реакций, протекающих в области высоких давлений выше на ~ 50 и более кДж/моль, чем в области низких давлений?

3. Чем объясняется зависимость константы скорости и порядка таких реакций, как разложение диэтилового эфира, цис-транс изомеризации бутена-2 от давления в зоне реакции?

4. Каким образом добавление инертного газа, снижающее концентрацию реагентов приводит к росту скорости реакций и констант скорости?

Приведенные, полученные экспериментально, факты свидетельствуют о том, что с помощью модели «активных соударений» можно объяснить лишь приближенное соответствие кинетики реакций закономерностям, характерным для реакций второго порядка.

Примечательно, что теория активных соударений вообще не может объяснить протекание реакций по первому порядку, но в то же время дает правильный расчетный порядок величины предэкспоненциального множителя (**A**) в уравнении Аррениуса (V.2).

В качестве примера рассмотрим модельную мономолекулярную реакцию, протекающую по схеме:

Исходная молекула (***A***) ↔ активированная молекула (***A****) → продукт (***P***) (V.13)

Считая, что суммы по состояниям активированного комплекса и реагирующей молекулы примерно равны, для константы скорости мономолекулярной реакции можно записать следующее выражение:

$$\boldsymbol{k = \frac{kT}{h}\frac{Q^*}{Q_A} exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)} \qquad \text{(V.14)}$$

Здесь: $\boldsymbol{Q^* = Q^*_{пос} Q^*_{вр} Q^*_{кол}}$, а $\boldsymbol{Q_A = Q_{A_{пос}} Q_{A_{вр}} Q_{A_{кол}}}$ – суммы по поступательным, вращательным и колебательным состояниям активированного комплекса и реагирующей молекулы; ***k*** – константа Больцмана; ***h*** – постоянная Планка; $\boldsymbol{E_0}$ – энергия активации реагирующей молекулы.

Учитывая, что у активированного комплекса (***A****) число колебаний на единицу меньше чем у исходной молекулы, зависимость константы скорости мономолекулярной реакции от энергии активации ($\boldsymbol{E_0}$) и частотного фактора распада активированного комплекса (***ν***) может быть представлена в следующем виде:

$$\boldsymbol{k = \frac{kT}{h}\left[1 - exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right] exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)} \qquad \text{(V.15)}$$

При энергии активированного комплекса $\boldsymbol{h\nu << kT}$, после разложения экспоненты в ряд получим:

$$\boldsymbol{k = \nu \cdot exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)} \qquad \text{(V.16)}$$

При этом значение частотного фактора, а следовательно, предэкспоненциального множителя обычно равно 10^{13}с$^{-1}$. При $\boldsymbol{h\nu >> kT}$, значение экспоненты $\boldsymbol{exp(h\nu/kT)} \approx 0$, тогда:

$$\boldsymbol{k = \frac{kT}{h} exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)} \qquad \text{(V.17)}$$

Величина предэкспоненты (***kT/h***) в уравнении (V.17) для большинства мономолекулярных реакций протекающих при температуре ~ 500К, приблизительно равна 10^{13}с$^{-1}$.

Таким образом, для мономолекулярных реакций ТАС позволяет определить правильный порядок значений предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса, однако на вопрос о механизме активации молекул теория однозначного ответа дать не смогла.

Попытки дать ответы на этот и другие обозначенные выше вопросы были предприняты французским физиком Жан Батистом Перреном [109], американским химиком Ирвингом Ленгмюром [110], а также американским физиком и химиком-теоретиком Джоном Кларком Слейтером [111].

Был, например, предложен стадийный механизм активации молекул, сводящийся к столкновению двух молекул исходного реагента, в результате которого одна из молекул активизируется, а другая дезактивируется:

1. A + A↔A* + A
2. A*→B* (лим.) (V.18)
3. B* + A → A* + B

Так, как лимитирующей стадией мономолекулярных реакций предполагалось превращение активированных молекул в продукты, то в этом случае превращения могут иметь кажущийся первый порядок по исходным реагентам.

В качестве «партнеров», обеспечивающих активацию исходных молекул при «столкновении» предполагались также стенки реакционных аппаратов и молекулы инертных разбавителей.

Приведенная модель активации молекул превращающихся по мономолекулярному механизму, с нашей точки зрения, не раскрывает реальной сущности процесса, хотя бы потому, что не объясняет наблюдаемый факт возрастания энергии активации с увеличением общего давления реагентов в реакционной зоне. Этому факту противоречит приведенная в схеме (V.18) «лимитирующая» стадия (1), согласно которой с ростом давления в реакционном пространстве количество «соударений» и энергия молекул в активированном состоянии должны возрастать.

Следующим противоречивым моментом в приведенной схеме является иллюстрация возможности активации исходных молекул при столкновении с «активированными» продуктами реакции (стадия 3), так как многие мономолекулярные реакции являются экзотермическими и их продукты по завершении реакционного цикла находятся на более низком уровне потенциальной энергии (рис. V.3).

Наиболее удачным с нашей точки зрения, является механизм активации молекул в мономолекулярных реакциях, предложенный Слэтером (1939 г). Согласно предложенной им модели, молекула рассматривается как набор гармонических осцилляторов с известными значениями частоты и амплитуды. Полагается, что определенная координата (некая совокупность связей и/или углов между ними) в процессе внутримолекулярных движений достигает критического увеличения, ведущего к распаду активной молекулы. Константа скорости этой стадии рассчитывается как частота достижения критического значения такой координаты.

Последующие теоретические модели объяснения кинетики мономолекулярных реакций использовали схему Линдемана-Хиншельвуда, но включали зависимость константы скорости распада активной молекулы от энергии.

Модели Райса и Рамспергера, а также и Касселя, (1927-32 гг) основаны на предположении, что превращение активной молекулы происходит после сосредоточения энергии, равной или превышающей энергию активации, в определенной части молекулы. В расчетах по модели Райса и Рамспергера использовали классическую статистическую механику, а Кассель развивал и квантовый подход к описанию свойств системы. Полагалось, что активная молекула и состояние, приводящее к ее распаду, имеют одинаковое число осцилляторов с одинаковой (что физически не оправдано) частотой.

Следует отметить, что теория активированного комплекса в то время еще не была сформулирована. Однако основным недостатком моделей является то, что подбор параметров (число осцилляторов и сосредоточенных на них квантах энергии), определялся совпадением опыта и расчета.

Таким образом, ТАС в приложении к мономолекулярным реакциям, явилась своеобразным испытанием на «прочность» гипотезы активации молекул путем соответствующих «столкновений» с компонентами реакционной системы, которое она не выдержала.

В попытках устранить недостатки теории активных столкновений была предложена

новая теория химической кинетики – **теория переходного состояния** [112].

Это произошло практически одновременно в 1935 году, более чем через полвека после открытий Аррениуса, благодаря работам **Генри Эйринга** (США) с одной стороны, а также **Майкла Поляни** и **Мередикта Эванса** (Великобритания) - с другой.

Они предположили, что химическая реакция между началом и завершением претерпевает некое «переходное состояние», как его назвали Эванс и Поляни, при котором образуется неустойчивый «активированный комплекс» (термин Эйринга).

Энергия активации как раз и требуется для достижения этого состояния, при котором вероятность успешного завершения реакции весьма велика. Поэтому энергия активации и может быть меньшей, чем энергия разрыва исходных химических связей.

Майкл Поляни

Генри Эйринг

Мередит Эванс

V.2.Теория переходного состояния (активированного комплекса)

Суть теории переходного состояния сводилась к следующим положениям:

1) частицы реагентов при взаимодействии теряют свою кинетическую энергию, которая превращается в потенциальную, и для того чтобы реакция свершилась, необходимо преодолеть некий барьер потенциальной энергии;

2) разница между потенциальной энергией частиц и упомянутым энергетическим барьером и есть **энергия активации**;

3) переходное состояние находится в динамическом равновесии с реагентами;

4) в тех реакциях, где энергия активации существенно ниже энергии разрыва химических связей, процессы образования новых связей и разрушения старых связей могут полностью или частично совпадать по времени. Время существования активированного комплекса равно периоду колебания одной молекулы ($\sim 10^{-13}$с), поэтому он не может быть обнаружен экспериментально и, соответственно, его нельзя выделить и изучить (рис. V.2.).

Следовательно, доказать истинность теории переходного состояния можно только с помощью расчётов. И для этой цели была задействована самая передовая на тот момент методика, которая тогда переживала бурный расцвет - **квантовая химия.** Выделилось даже целое направление в квантовой химии по расчётам энергии переходного состояния.

Рис III.2. Энергетическая диаграмма реакции $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$

Так как в данной работе мы не преследуем цель подробного описания квантовой теории химического взаимодействия (этому вопросу посвящен ряд фундаментальных монографий: [113-116]), ограничимся упоминанием, что **квантовая химия** — это направление химии, рассматривающее строение и свойства химических соединений, реакционную способность, кинетику и механизм химических реакций на основе квантовой механики. Разделами квантовой химии являются: квантовая теория строения молекул, квантовая теория химических связей и межмолекулярных взаимодействий, квантовая теория химических реакций, реакционной способности и др.

В 1900 году **Макс Планк** (1858 – 1947 г.г.) выдвигает гипотезу о том, что обмен энергией между веществом и излучением происходит путем передачи дискретных порций энергии или квантов. Он показывает, что квант энергии **ε** пропорционален частоте излучения **ν, ε = hν** , где h – постоянная Планка, h=6,626075·10-34 (Дж·сек), и получает согласующееся с опытом выражение для спектрального распределения электромагнитного излучения «абсолютно черного тела» [117].

Далее **Альберт Эйнштейн** в 1905 году для объяснения фотоэлектрического эффекта постулирует, что само световое излучение представляет собой поток корпускул, фотонов, обладающих энергией **hν** и скоростью света [118].

В период 1923 – 1927 г.г. создается квантовая механика, которая в настоящее время является основной теорией, позволяющей объяснить экспериментальные данные о строении вещества и теоретически предсказывать его свойства. Квантовая механика сегодня является основой теоретической химии, и ее применение для расчетов свойств структурных фрагментов вещества, в частности атомов, молекул, кластеров и т.д., породило **квантовую химию,** как новый раздел химической науки [119].

Квантовая химия является теоретической основой всех разделов химии – органической, неорганической и физической химии. Квантовая химия успешно решает многие научные задачи. В сочетании со многими видами спектроскопии, при помощи ее изучается строение вещества, исследуются механизмы протекания химических реакций, в том числе - и каталитических. Исследуются биологические и биологически-активные вещества, полезные или летальные свойства которых часто, если не сказать - практически всегда, связаны с их атомным и электронным строением. Квантовая химия распространилась также на ис-

следование структуры новых перспективных материалов, таких, например, как высокотемпературные сверхпроводники, формы элементарного углерода, комплексы переходных металлов, динамические свойства атомов и ионов в различных кристаллических и молекулярных структурах, и многое, многое другое.

Макс Планк

Альберт Эйнштейн

К этому следует добавить, что основная метаморфоза, которую претерпела химия в 20-м столетии, заключается в том, что из "экспериментальной науки о веществах и их превращениях", она превратилась в *систему представлений, методов, знаний и теоретических концепций, направленных на изучение структуры и реакционной способности химических соединений на атомно-молекулярном уровне*. При этом основным средством интерпретации и прогноза стало сочетание методов квантовой химии и физико-химического инструментария. Не будет большим преувеличением назвать всю современную химию – структурной.

В результате химия встала перед капитальной проблемой: возникла необходимость на новом уровне согласовать классическую физикохимию (термодинамику и кинетику) с быстро прогрессирующими представлениями о структуре реагирующих соединений.

Так, одно из основных свойств химических соединений – **реакционная способность,** не всегда могло быть объяснено с позиции сформировавшихся теоретических воззрений.

Является ли это свойство «биографическим» или «приобретенным», и проявляется в результате воздействия реакционной среды? В этом, и других ключевых вопросах химического взаимодействия предстоит еще разобраться.

При изучении многочисленных химических реакций (классификация которых приведена в таблице V.1) было экспериментально установлено, что скорость взаимодействия реагентов зависит от их природы, тогда как в кинетических теориях предполагалось, что она определяется только энергетическими параметрами молекул.

На этом предположении строились соответствующие объяснения, например, катализатор снижает активационный энергетический барьер, растворитель меняет конфигурацию и энергетику активированного комплекса, и т.д. Однако наблюдаемые явления не становились от этого более ясными.

Объяснение механизма химической реакции на основе предположения о том, что она протекает в результате столкновения молекул с высокой кинетической энергией, существует уже более 150 лет. Однако, если принять во внимание, что кинетическая энергия молекул при комнатной температуре близка к 2-4 кДж/моль, а энергия связей, разрывающихся при протекании достаточно большого круга реакции, составляет 200 – 500 кДж/моль, то с позиций такого резкого различия энергетических параметров, трудно объяснить

наблюдаемые значения скорости превращения соединений при относительно невысокой температуре.

За обозначенный период времени были изучены механизмы миллионов реакций – преимущественно относящихся к органической химии, где уже более ста лет, реакции подразделяются на:

1**) нуклеофильные** (с активными анионными частицами),

2**) электрофильные** (с активными катионными частицами) и

3) **радикальные** (с активными частицами с не поделенной парой электронов).

Было обнаружено, что ионы и радикалы вступают в реакцию с насыщенными молекулами с гораздо более высокой скоростью, и установлено, что эта скорость на 10 порядков выше, чем скорость взаимодействия отдельных молекул между собой.

Весь этот богатый теоретический и экспериментальный материал, накопленный наукой к концу прошлого века, впоследствии, был обобщен в теориях ионных, радикально-цепных и ионно-радикальных реакций [120-122].

Со второй половины XX в. в химии плодотворно развивается концепция, нацеленная на изучение возможностей использования в процессах получения целевых продуктов таких условий, которые приводят к самосовершенствованию катализаторов химических реакций, т.е. к самоорганизации химических систем. Эволюционная химия обратилась к постижению путей получения наиболее высокоорганизованных химических систем, которые только возможны в настоящее время.

В химии исторически сложились, таким образом, четыре уровня изучения веществ: с позиций их состава, строения, химического действия и самоорганизации.

Тем не менее, специфика химии не может быть сведена только к исследованию веществ с позиций этого многоуровневого подхода.

Наиболее специфичным для нее является постижение химизма взаимоотношений веществ. Причем осмысление феномена химизма, находит свое концентрированное выражение в современной трактовке предмета химии.

В химии, прежде всего в физической химии, появляются многочисленные самостоятельные научные дисциплины (химическая термодинамика, химическая кинетика, электрохимия, термохимия, радиационная химия, фотохимия, плазмохимия, лазерная химия и др.).

Химия активно интегрируется с остальными науками, результатом чего было появление биохимии, молекулярной биологии, космохимии, геохимии, биогеохимии. Первые изучают химические процессы в живых организмах, геохимия — закономерности поведения химических элементов в земной коре. Биогеохимия — это наука о процессах перемещения, распределения, рассеяния и концентрации химических элементов в биосфере при участии организмов. Космохимия изучает химический состав вещества во Вселенной, его распространенность и распределение по отдельным космическим телам.

В химии появляются принципиально новые методы исследования (структурный рентгеновский анализ, масс-спектроскопия, оптическая и радиоспектроскопия, электронный парамагнитный и ядерно-магнитный резонанс и др.).

Подавляющее большинство химических соединений (96% из более 8,5 тыс. известных в настоящее время) — это органические соединения. В их основе лежат 18 элементовв, и самое большее распространение имеют всего 6 из них). Это происходит в силу того, что, во-первых, химические связи прочны (энергоемки) и, во-вторых, они еще и лабильны.

Таблица V.1.

ПРИМЕРЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Классификационный признак реакций	Классы реакций	Примеры
Изменение степени окисления	Окислительно-восстановительные	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$
	Кислотно-основные	$KOH + HBr = KBr + H_2O$
Характер реакции	соединение	$H_2 + Br_2 = 2HBr$ $CH_2{=}{=}CH_2 + H_2 = C_2H_6$
	разложение	$2KClO_3 = KCl + 3O_2$ $C_2H_5OH = CH_2{=}CH_2 + H_2O$
	замещение	$Ni + CuSO4 = Cu + Ni$
	обмен	$KOH + C_2H_5Cl = KCl + C_2H_5OH$
Обратимость	обратимые	$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$
	необратимые	$BaBr_2 + K_2SO_4 = BaSO_4 + 2KBr$
Тип разрыва связи	гомолитические	$h\nu \rightarrow Cl_2 = Cl\cdot + Cl\cdot$
	гетеролитические	$HBr \leftrightarrow H^+ + Br^-$
Тепловой эффект	экзотермические	$C + O_2 = CO_2 + Q$
	эндотермические	$CaCO_3 = CaO + CO_2 - Q$
Агрегатное состояние фаз	гомогенные	$C_nH_{2n}OH + H_2SO_4 = C_nH_{2n}SO_4H + H_2O$
	гетерогенные	$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$
Наличие или отсутствие катализатора	некаталитические	$2H_2 + S = 2H_2S$
	каталитические	$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3$

Так, например, химический элемент углерод, как никакой другой элемент, отвечает всем этим требованиям энергоемкости и лабильности связей. Он совмещает в себе химические противоположности, реализуя их единство. Благодаря сочетанию этих свойств атома углерода и существует столь богатое многообразие органических соединений, простирающееся от одноуглеродных молекул до сложно структурированных жизненно важных молекул, природных и искусственно создаваемых полимерных материалов.

Одно из важнейших обнаруженных явлений, сопровождающих превращения молекул по тому или иному механизму, состоит в высвобождении, или поглощении энергии.

Эффект высвобождения энергии особенно нагляден при протекании процессов горения (сжигание угля, углеводородов или других веществ). Горение любого типа связано с образованием новых молекул и выделением тепловой энергии.

Понятно, что для разрыва химических связей в исходных молекулах, даже при протекании сильно экзотермических реакций, требуется некоторое количество энергии, и определенное же ее количество высвобождается при формировании новых связей в образующихся продуктах. Вообще, когда атомы образуют молекулу, энергия высвобождается и обычно проявляется в определенной форме движения, что эквивалентно теплоте. В некоторых особых случаях энергия образования новой связи не превращается в теплоту.

Например, химические реакции присоединения происходят таким образом, что энергия, выигранная при образовании новых молекул, передается молекулам другого рода, т.е. энергия образования молекулы-продукта аккумулируется другой молекулой, а не растрачивается в виде теплоты. Этот случай особо важен для протекания каталитических, ферментативных, биохимических превращений и поддержания жизни в сложных организмах.

Резюмируя представленный нами краткий обзор теоретических воззрений на химическое взаимодействие, следует еще раз обратить внимание на такую фундаментальную закономерность, как влияние температуры на скорость протекания реакций, выявленную С. Аррениусом (см. приведенное ранее уравнение V.2).

Несомненно, уравнение (V.2) является удобным математическим приемом для аппроксимации экспериментально наблюдаемого интенсивного роста скорости реакций с увеличением температуры экспоненциальной зависимостью константы скорости от температуры, и оно широко используется при описании кинетических закономерностей, как относительно «простых», так и сложных, многомаршрутных реакций. Вопрос же касается физического смысла параметров, входящих в это известное уравнение.

Так, в его экспоненциальной части фигурирует параметр **R** – универсальная газовая постоянная, физический смысл которой заключается в работе, совершаемой при **изобарическом** расширении 1 моля газа, при нагревании его на 1К (см. приложение 2).

Приведенный физический смысл универсальной газовой постоянной порождает сомнение в целесообразности использования численного значения этого параметра при описании температурной зависимости реакций, протекающих, например, в жидкой или твердой фазе.

Безусловно, параметр **R,** при протекании химических реакций, в том числе каталитических, либо различными способами инициированных, имеет отношение к производимой **работе**, но, по нашему мнению, работе, совершаемой в совершенно другом направлении.

Мы полагаем, что сущность этой работы связана с преодолением энергетического барьера реакции, а произведение ее удельного значения **R** (Дж/моль·К), на температуру (**RT**) пропорционально поглощенной реакционной средой энергии и определяет количество превращаемого вещества (веществ) в молях, преодолевшего этот барьер.

Подробная интерпретация предлагаемого нами физического смысла параметров уравнения Аррениуса приведена в приложении 3.

VI. ГЛАВА.
ЯВЛЕНИЕ КАТАЛИЗА В ХИМИЧЕСКОМ ПРЕВРАЩЕНИИ ВЕЩЕСТВ.
(КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ КОНЦЕПЦИЙ)

В истории химической науки катализ занимает исключительное место. С открытием явления катализа область химических превращений веществ значительно расширилась и является в настоящее время основой промышленного получения, около 90% химической продукции [123].

Целенаправленное изучение каталитических процессов началось более полутора веков назад на основе чисто феноменологической сущности **гомогенного, гетерогенного** и **ферментативного** катализа. Именно это время, когда были сделаны первые обобщения описанных в литературе наблюдений за тем, как ускоряются химические реакции, можно считать зарождением науки о катализе. Однако в последующие десятилетия эти разделы катализа развивались практически независимо друг от друга, образно говоря, не пересекаясь и взаимно не обогащаясь.

Лишь в середине XX в. с развитием экспериментальных методов исследования и появлением принципиально новых приборов в этих каталитических процессах, которые уже, казалось, не могут быть объединены, начали обнаруживать больше сходства, чем различий.

Первый фундаментальный принцип катализа был введен в 1885 г. Вильгельмом Оствальдом, который дал следующее определение: «Катализаторы – это вещества, которые изменяют скорость реакции, не изменяя энергетических факторов реакции». Интересно заметить, что эта классическая формулировка почти через 100 лет практически дословно была повторена в определении катализаторов и катализа, рекомендованном в 1981 г. терминологической комиссией Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC): «Катализатор – это вещество, увеличивающее скорость реакции, но не изменяющее суммарной стандартной энергии Гиббса реакции; явление называется катализом, а реакции – каталитическими».

Сейчас, в начале XXI в., благодаря появлению новых мощных методов исследования наши знания о катализе вышли на качественно новый уровень глубокого понимания физической сущности каталитического ускорения химических реакций.

Между тем, несмотря на почти 200-летнюю историю катализа, как самостоятельного раздела химической науки, до сих пор не существует обобщенной теории каталитического действия, которая могла бы предсказывать потенциальные каталитические свойства веществ и теоретически рассчитывать скорости каталитических реакций. Более того, по образному выражению одного из видных ученых-каталитиков, «ни в одном из разделов современной науки человечество не затратило столь грандиозных усилий со столь ничтожными результатами, как в теории катализа». Менее эмоциональное, широко распространенное и во многом справедливое мнение, что катализ скорее искусство, чем наука.

В чем же причина столь нелестной характеристики существующих теоретических концепций на современном этапе развития науки о катализе? Вероятно, причина кроется в самом методологическом рассмотрении предмета.

Каталитические реакции столь многочисленны и многообразны, что до сих пор не удавалось, не только создать «хорошую» теорию катализа, но и дать более или менее универсальное определение этого понятия. Важно подчеркнуть, что трудности с теорией в катализе возникли в самый первоначальный момент становления катализа как науки.

Исследованиям каталитических превращений и попыткам описания их механизма посвящены многолетние труды выдающихся ученых, и к настоящему времени накоплен достаточно большой практический и теоретический материал, нашедший свое отражение в созданных «локальных» теориях каталитического действия.

Однако, несмотря на значительные успехи в этой области познания химической трансформации вещества, не прибегая к «Его Величеству» эксперименту, и руководствуясь только существующими теоретическими воззрениями на природу каталитической активации химических превращений, к сожалению, не удается решить основную прикладную проблему катализа – **a priori** осуществить **целенаправленный подбор катализаторов** для вновь изучаемых реакций и усовершенствования уже опробованных на практике процессов.

В этом плане практически не состоятельными оказались знаменитые теории катализа, такие как «Мультиплетная теория» (Баландин), «Электронная теория» (Волькенштейн), «Активных ансамблей» (Кобозев). Не избежала этой участи также современная теория «Химической природы катализа» (Боресков).

В качестве краткого экскурса в историю каталитической химии, уместно будет привести высказывания видных деятелей-химиков о катализе:

Йенс Берцелиус (1837г) [124]**:**

«Известные вещества оказывают при соприкосновении с другими веществами такое влияние на последние, что возникает химическое действие, - одни вещества разрушаются, другие образуются вновь без того, чтобы тело, присутствие которого вызывает эти превращения, принимало в них какое-либо участие. Мы называем причину, вызывающую эти явления, каталитической силой».

Майкл Фарадей (1840г) [125]**:**

«Каталитические явления можно объяснить известными свойствами материи, не снабжая ее при этом никакой новой силой».

Йенс Якоб Берцелиус

Майкл Фарадей

Вильгельм Оствальд (1885г) [126]**:**

«Катализаторы ускоряют реакции, не вызывая изменения в соотношении энергий взаимодействующих веществ. Катализатор образует с исходным веществом промежуточное соединение, которое распадается на конечные продукты реакции. При распаде промежуточного соединения катализатор высвобождается. В отсутствие катализатора данная реакция протекает намного медленнее, возможно даже практически незаметно. Таким образом, ка-

тализатор ускоряет реакцию, но сам при этом не расходуется. Кроме того, поскольку молекулы катализатора используются снова и снова, для ускорения реакции большого количества веществ достаточно небольшого количества катализатора».

Фридрих Рашиг (1906г) [127]**:**

«Катализ представляет вызываемое внешними причинами изменение строения молекулы, имеющее следствием изменение химических свойств».

Вильгельм Фридрих Оствальд

Фридрих Рашиг

Лев Гурвич (1916г) [128]**:**

«Каталитически действующие тела, притягивая к себе движущиеся молекулы гораздо сильнее, чем тела, лишенные каталитического действия, тем самым увеличивают силу удара, попадающих на их поверхность молекул».

Иван Ададуров (1928г) [129]**:**

«Суть катализа сводится к тому, что экспоненциальный сомножитель в уравнении Аррениуса, обязанный своим происхождением функции равновесного распределения энергии Максвелла - Больцмана, не соответствует таковому в присутствии катализатора, который передает **дополнительную энергию** к реагентам путем **излучения**. Иначе говоря, катализатор сдвигает распределение молекул реагентов по энергиям в сторону их больших значений, т.е. добавляет «активные» молекулы в систему».

Довольно близкие идеи высказывал, также, Н.И. Кобозев, полагавший, что катализатор может **аккумулировать** энергию химического превращения, передавая ее затем новым молекулам реагентов.

Лев Гаврилович Гурвич

Иван Евграфович Ададуров

А.А. Баландин (1929г) [130]**:**

«Современное состояние учения о гетерогенном катализе таково, что имеется необходимость в выводе из обширного экспериментального материала каких-то общих основных принципов, которыми можно было бы, затем руководствоваться при изучении каждой отдельной реакции... Предлагающуюся гипотезу я позволю себе назвать гипотезой **мультиплетов.** По **мультиплетной** теории молекулы исходного вещества должны накладываться на поверхность катализатора таким образом, чтобы между атомами реагирующих молекул и атомами катализатора могли образоваться необходимые химические связи, результатом чего является возникновение промежуточного активного комплекса, превращающегося в конечные продукты. Это обуславливает необходимость существования структурного и энергетического соответствий между реагирующими молекулами и катализаторами».

Алексей Александрович Баландин

Николай Иванович Кобозев

Так, для каталитического процесса, описываемого схемой:

$$\mathbf{AB + CD} \xrightarrow{\Delta H_1, E_1} \{A..B..C..D\} \xrightarrow{\Delta H_2, E_2} \mathbf{AC + BD} \qquad \text{(VI.1)}$$

промежуточное соединение $\{A..B..C..D\}$, образующееся на поверхности катализатора в первой стадии реакции названо Баландиным мультиплетным комплексом, который превращается в продукты реакции во второй каталитической стадии.

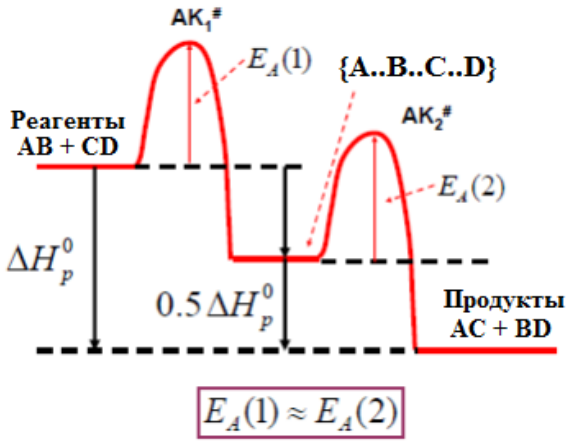


Рис. VI.1. Энергетическое соответствие катализатора каталитической реакции. (По Баландину).

Согласно **мультиплетной** теории, энергетическое соответствие между катализатором и катализируемой реакцией состоит в том, что энтальпия адсорбции реагентов на поверхности катализатора равна половине энтальпии реакции (рис. VI.1):

$$\frac{\Delta H_p^0}{2} = \Delta \boldsymbol{H_1} = \Delta \boldsymbol{H_2} \qquad \text{(VI.2)}$$

При этом энтальпия превращения реагентов в продукты реакции распределяется между ΔH_1 и ΔH_2.

Баландин предполагал, что энергия активации реакции линейно зависит от ее энтальпии. Это означает, что сумма энергий активации первой и второй стадии для данной реакции (в нашем случае реакции IV.1) величина постоянная. Равенство энтальпии первой и второй стадий обеспечит равенство энергий активации:

$$\mathbf{E_1 + E_2 \approx const,\ \Delta H_r}$$
$$\mathbf{E_1 \approx E_2,\ \ \Delta H_1 = \Delta H_2} \qquad \text{(VI.3)}$$

Такой вариант механизма превращений должен обеспечить максимальную скорость реакции.

Н.И. Кобозев (1938г) [131]**:**

«Исходя из представлений, что атомы активного центра проявляют определенную валентность, связанную с электронным состоянием атома, то активный центр следует рассматривать как совокупность атомов, проявляющих индивидуальную валентность на фоне коллективных свойств кристалла».

С этой точки зрения активные центры можно рассматривать как атомные ансамбли, свойства которых зависят от коллективных свойств кристалла. От природы носителя зависит вероятность образования атомов в нужном валентном состоянии и их число, что будет определять как активность, так и селективность катализаторов».

Всякая реальная поверхность носителя характеризуется мозаичным, блочным строением. Блоки представляют собой, например, грани кристаллов, дефекты кристаллов, нарушения стехиометрического состава, области, отделенные микротрещинами, и т.д. Таким образом, свободная миграция атомов активных металлов возможна только на ограниченных площадях. Реальный размер блоков – 10^{-5} – 10^{-6} см. Для образования активных центров – «ансамблей» - безразлично, каково происхождение энергетических барьеров.

Если предположить, что «**активных ансамблей**», как таковых не существует, и на поверхности катализаторов нанесенного типа активная масса распределяется однородно, то общая активность катализатора (An) должна расти линейно с увеличением числа наносимых атомов, пока не произойдет полное заполнение поверхности. Удельная же активность, т.е. активность, нормированная к одному активному атому (an = An/N) должна при этом оставаться постоянной и не зависеть от степени заполнения носителя активными атомами (рис. VI.2).

Если же активные ансамбли реально существуют, то должны существовать максимумы общей и удельной активности катализатора, в зависимости от степени заполнения поверхности носителя атомами активной массы (N).

Исследования, проведенные Н. И. Кобозевым, показали, что подобные максимумы действительно можно обнаружить. Например, при синтезе аммиака в присутствии железосодержащего катализатора на носителе, наблюдались максимумы общей и удельной активности при определенном числе нанесенных атомов железа (рис. VI.3).

Примечательно, что общая активность железосодержащего катализатора синтеза аммиака (An) и удельная активность (an) достигают максимума при разных значениях N (количестве нанесенных атомов железа на 1г носителя).

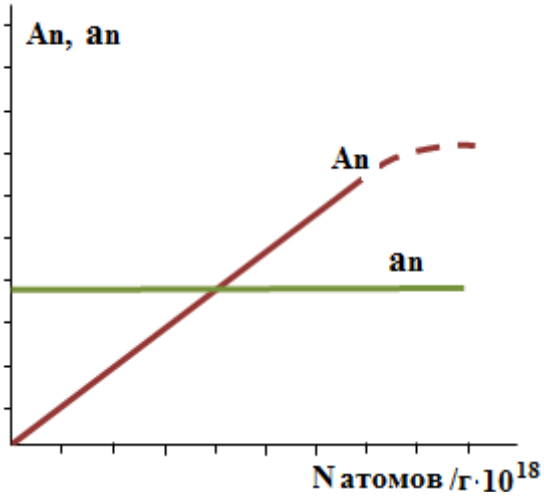


Рис. VI.2. Зависимость общей активности и удельной активности катализатора от числа нанесенных атомов железа.

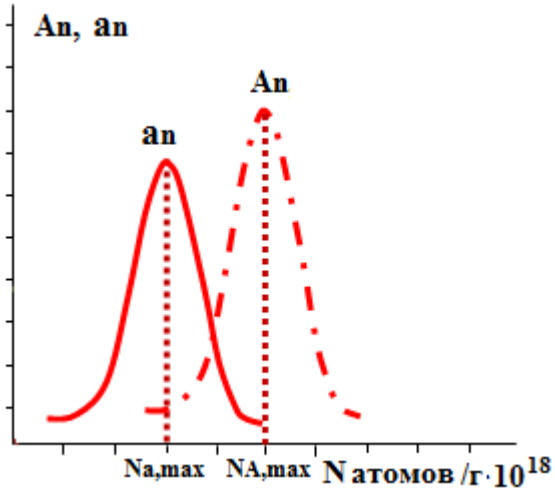


Рис. VI.3. Доказательство существования активных ансамблей. Наличие максимумов общей и удельной активности при определенном числе нанесенных атомов железа.

Зная из экспериментов значения $N_{A,max}$ и $N_{a,max}$, при которых достигаются максимумы общей и удельной активности катализатора, можно рассчитать количество атомов n, входящее в активный ансамбль:

$$n = \frac{N_{A,max}}{Z_0}, \quad n - 1 = \frac{N_{a,max}}{Z_0}; \qquad \text{(VI.4)}$$

где $Z_0 = S/\Delta$ – количество зон расположения активных ансамблей на поверхности катализатора. S – площадь поверхности катализатора; Δ – площадь зоны.

Таким образом:

$$Z_0 = N_{A,max} - N_{a,max} \qquad \text{(VI.5)}$$

В рассматриваемом примере n = 3 (активный ансамбль состоит из трех атомов железа).

Примечательно, что современные представления о **«наноразмерном» катализе** нанесенными кластерами активных элементов совпадают с выдвинутой Н.И. Кобозевым теорией активных ансамблей.

С.З. Рогинский (1935г) [132]**:**

«Основная работа в области катализа при современном развитии физики и химии сводится к тому, что имеется возможность перевести теорию твердого тела и теорию катализа на общие рельсы. При нынешнем состоянии науки это не является невозможным и, занимаясь этой проблемой, мы рано или поздно найдем путь к разрешению этой проблемы»

Ф.Ф. Волькенштейн (1960г) [133]**:** «Между электронными свойствами полупроводника и его каталитическими свойствами существует определенный параллелизм. Раскрыть

связь между этими двумя группами свойств – в этом состоит задача электронной теории катализа».

Рогинский Симон Залманович

Волькенштейн Федор Федорович

Г. К. Боресков (1968г) [134]**:**

«Катализ – это инициирование или ускорение химических реакций в присутствии веществ (катализаторов), многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами и восстанавливающими свой химический состав после каждого цикла такого взаимодействия». И еще: «Когда-то катализ рассматривался как особое, немного таинственное явление, со специфическими законами, раскрытие которых должно было сразу в общей форме решить задачу подбора. Сейчас мы знаем, что это не так. Катализ по своей сущности - химическое явление. Изменение скорости реакции при каталитическом воздействии обусловлено промежуточным химическим взаимодействием реагирующих веществ с катализатором».

Боресков Георгий Константинович

Как видно, в основе предложенных теорий катализа в конечном итоге лежит представление о промежуточном химическом взаимодействии реагентов с катализатором, т.е. представление о химической сущности явления катализа. Основные отличия теорий катализа

заключаются во взглядах на природу активных центров и мест на поверхности катализатора, а также на механизм промежуточного химического взаимодействия.

Сложность и разнообразие процессов, протекающих в присутствии катализаторов, определяет многочисленность выдвинутых теорий катализа, и, несмотря на многовековую историю науки о катализе, в настоящее время не существует единой теории объединяющей феноменологию гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений веществ.

Мы не только не можем «предвидеть» - подобрать катализатор, исходя только из теоретических предпосылок, но даже не всегда можем объяснить наблюдаемые в опыте закономерности протекания каталитических процессов. В результате каждая из существующих теорий способна объяснить лишь ту, или иную сторону каталитического процесса.

Переходя к общим выводам, надо признать, что хотя природа каталитического действия в основных чертах ясна, общая и строгая теория предвидения каталитической активности пока не может быть построена. Поэтому в течение еще длительного времени придется довольствоваться частными и приближенными зависимостями, справедливыми лишь для отдельных групп катализаторов и реакций.

Еще раз отметим, что описанные выше теории основаны на рассмотрении явления катализа на молекулярном уровне; каталитические свойства активного центра (мультиплета или кластера) рассматриваются как зависимые только от его химического состава и строения. Роль же физических явлений, протекающих на поверхности катализатора, и способствующих энергетическому взаимодействию катализатора с реагирующими молекулами, зачастую недооценивается.

Основой для создания более широких обобщений может служить рассмотрение проблемы предвидения каталитических свойств с позиций зависимости скорости каталитической реакции от энергетики промежуточного взаимодействия реакционная среда – катализатор и связи последней с химическим составом и структурными характеристиками превращаемых соединений и, собственно, катализатора.

При определении энергии промежуточного взаимодействия более плодотворным оказался подход с позиций локального взаимодействия. На этом пути достигнуты определенные успехи для отдельных групп реакций.

В первую очередь надо упомянуть зависимость активности от кислотности в кислотном катализе, от энергии связи кислорода для многих реакций окисления, энергии связи водорода для процессов гидрогенизации и др.

Число таких частных обобщений, несомненно, будет быстро возрастать по мере расширения экспериментальных возможностей измерения энергий связи реагирующих веществ с катализатором. Для того чтобы эти зависимости превратились в закономерности подбора катализаторов, они должны быть развиты в направлении выявления функциональной зависимости упомянутых энергий связи от состава и структуры «активных центров» катализатора. Развитие расчетных и экспериментальных методов позволяет ожидать быстрый прогресс в этом направлении.

Резюмируя приведенные выше взгляды известных химиков-каталитиков на механизм каталитических реакций, и исключая мистическую попытку Берцелиуса связать наблюдаемые явления катализа с действием скрытой «каталитической силы», можно заметить, что историческая дискуссия ученых вокруг аспектов катализа касалась, в основном, проявления качественно специфических химических взаимодействий в присутствии катализаторов.

В то же время количественные, энергетические аспекты каталитического, в частности, гетерогенно-каталитического взаимодействия, не связанные с «биографической» химической природой, как самих катализаторов, так и превращаемых соединений, несправедливо рассматривались как второстепенные.

В этой связи следует отметить, что длительное время среди выдвигаемых теорий каталитического действия весьма популярной была энергетическая теория **гетерогенного катализа**, связывающая процесс возбуждения молекул, их активации, с процессами направленного энергообмена между ними и внешними источниками энергии. При этом полагали, что направленное, избирательное поглощение подводимой энергии превращающимися молекулами происходит за счет **резонансного** фактора, а катализатор является своеобразным коммутатором параметров этой энергии.

Рассматривая механизм катализа химических реакций, как результат внешнего воздействия электромагнитного излучения, Академик Кузнецов П. Г. в своей работе «Фотоника» отмечает: «Если резонансный фотон не достигает энергии активации фотоионизации, то мы имеем дело с **физическим процессом**, который проявляется в виде **эффекта нагревания**».

«Если же резонансный фотон соответствует частоте фотоэффекта, то наблюдается **химический процесс**, так, как из электрохимии известно, что процессы потери или приобретения электронов являются химическими реакциями. Энергия поглощенных фотонов будет обнаруживаться как «потенциальная энергия молекулы, способной преодолеть активационный барьер».

Сформулированная на базе идеи об энергетической природе каталитического действия **«радиационная»** теория катализа (А.Эйнштейн, И.Е. Ададуров), основанная на представлении о резонансном явлении активации молекул, к сожалению, не получила должного развития [135].

Радиационная теория катализа столкнулась с казалось бы неразрешимым противоречием. При измерении скоростей конкретных химических реакций, последние оказались выше, чем это вытекало из теории. Произведенные вычисления плотности лучистой энергии в сфере химической реакции, показали, что выявленные значения плотности фотонов недостаточны для достижения наблюдаемых скоростей реакции.

Наиболее ярким представителем радиационной теории был В.Мак-Льюис, опубликовавший книгу, переведенную на русский язык С.А. Щукаревым под названием:" Теория квант в физической химии" (1924 г.Петроград).

В.Мак-Льюис использовал для "спасения теории", рассчитанную им плотность энергии, используя значение диэлектрической постоянной воды, которая равна 81. Поскольку диэлектрическая постоянная равна квадрату показателя преломления, то он учел значение показателя преломления **n** равное 9. Вводя показатель преломления в предэкспоненциальный множитель закона излучения абсолютно черного тела Планка в кубе:

$$\boldsymbol{u(\omega, T) = \frac{\hbar \cdot \omega^3}{\pi^2 \cdot c^3} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}} \qquad \text{(VI.6)}$$

он получил плотность энергии, которая в 729 раз выше, чем в вакуумной полости. Однако этого увеличения оказалось мало, так как относительно плотности излучения в вакууме требовался множитель порядка 10^6.

С другой стороны, была предпринята попытка опровергнуть радиационную теорию "экспериментально". Опровержение выглядело так. Экспериментально определяемую вели-

чину энергии активации для некоторой химической реакции делим на число молекул и вычисляем энергию активации отдельной молекулы. Считаем, что для каждой молекулы требуется излучение с частотой или длиной волны, равной энергии активации. Частота излучения, полученная этим вычислением, оказалась фотохимически неактивной. На таком опровержении и «закончилась» история радиационной теории катализа.

В настоящее время, когда мы знаем, что резонансная частота должна задаваться с точностью до 10^{-10}, а точность вычисления энергии активации не превосходит 5 %, ни о какой проверки "экспериментально "немогло быть и речи!

Более трудным, но правильно решенным Мак-Льюисом вопросом, был вопрос о введении показателя преломления **n** в предэкспоненциальный множитель формулы Планка.

Если для вакуума скорость света зависит только от длины волны и частоты:

$$\mathbf{c = \lambda \cdot \nu} \qquad \text{(VI.7)}$$

где **c** - скорость света, **λ** - длина волны, **ν** – частота излучения;

то с учетом показателя преломления **n** - либо длина волны, либо частота имеет своим сомножителем этот показатель преломления.

$$\mathbf{c = n \cdot \lambda \cdot \nu} \qquad \text{(VI.8)}$$

Тогда для вакуума предэкспоненциальный множитель можно представить как:

$$(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{U}) = \frac{\mathbf{8\pi h \nu^3}}{\boldsymbol{c^3}} \qquad \text{(VI.9)}$$

а с учетом введенного показателя преломления*n*- выражение примет вид:

$$(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{U}) = \frac{\mathbf{8\pi h \nu^3 n^3}}{\boldsymbol{c^3}} \qquad \text{(VI.10)}$$

Теперь, чтобы получить плотность энергии, согласованную со скоростью реакции, то есть множитель 10^6 - достаточно, чтобы показатель преломления среды, в которой распространяется излучение имел значение порядка 10^2.

Поскольку речь идет о **резонансном** поглощении энергии, то есть поглощении энергии электромагнитного излучения, совпадающего с собственной частотой колебания молекул,то на собственных частотах колебания, как известно, показатель преломления среды стремиться к бесконечности (формально из математической формулы), а реально может заметно превосходить величину 10^2.

Таким образом, как теоретически (плотность излучения), так и "экспериментально" - радиационная теория катализа Эйнштейна – Ададурова можно сказать выдержала испытание временем.

Естественно предположить, что при более глубоком рассмотрении этой теории может появиться новое осмысливание природы катализа, что, также даст возможность определить практические подходы при подборе эффективных катализаторов, как для известных, так и вновь исследуемых химических процессов.

Согласно развиваемым в нашей работе представлениям, **резонансный механизм** активации химических превращений основан на эффекте поглощения каталитической системой (катализатор + реакционная среда) энергии от внешних источников (нагрев, излучение, ультразвук и т.п.), и избирательного обмена кинетической энергией колебательного и вращательного движения между активными центрами катализатора и локализованными на них

превращаемыми структурными фрагментами молекул, при условии совпадения частотных характеристик.

Следует также принять во внимание то обстоятельство, что привносимая извне энергия (теплота, излучение и т.п.) в находящуюся в динамическом тепловом равновесии систему: гетерогенный катализатор – реакционная среда, будет преимущественно поглощаться катализатором, так как его теплоемкость всегда ниже, чем теплоемкость реакционной среды, представляющей в большинстве случаев органические вещества в жидком или парообразном состоянии.

В следствии этого, при протекании гетерогенно-каталитической реакции, гетерогенный катализатор будет иметь в условиях динамического теплового равновесия участки локального перегрева поверхности, температура которых будет превышать среднемассовую температуру реакционной системы.

В конечном итоге будет формироваться следующее преимущественное направление передачи энергии: **Внешний источник → гетерогенный катализатор → адсорбированные реагенты.**

Принимая во внимание приведенные ранее выражения IV.12 и IV.13.), можно констатировать, что совокупный амплитудно-частотный потенциал катализатора ($\psi_к$) будет приобретать большие значения нежели амплитудно-частотный потенциал реакционной среды ($\psi_{ср}$) и обмен энергией путем излучения будет иметь направленность: катализатор → реакционная среда.

Примечательной особенностью резонансного механизма катализа является то, что наличие катализатора не приводит к снижению собственно **активационного барьера** некаталитической реакции, величина которого определяется энергией, необходимой для разрыва связи между структурными элементами превращаемых молекул. Преодоление же активационного барьера реагирующими молекулами происходит в результате приобретенной ими (за счет **резонансного эффекта**) дополнительной «порции» кинетической энергии, достаточной для разрыва соответствующих связей.

Резонансный эффект проявляется тогда, когда частота собственного колебательного или вращательного движения подлежащих трансформации фрагментов молекулы, совпадает с частотой аналогичного по характеру движения активных центров катализатора.

В последующем изложении мы более подробно коснемся этого вопроса, а пока, в качестве своеобразной (шутливой) аллегории резонансного механизма каталитической активации химических реакций, позволим себе изобразить воображаемую процедуру переброски человечком кирпичей через забор высотой **h**, требующую соответствующих затрат энергии (рис. VI.4.)

Изображенный здесь забор является иллюстрацией энергетического барьера, препятствующего самопроизвольному протеканию той или иной реакции, который необходимо преодолеть.

По условию «эксперимента», оценкой эффективности работы человечка является скорость переброски кирпичей.

В случае **А**, человечек использует только собственную энергию без дополнительных внешних источников. Естественно, что энергия, затрачиваемая человечком на переброску кирпича в два приема, приведет к быстрой его усталости, что отразится на **скорости** переброски кирпичей через барьер.

В случае **В**, человечек, подкрепившись сэндвичем (получив дополнительную энергию от внешнего источника), затрачивает ее на «раскачивание» кирпича, по примеру: «Эх – ухнем! – Сама пойдет», и только на счет «четыре», перебрасывает кирпич через забор той же высоты **h.**

При раскачивании кирпича (вверх – вниз) частота его приобретенного собственного колебания совпадает с частотой поднятия и опускания рук человечка. При этом, за **счет явления резонанса,** произойдет увеличение «амплитуды» перемещения перебрасываемых кирпичей, что облегчит процесс переброски их через барьер, и наблюдаемая скорость переброски возрастет.

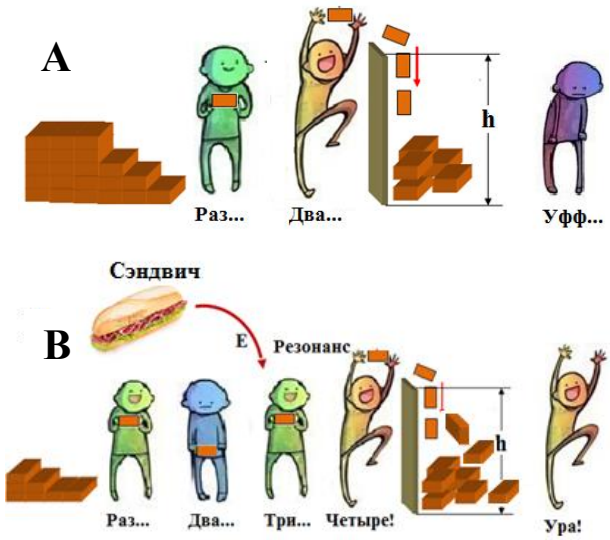


Рис. VI.4. Иллюстрация положительного эффекта резонанса при перебрасывании кирпичей через забор.

Таким образом, в рассмотренном случае (**В**), скорость переброски кирпичей возрастает не по причине снижения высоты барьера и энергии, затрачиваемой на его преодоление (аналогия с «снижением» энергии активации химических превращений в присутствии катализаторов), а по причине возрастания кинетической энергии перебрасываемых кирпичиков в следствие резонансного эффекта, при той же самой высоте барьера.

VII ГЛАВА
РАДИАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА И НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ЕЕ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИЛОЖЕНИЯ

Как уже было отмечено в предыдущей главе, оствальдовская концепция кинетической природы катализа открыла дорогу принципиально новым и общим подходам к решению ключевого вопроса: каким образом катализатор ускоряет реакцию.

Уже к началу XX в. в химической кинетике были достаточно надежно установлены степенная зависимость скорости реакции от концентрации (закон действующих масс Гульдберга - Вааге) и ее экспоненциальная зависимость от температуры (уравнение Аррениуса). Эти основные законы химической кинетики и были отправной точкой при выяснении причин каталитического ускорения реакций. Вторая попытка объяснения природы каталитического ускорения, уже на основе уравнения Аррениуса, нашла свое отражение в **радиационной теории** катализа, и принадлежит И.Е. Ададурову.

Напомним, что суть его «радиационной теории» сводится к тому, что экспоненциальный сомножитель в уравнении Аррениуса, обязанный своим происхождением функции равновесного распределения энергии Максвелла - Больцмана, не соответствует таковому в присутствии катализатора, который передает дополнительную энергию реагентам **путем излучения**. Иначе говоря, каталитические свойства веществ объясняются воздействием исходящих от них излучений на реагенты, и катализатор сдвигает распределение молекул реагентов по энергиям в сторону их больших значений, т.е. добавляет «активные» молекулы в реакционную систему.

Взаимодействие молекул с излучением требует рассмотрения механизма такого взаимодействия. Этот механизм требует рассмотрения двух вопросов:

1. Почему некоторые фотоны поглощаются молекулами, а некоторые фотоны не поглощаются?
2. Почему некоторые из поглощаемых фотонов приводят к активации молекул и к химической реакции, а некоторые фотоны дают только возбуждение молекул, и теряются, передаваясь другим молекулам при вторичном излучении, или излучаясь в виде люминесценции?

Ответ на первый вопрос довольно прост - каждая молекула поглощает те и только те фотоны, которые соответствуют спектру поглощения этой молекулы. Этот эффект ярко выражен только в газовой фазе и снижается при конденсации молекул в жидкой фазе и еще более снижается при образовании твердой фазы. Фазовые переходы сопровождаются изменением спектра поглощения молекулы. Даже в газовой фазе наиболее эффективное (резонансное) поглощение наблюдается при минимальных температурах, допускаемых данным газом.

Ответ на второй вопрос несколько сложнее, но его можно попытаться сформулировать следующим образом.

Если резонансные фотоны **не достигают энергии фотоионизации**, то мы имеем дело с **физическим процессом**, который проявляется в виде эффекта нагревания реагентов (повышения температуры). Энергия поглощенных фотонов при этом будет обнаруживаться как кинетическая энергия «теплового» движения молекул.

Если же резонансный фотон соответствует частоте фотоэффекта, то наблюдается **химический процесс фотоионизации**, так как из электрохимии, например, известно, что про-

цессы потери или приобретения электронов являются химическими реакциями. Энергия поглощенного фотона будет обнаруживаться как потенциальная энергия активированной молекулы, способной к дальнейшим превращениям.

Для многоатомных молекул в газообразном состоянии спектры поглощения, связанные с поглощением электромагнитного излучения и перехода их в возбужденное состояние, дополняются переходами не только электронов, но вращательными и колебательными составляющими. Однако и в этом случае, хотя число спектральных линий резко возрастает, имеет место поглощение фотонов только тех частот, которые соответствуют спектру (резонансным частотам) той же самой молекулы. Здесь химическая реакция может быть связана не только с чистым фотоэффектом по отношению к электрону, но с **фотодиссоциацией** молекул.

Так установлено, что при сближении с поверхностью твердых катализаторов атомы и молекулы обменивается своей поступательной колебательной и вращательной энергией с колебаниями поверхностных атомов [136].

Как было отмечено нами в III главе работы, обмен кинетической энергией между молекулами реагентов и поверхностными центрами катализатора происходит не путем механического соударения, а путем обменного взаимодействия генерируемых ими в пространстве-посреднике (**энергоинформационном поле**) волновых процессов, формирующихся в результате ускоренного колебательно-вращательного движения.

При взаимодействии с гетерогенной поверхностью молекула может разменивать внутреннюю энергию, включая энергию вращения и колебания. При поглощении молекулой кванта с частотой ν_{max} расстояние между атомами в молекуле при колебании увеличивается настолько, что связь разрушается. При невысоких температурах молекула находится в состоянии, характеризуемом нулевым квантовым уровнем ($\nu = 0$) (рисунок VII.1).

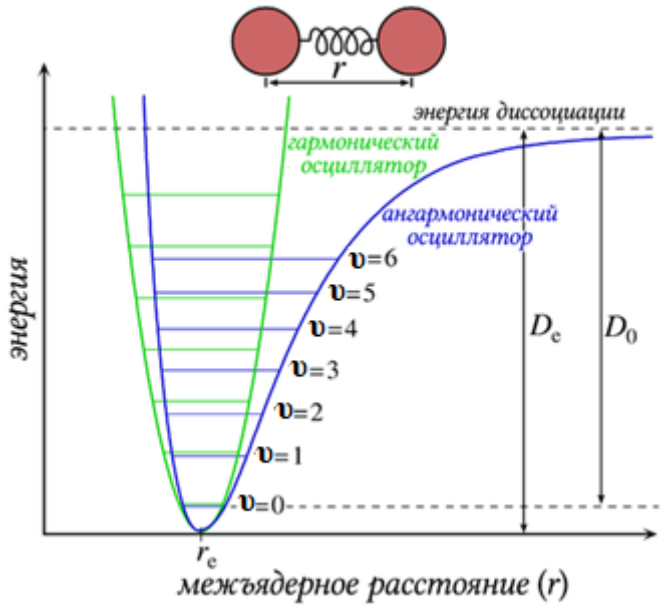


Рис. VII.1. Кривые потенциальной энергии двухатомной молекулы, отражающие зависимость энергии молекулы от расстояния между ядрами в гармоническом (слева) и ангармоническом (справа) приближении.

Энергия диссоциации (**De**) является разницей в электронной энергии удаленных на бесконечное расстояние атомов и молекулы, находившейся в основном электронном состоянии. **Do** – суть энергия нулевого колебательного уровня.

Для реальных молекул кривая потенциальной энергии смещается в область больших значений межъядерного расстояния $x = r - r_0$ по сравнению с гармоническим осциллятором, асимптотически приближаясь к значению энергии диссоциации молекулы De, когда вели-

чина энергии уже не изменяется. При достаточно сильной деформации связь между атомами разрывается, и молекула диссоциирует на атомы. При уменьшении межъядерного расстояния ($r<r_0$), кривая потенциальной энергии возрастает более круто, чем для гармонического осциллятора. Эквидистантность энергетических уровней, характерная для гармонического осциллятора, нарушается - расстояние между соседними уровнями уменьшается по мере увеличения энергии. При этом изменяется и форма волновых функций.

Энергия в колебательных движениях молекулы квантована и определяется по формуле VII.1. [137]:

$$E = h\nu\left(\upsilon + \frac{1}{2}\right) \qquad \text{(VII.1.)}$$

где υ – колебательное квантовое число (υ = 0, 1, 2 ...), ν- частота колебания, h – постоянная Планка, равная $6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж-с.

Энергия, которой обладает молекула на нулевом уровне, определяется согласно уравнению (VII.2) и присутствует в молекуле даже при абсолютном нуле.

$$E_{\upsilon=0} = \frac{1}{2} h\nu \qquad \text{(VII.2)}$$

Так как спектральное проявление совершающих колебательно-вращательные движения молекул реагентов и атомно-молекулярных структур на поверхности гетерогенных катализаторов располагается в инфракрасной области электромагнитного спектра, то ИК-спектроскопия представляется весьма информативным методом исследования гетерогенно-каталитических реакций [138-141].

В инфракрасной области спектра полосы поглощения тепловых квантов с энергией $\Delta E_\upsilon = E_{\upsilon 1} - E_{\upsilon 0}$ имеют достаточную интенсивность, поэтому ИК-спектры формируются за счет перехода молекул в первое возбужденное колебательное состояние с $\upsilon = 1$ в результате возбуждения колебаний атомов и атомных группировок в молекуле.

Для молекулы из **n**-атомов возможны 3n - 6 (для линейной 3n - 5) колебательные степени свободы. В числе этих колебаний выделяют валентные симметричные, антисимметричные, а также деформационные колебания различных типов: плоские неплоские, ножничные, маятниковые, веерные, крутильные, скелетные и др.

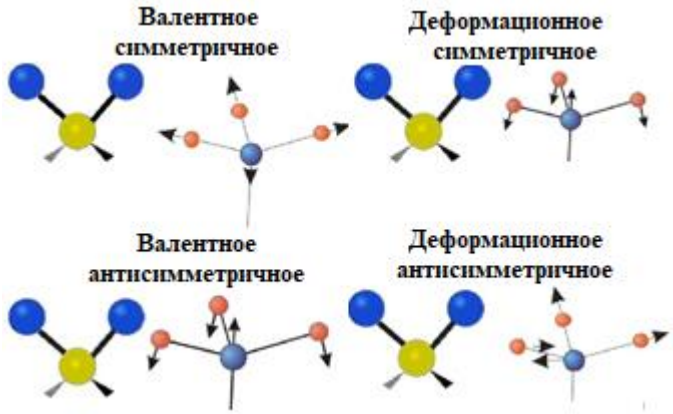


Рис.VII.2. Виды колебательных движений условной молекулы

Химическую связь в двухатомной молекуле или каких-либо атомов в структурных фрагментах молекул (функциональных группах) можно упрощенно представить в виде упругой пружины. Тогда ее растяжение и сжатие будет моделировать колебание атомов в

молекуле. Для гармонического осциллятора возвращающая сила ($\boldsymbol{F}$) пропорциональна величине смещения ядер из положения равновесия и направлена в сторону, противоположную смещению (закон Гука) [142]:

$$\boldsymbol{F} = -\boldsymbol{K} \cdot \Delta \boldsymbol{S} \qquad \text{(VII.3)}$$

где $\boldsymbol{K}$ – коэффициент пропорциональности, который называется **силовой постоянной** и характеризует жесткость связи (упругость связи), ΔS – величина смещения.

Из законов классической механики известно, что частота колебаний такой системы связана с силовой постоянной $\boldsymbol{K}$ и с массами атомов ($\boldsymbol{m_1}$ *и* $\boldsymbol{m_2}$), согласно закону Гука следующим соотношением:

$$\boldsymbol{\nu} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{2\pi}} \sqrt{\frac{\boldsymbol{K}}{\boldsymbol{\mu}}}; \qquad \text{(VII.4)}$$

Здесь $\boldsymbol{\mu}$ – приведенная масса рассматриваемого фрагмента молекулы = $\frac{\boldsymbol{m_1 \cdot m_2}}{\boldsymbol{m_1 + m_2}}$ **(*г*),** $\boldsymbol{\nu}$ – частота колебаний (Гц).

В связи с тем, что при спектральных исследованиях наиболее употребительным является волновое число ($\tilde{\boldsymbol{\nu}}$), последнее связано с частотой колебаний соотношением $\tilde{\boldsymbol{\nu}} = \boldsymbol{\nu / c}$, где $\boldsymbol{c}$ – скорость распространения электромагнитной волны в вакууме = 299 792 458 м/с/

Из уравнения (VII.4) следует, что чем прочнее химическая связь, и чем легче колеблющиеся атомы, тем больше частота колебания связи (см. Приложения).

Валентные колебания связи (рис.VII.2.) обусловлены изменением расстояния между ядрами атомов и требуют более высоких энергетических затрат, а, следовательно более высокой энергии теплового кванта $\boldsymbol{h\nu}$, нежели деформационные колебания , которые связаны с изменением углов между химическими связями, без изменения их длины.

В случае гетерогенно-каталитических реакций, при возбуждении того или иного вида колебания молекуле необходимо поглотить квант энергии с максимальной интенсивностью, для этого электромагнитные волны, излучаемые катализатором должны быть резонансными колебаниям атомных группировок молекулы.

Развивая идеи Планка, Эйнштейн установил [143], что возможны три типа переходов между энергетическими уровнями: спонтанное излучение, поглощение и вынужденное излучение.

При спонтанном излучении атом, находясь в возбужденном состоянии и переходя в исходное состояние, излучает фотон. При поглощении же фотона, атом, находясь в основном состоянии переходит в возбужденное. Если атом переходит из возбужденного состояния в основное под воздействием внешних электромагнитных полей, то имеет место, вынужденное излучение, отличающееся от спонтанного излучения тем, что оно когерентно.

Этот факт является наиболее важным при рассмотрении вынужденного излучения катализатора как когерентного источника энергии для протекания селективных химических превращений.

Электромагнитные волны ИК диапазона способны излучать любые вещества, нагретые выше абсолютного нуля температуры.

Известно, что при воздействии электромагнитного излучения на некоторое тело часть его отражается, часть поглощается и часть может пропускаться. Доля поглощаемого излучения на данной частоте называется *поглощательной способностью* тела **α(νT)** С другой стороны, каждое нагретое тело излучает энергию по некоторому закону **r(νT)**, именуемому *излучательной способностью* тела.

Величины **α(νT)**и **r(νT)** могут сильно меняться при переходе от одного тела к другому, однако, согласно закону излучения Кирхгофа, отношение излучательной и поглощательной способностей не зависит от природы тела и является универсальной функцией частоты (длины волны) и температуры [144]:

$$\frac{\mathbf{r}(\nu T)}{\boldsymbol{\alpha}(\nu T)} = \mathrm{f}(\nu T) \qquad (\text{VII.5})$$

Из закона Кирхгофа также следует, что всякое тело при данной температуре излучает преимущественно лучи таких частот (длин волн), которые оно при той же температуре сильнее всего поглощает. Поглощательная способность **α(νT)** показывает, какая часть энергии падающего излучения данной частоты поглощается телом. Это безразмерная величина, принимающая значения от 0 до 1 и зависящая от температуры и свойств тела, например, его окраски. Тело, которое при любой температуре полностью поглощает всю энергию падающих на него электромагнитных волн, независимо от частоты, поляризации и направления, называется абсолютно черным телом (**АЧТ**).

Реальные тела подразделяются на «серые» и селективно излучающие. Тело, имеющее непрерывный спектр излучения, называют серым (например, оксиды металлов, технологические жидкости и т.п.).

«Чистые» металлы и вещества в газообразном состоянии характеризуются выборочным селективным излучением, то есть излучают энергию только определенных длин волн.

Суммарная энергия, излучаемая поверхностью реального твердого тела (**S**) за время **t**, согласно закону Стефана-Больцмана [145], будет определяться, как:

$$\boldsymbol{R_T = a_T \sigma T^4} \qquad (\text{VII.6})$$

где $\boldsymbol{\sigma}$ - постоянная Стефана-Больцмана, равная 5,67T0" Вт/(м·К), $\boldsymbol{a_T}$ - коэффициент поглощения, зависящий от природы и формы тела, состояния его поверхности и температуры (см., также гл.III, уравнение III.5).

Согласно закону Планка, распределение спектральной плотности излучения абсолютно черного тела по длинам волн в спектре излучения в зависимости от температуры тела определяется по формуле:

$$\boldsymbol{E_\nu = \frac{2\pi h}{c^2}\nu^3\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^{-1}} \qquad (\text{VII.7})$$

где: $\boldsymbol{E_\nu}$ – плотность собственного монохроматического излучения, Вт/(м^2·с$^{-1}$); $\boldsymbol{h}$ = 6,626·10^{-34} Дж·с – постоянная Планка; $\boldsymbol{\nu}$ – частота излучения, Гц.; $\boldsymbol{k}$ = 1,381·10^{-23} – постоянная Больцмана (Дж/К); $\boldsymbol{c}$ = 2.998·10^8 м/с – скорость распространения излучения в вакууме.

Из закона Планка следует, что чем выше температура тела, тем больше смещение максимума излучения в сторону коротких волн (рисунок VII.3).

При заданной температуре тела спектральный максимум энергии теплового излучения приходится на длину волны определяемой из закона смещения Вина [146]:

$$\boldsymbol{\lambda_{max} \cdot T = b} \qquad (\text{VII.8})$$

где $\boldsymbol{\lambda_{max}}$ – длина волны, соответствующая максимуму излучения абсолютно черного тела, $\boldsymbol{b}$ – константа Вина, имеющая значение для шкалы длин волн 2.90·10^{-3} м·К, для шкалы волновых чисел $\boldsymbol{b}$ = 5.099 ·10^{-3} м·К.

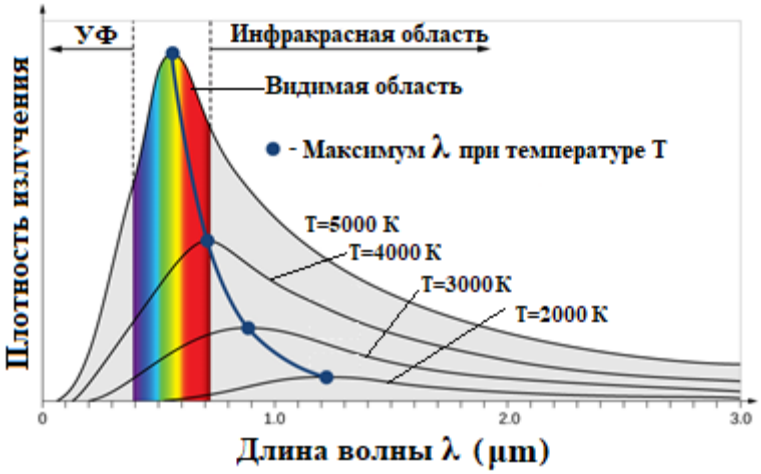


Рис. VII.3. Графическая иллюстрация закона Планка – высокочастотного сдвига излучения с повышением температуры АЧТ.

Из закона Вина, при известном значении волнового числа $\tilde{\nu}$, соответствующем максимальной плотности излучения тела, можно определить температуру (Т, К) излучателя:

$$T = 0{,}5099 \cdot \tilde{\nu} \qquad \text{(VII.9)}$$

Это позволит при подборе компонентного состава потенциального гетерогенного катализатора и корректировке температурных условий проведения гетерогенно-каталитических реакций использовать корреляции с ИК-спектральными характеристиками поверхности катализаторов и выявления резонансных частот колебания подлежащих превращению фрагментов молекул (см. приложение 1).

Согласно физической теории молекулярных процессов [147], химическое превращение трактуется как пространственное перемещение и изменение геометрической структуры одной и той же группы (групп) атомов, а направленная трансформация структуры молекул может проходить под действием резонансных электромагнитных волн с определенной частотой и амплитудой. Параметры таких воздействий устанавливаются на основании анализа распределения частот в ИК спектрах реагирующих молекул [148 - 153].

Для предсказания возможных путей химических превращений в условиях резонанса между электронно-колебательными уровнями комбинирующих изомерных форм могут также быть привлечены квантово-химические расчеты и анимационные изображения колебаний молекул [154, 155]. Химическое превращение, в целом, трактуется как резонансный безизлучательный переход между комбинирующими уровнями молекул реагирующих веществ [156].

Известно [157], что при воздействии электромагнитного излучения молекула поглощает квант излучения и увеличивает свою энергию на величину энергии фотона. В результате отдельные атомы в структуре молекулы начинают более интенсивно колебаться относительно исходных положений.

Как было установлено Грибовым Л.А. и сотрудниками лаборатории молекулярного моделирования и спектроскопии Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, после акта поглощения соответствующего кванта электромагнитной энергии с заданной частотой молекула переходит в возбужденное колебательное состояние, которое передается окружающим молекулам в результате реализации так называемых процессов молекулярного распознавания образов [158].

Установлено, также, что когда в реакцию вступают подверженные интенсивному воздействию инфракрасного излучения колебательно возбужденные молекулы реагентов, скорости таких реакций возрастают на десятки порядков (даже при комнатной температуре) [159].

При сообщении молекуле электромагнитного излучения строго определенного диапазона длин волн, наблюдается избирательный разрыв соответствующих связей с образованием продуктов.

Так, в работе [160] молекулы воды облучали излучением, спектральный состав которого близок к спектральному составу любой из трех частот колебаний молекулы H_2O: деформационной, валентной симметричной и валентной несимметричной. При этом наблюдали резкое увеличение скорости реакции разложения колебательно-возбужденных молекул воды на водород и кислород.

Также известен способ целенаправленного разрушения молекулярных структур вещества за счет селективной передачи электромагнитной энергии ротационным колебаниям межатомных связей [161]. Передачу энергии осуществляют путем совокупного энергетического воздействия автономных источников электромагнитных волн с частотой 10^{11}-10^{18} Гц.

Используя в работе [162] лазерное излучение для возбуждения колебания связи С - Н в метане, удалось осуществить ее селективный разрыв при взаимодействии молекул с поверхностью металл-содержащего катализатора, в результате чего было установлено, что резонансная передача электромагнитной энергии от катализатора к реагирующим молекулам способствует высокой селективности действия катализатора на трансформируемые группы и связи в молекулах.

Идеи о резонансной активации химических, в том числе каталитических превращений, положенные в основу радиационной теории катализа Ададурова получили недавно практическое воплощение в работах Козловцева В.А., Климовой И.Ю. и др. сотрудников Кафедры технологии высокомолекулярных и волокнистых материалов Волгоградского государственного технического университета [163-166].

Авторами был предложен практический подход к определению оптимального состава гетерогенных катализаторов органического синтеза, базирующийся на создании условий резонансного обмена энергией между компонентами реакционной системы в виде вынужденного излучения в ИК области электромагнитного спектра, и сформулированы физико-химические принципы прогнозирования активности ряда гетерогенных катализаторов.

Было показано, что, дополнив основные положения «радиационной» теории катализа анализом вероятных направлений протекания реакций, с учетом активирования связей в молекулах реагентов, под действием резонансных электромагнитных волн излучаемых катализатором, можно дать оценку эффективности его состава для конкретного химического превращения.

Применимость такого физико-химического подхода проверена на примере реакций изомерных превращений ароматических углеводородов C_8 в пара-ксилол, синтеза бутадиена-1,3 из этилового спирта, алкилирования анилина метанолом.

Каждая из упомянутых реакций осуществляется в различных условиях и протекает по разным механизмам. Общим для всех этих реакций является использование гетерогенного катализатора, способного активировать группы атомов в реагентах. Прогнозирование состава катализатора опирается на физико-химические принципы, в основе которых лежит вынужденное излучение, возникающее при взаимодействии катализатора с активируемыми группами реагентов.

Из закона смещения Вина можно определить оптимальную температуру проведения реакций, при которой будет проявляться максимально интенсивное излучение катализаторов с граничными частотами в ИК спектре. Следовательно, в зависимости от интенсивности распределения соответствующих частот в ИК спектре, катализатор будет способен ускорять одновременно несколько реакций. Преимущество будет у тех реакций, в которых задействованы группы атомов, частота колебаний которых совпадает с наиболее интенсивной частотой колебаний катализатора при определенной, оптимальной температуре.

На основании проведенных исследований сформулировано пять принципов, которые необходимо соблюдать при подборе новых катализаторов гетерогенно-каталитических реакций:

1. Величина энергии электромагнитных колебаний генерируемых атомами в молекулах с определенной частотой и амплитудой является причиной изменения их структуры;

2. Управляемые внутримолекулярные структурные химические превращения проходят под действием электромагнитного излучения, лежащего в области ИК-диапазона;

3. Селективное изменение структуры вещества достигается при условии резонанса между электронно-колебательными уровнями энергии реагирующих веществ и источника колебаний;

4. В качестве источника когерентных электромагнитных волн, обеспечивающих резонансный перенос энергии к молекулам реагирующих веществ, можно использовать ИК-излучение создаваемое гетерогенным катализатором;

5. Катализатор выбирается исходя из его способности, излучать электромагнитные волны с частотой, соответствующей частоте возбуждения активируемых групп превращаемых молекул, в соответствии с предполагаемым механизмом реакции.

На основании результатов проведенных исследований авторы упомянутой выше работы пришли к заключению, что вещество способно выполнять функцию катализатора конкретного химического превращения, если оно поглощает и переводит поток внешней энергии привносимой в реакционную систему, в излучение узкого диапазона частот, приводящих к возбуждению активируемых групп, в последовательности соответствующей схеме реакции. Это становится возможным (в основном) за счет варьирования химического состава катализатора.

С учетом обозначенных принципов прогнозирования свойств гетерогенных катализаторов, можно устанавливать соотношения активных компонентов каталитической системы, которые создают излучение с требуемой частотой и наибольшей интенсивностью. Чем интенсивнее и ближе полученная полоса излучения к частоте колебаний активируемой группы в молекуле реагента, тем большей селективности катализатора следует ожидать относительно выбранной реакции.

При этом каждый компонент каталитической системы вносит свой вклад в спектр излучения, включая связующее. Необходимо, также, учитывать, что группы в реагентах могут быть активированы катализатором в любой последовательности и, следовательно, реакционный путь и схема каталитического процесса зависят от химического состава гетерогенного катализатора.

Для получения количественных данных, в качестве расчетного инструмента целесообразно использовать методы квантовой химии.

Принципы прогнозирования гетерогенных каталитических систем, базирующиеся на радиационной теории, позволили обосновать эффективность эмпирически выбранных ка-

тализаторов, применяемых в промышленных процессах изомеризации ароматических углеводородов C_8 в пара-ксилол, получения бутадиена-1,3 из этанола, синтеза N-метиланилина алкилированием анилина метанолом.

Во всех описанных случаях активации реакционной системы гетерогенный катализатор – реагенты внешним источником энергетического воздействия являлся нагрев.

Принимая во внимание определение, высказанное в III главе, о невозможности обмена кинетической энергией на атомно-молекулярном уровне путем столкновения, следует еще раз констатировать, что поток внешней энергии, действующий на реакционную систему, каким образом он не был бы организован, представляет собой **излучение** с параметрами, отнесенными к соответствующему участку электромагнитного спектра.

Рассматривая находящуюся в динамическом тепловом равновесии систему: гетерогенный катализатор – реакционная среда можно, также, констатировать, что привносимая извне энергия «теплового излучения» будет преимущественно поглощаться катализатором, так как его теплоемкость всегда оказывается ниже, чем теплоемкость реакционной среды, представляющей в большинстве случаев органические вещества в жидком или парообразном состоянии. В следствии этого, катализатор будет обладать бóльшим значением энергетического (амплитудно-частотного) потенциала, который с термодинамической точки зрения может представлять **участки локального перегрева** поверхностных центров взаимодействия, температура которых будет превышать среднемассовую температуру реакционной системы.

Напомним, когда речь идет о энергетическом состоянии активных центров на поверхности катализаторов, то более целесообразной характеристикой, отражающей это состояние будет величина амплитудно-частотного потенциала (см. глава IV, формулы IV.9-13).

В конечном итоге будет формироваться следующее направление передачи энергии: **внешний источник → гетерогенный катализатор → адсорбированные реагенты**, завершающим этапом которого, в результате упомянутого выше резонансного эффекта, является «адресная» активация хемосорбированных молекул.

Внешним источником энергетической активации реакционной системы может быть излучение, отнесенное не только к инфракрасному участку электромагнитного спектра, но и к более коротковолновому либо длинноволновому.

В последние годы в лабораторной и производственной практике все более широкое применение находят новые нетрадиционные способы активации поверхности гетерогенных катализаторов, и каталитических реакций основанные на использовании различных источников электромагнитного излучения - от микроволнового, до рентгеновского диапазона частот [167-170].

Среди так называемых «полевых» способов интенсификации каталитических процессов наиболее приемлемым как с технической точки зрения, так и экологии оказалось использование энергии сверхвысокочастотного (СВЧ) (или микроволнового) диапазона [171-175].

Применение СВЧ излучения для проведения различных химических превращений является новым и весьма перспективным направлением современной химии. Первые работы, посвященные этой проблеме, были опубликованы в 1986 году [176].

В настоящее время практически во всех промышленно развитых странах мира существуют химические лаборатории, ориентированные на исследования в этой области химии и на создание специальных СВЧ установок для проведения конкретных химических процессов. Результаты этих исследований отражены в значительном числе монографий и обзоров [177-182].

Микроволновое, или сверхвысокочастотное излучение (СВЧ) представляет собой неионизирующее электромагнитное излучение с частотой от 300 МГц до 300 ГГц. Этот диапазон подразделяется на три полосы: ультравысокочастотное излучение (300 МГц - 3 ГГц), сверхвысокочастотное излучение (3 ГГц - 30 ГГц) и крайне высокочастотное излучение (30 ГГц - 300 ГГц). От других видов электромагнитного излучения, таких как рентгеновское, видимый свет, ИК и УФ-излучение, СВЧ-излучение отличается большей длиной волны и более низкой энергией квантов, что не исключает возможности непосредственного взаимодействия с вращательным движением молекул (рис. VII.4).

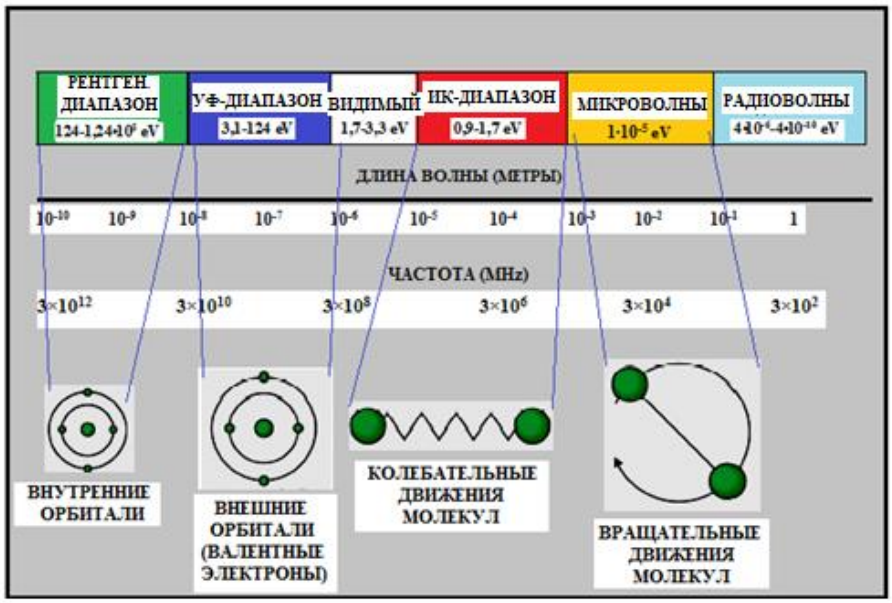


Рис. VII.4. Положение микроволнового диапазона в общем спектре электромагнитного излучения.

В условиях внешнего энергетического воздействия на реакционную систему сверхвысокочастотного излучения, также возможно проявление резонансного взаимодействия. При этом могут иметь место, как линейные резонансные эффекты, связанные с непосредственной активацией вращательного движения молекул, так и нелинейные, в результате так называемого полиморфного резонанса [90].

Если отклик молекулярной среды на внешнее волновое воздействие происходит на меньшем интервале определяемого параметрами собственного колебания молекул пространства, чем метрические характеристики волнового воздействия (длина волны), то, за счет уменьшения скорости распространения и, соответственно, уменьшения глубины проникновения волны в среду, может произойти сжатие волнового пакета и уменьшение длины волны с увеличением ее амплитуды и частоты в отклике.

Наоборот, если внешнее волновое воздействие характеризуется меньшим значением длины волны, чем длина волны поглощающей излучение системы, то возможна трансформация амплитудно-частотного потенциала в сторону уменьшения частоты. Примером такой трансформации может являться осуществление химических реакций под воздействием ультрафиолетового (УФ) излучения [183].

Таким образом резонансный эффект может произойти и на другой частоте и на другой амплитуде, нежели частота и амплитуда воздействующей извне волны.

Такой тип резонанса принято называть полиморфным резонансом, и, видимо, он определяет специфику полиморфных превращений при внешнем энергетическом воздействии излучения на вещество (фазовые переходы первого рода – плавление, испарение, ки-

пение, структурные превращения и т.д.). В этих процессах происходит качественное изменение параметров излучения – увеличение (уменьшение) частоты и амплитуды в волне отклика, т.е.в резонансной волне.

Механизм полиморфного резонанса дает новое понимание процесса взаимодействия электромагнитных волн с веществом, да и других взаимодействий, расширяя возможности существующих химических технологий, основанных на традиционных источниках термического воздействия.

Например, академиком АН Республики Башкортостан, Д.Л. Рахманкуловым с сотрудниками установлено, что при облучении молекул органических веществ излучением сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона возможно резонансное поглощение электромагнитной энергии молекулами и их активация. При осуществлении химических превращений в СВЧ поле авторы наблюдали также повышенный (по сравнению с традиционным термическим воздействием) выход целевых продуктов при высокой селективности процесса [173].

Использование микроволнового излучения в органическом синтезе позволяет в десятки раз ускорить протекание химических реакций, повысить выход целевого продукта и направить реакцию по требуемому пути [174-175].

В результате внешнего энергетического воздействия на химическую систему монохроматического высокочастотного электромагнитного поля можно управлять химическими превращениями, оптимизируя технико-экономические показатели процессов.

Подобный подход можно применить для изготовления гетерогенных катализаторов с заранее заданными свойствами для конкретной технологии органического синтеза.

Так, нами, в условиях воздействия микроволнового излучения с рабочей частотой 2,45Ггц были впервые получены армированные микрокристаллическим алюминием алюмооксидные носители активной массы гетерогенных катализаторов для реакций, стимулируемых электромагнитным излучением СВЧ диапазона [184].

На базе предложенного носителя активной массы в условиях микроволнового воздействия была синтезирована серия активно поглощающих энергию микроволнового поля катализаторов для таких промышленно важных реакций, как деалкилирование толуола с водяным паром в бензол, прямое ацилирование диэтиламина ароматическими кислотами, совместное окисление монооксида углерода с углеводородами и др. [185-190].

Принято считать, что воздействие СВЧ излучения на реакционные системы и технологические среды проявляется только как альтернативный и более эффективный источник нагрева [191-193].

Однако, весьма интересные результаты, полученные в работах [194-200], свидетельствуют о так называемых «нетепловых» эффектах интенсификации каталитических процессов, проявляющихся при непосредственном активационном воздействии микроволнового излучения на превращаемые молекулы.

Практическое применение активирующего влияния микроволнового излучения на систему реакционная среда – катализатор сконцентрировалось как в области воздействия электромагнитного излучения на стадии структурирования катализаторов в процессе их приготовления и, собственно, реализации каталитических превращений, так и предварительной активации компонентов – участников реакции перед контактом с катализаторной шихтой [174, 178, 186].

Из данных таблицы VII.1. вытекает, что энергия квантов микроволнового излучения на несколько порядков ниже энергии разрыва химической связи в органических молекулах, в частности, углерод-углеродной, углерод-водородной связи в углеводородах, а также

функциональных группах наиболее часто встречающихся кислородсодержащих соединений, и недостаточна для их прямой активации. Тем не менее, она сопоставима с энергией вращательного движения различных фрагментов органических молекул (рис VII.4.) и может, за счет резонансного эффекта накапливаться для осуществления их превращений.

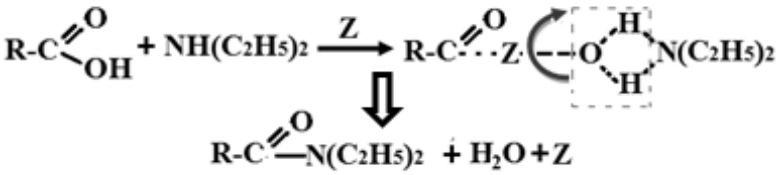
Таблица VII.1.

Сопоставление энергии квантов электромагнитного излучения СВЧ-диапазона с энергией разрыва связей в органических молекулах

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ	**ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ И КВАНТА СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ, eV**
C—C Связь (Углеводороды)	3.61
C=C Связь (Олефины)	6.35
C—O Связь (Спирты, Эфиры)	3.74
C=O Связь (Альдегиды, кетоны)	7.71
C—H Связь (Углеводороды)	4.28
O—H Связь (Спирты)	4.80
Водородные связи	0.04 – 0.44
Микроволновое излучение 300 МГц	1.2×10^{-6}
Микроволновое излучение 2,45 ГГц	**1.0×10^{-5}**
Микроволновое излучение 300 ГГц	1.2×10^{-3}

Так, в работе [200] нами была показана возможность интенсификации реакции ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой в присутствии Zn-B-P/Al_2O_3/Al-катализатора поглощающего энергию микроволнового излучения, связанной с резонансным эффектом, возникающим при совпадении частоты вращательного движения молекул воды в промежуточном комплексе (VII.10) и частоты внешнего излучения.

В данном случае в результате более высокого значения тангенса угла диэлектрических потерь (**tgδ**) [201], энергия микроволнового излучения избирательно поглощается как самим катализатором, так и отщепляемыми молекулами воды.



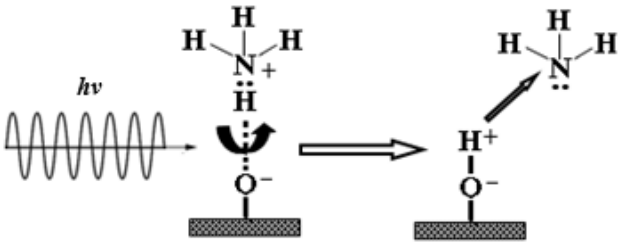
(VII.10)

В работе [202] нами предложен новый метод исследования поверхностной кислотности гетерогенных катализаторов, основанный на термодесорбции с поверхности исследуемых образцов адсорбированного аммиака под воздействием электромагнитного излучения СВЧ-диапазона. Технические возможности метода продемонстрированы на примере исследования кислотности поверхности образцов Zn-B-P/Al_2O_3/Al--катализатора ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой и сульфатированного $SO_4/ZrO_2/Al_2O_3$/Al--катализатора димеризации гексена-1.

В отличие от известного метода измерения поверхностной кислотности термодесорбцией аммиака, осуществляемого с помощью традиционных источников нагрева, предложенный метод выгодно отличается равномерным нагревом всего объема поглощающих излучение образцов, высокой скоростью и избирательностью нагрева, отсутствием градиента температуры, и тем самым способствует экспрессному и результативному проведению экспериментов.

Как уже упоминалось, энергии кванта микроволнового излучения при частоте 2,45ГГц ($\sim 1 \cdot 10^{-5}$ eV) не достаточно для непосредственного разрыва межмолекулярной связи аммиака с поверхностью катализатора.

Поэтому можно допустить вероятность наращивания близкой по уровню энергии вращательного движения адсорбированного аммонийного катиона ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$ eV) за счет резонансного поглощения от внешнего источника микроволнового излучения, достаточной для последующей десорбции слабосвязанных молекул аммиака в газовую фазу (рис. VII.11.)



(VII.11)

Резюмируя данный раздел работы, напомним читателю, что современная наука признает лишь две формы существования материи: вещество и поле. Практически до настоящего времени в своей практической деятельности человеком использовалась только энергия, получаемая конвертацией вещества. Такова внутренняя химическая энергия топлив, ядерная энергия самопроизвольно делящихся элементов, внешняя кинетическая и потенциальная энергия твердых, жидких и газообразных сред и т.п. Конечным продуктом конверсии энергии вещества также является вещество в его измененном состоянии, что и являлось основой для разработки и эксплуатации существующих химико-технологических процессов.

Что же касается невещественных форм энергии (в том числе энергии природных и искусственно создаваемых силовых полей, в частности - электростатического и электромагнитного), то их непосредственное использование, без предварительного превращения в энергию вещества, представляется многим противоречащим принципам классической термодинамики [203-205].

Тем не менее, постоянно множится число примеров, свидетельствующих о интенсификации химических реакций и фазовых превращений вещества при участии нетрадиционных источников энергетического воздействия, проявляющегося в виде излучения, возникающего при возбуждении волновых процессов в окружающих вещественную материю физических полях. Особенно яркими примерами стимулирующего влияния на протекание химических и каталитических превращений является использование внешнего воздействие на реакционные системы ультрафиолетового, инфракрасного и микроволнового излучения.

Таким образом, можно утверждать, что углубление исследований как в области приготовления катализаторов, так и их эксплуатация в условиях воздействия физических полей, позволит, в плане дальнейшего развития базовых идей, сформулированных в радиационной теории катализа, выработать новые подходы к разработке эффективных и энергетически менее затратных химических технологий

VIII ГЛАВА
КОРПУСКУЛЯРНО-КОНТИНУАЛЬНАЯ КОНЦЕПЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Наконец мы подошли к развязке обсуждаемой темы и, отправляясь от описанных в предыдущих разделах исторических этапов формирования современных теоретических воззрений физико-химической науки, попытаемся сформулировать основные положения предлагаемой новой концепции химического и каталитического взаимодействия вещества.

Как уже было отмечено, с момента возникновения теоретического мышления, в истории представлений о природе материи постоянно соперничали две концепции, два общих объяснительных подхода.

Корпускулярно-механистический подход к описанию природы оказался необычайно плодотворным. Вслед за ньютоновской механикой на его основе были созданы гидродинамика, теория упругости, механическая теория тепла, молекулярно-кинетическая теория и целый ряд других теорий, в русле которых физика достигла огромных успехов.

Корпускулярная концепция и в настоящее время преобладает в теоретической и инженерной химии, как при обосновании механизма химических, и в том числе каталитических превращений, так и технологических расчетах.

Однако еще одна область проявления материального мира – область оптических явлений и электромагнитных полей, которые не могли быть полностью объяснены в рамках Корпускулярно-механистической концепции, и сегодня продолжают требовать естественнонаучного отображения природы взаимодействий в рамках континуальной (полевой) концепции.

Сейчас даже с терминами вещество и поле нет полной ясности: вещество – это материя, а поле – это «особый» вид материи. Так что же, у материи два лица? Тем более, что фундаментальных полей «открыто» уже более дюжины. Такие же странности с эфиром.

С позиций современной физики вроде бы эфира нет, и не может быть, но есть «физический вакуум», который обладает такими свойствами и энергетикой, которым эфир Максвелла мог бы только позавидовать, если бы он существовал (см I главу).

В то же время описание самого электромагнитного поля требует пояснений, так как с одной стороны, определяется как взаимосвязанные колебания электрического и магнитного полей, а с другой стороны, как совокупность квантов – фотонов. Но электрическое поле создается электрическим зарядом, магнитное поле создается при движении заряда. У фотонов нет заряда, значит, нет ни электрического, ни магнитного полей, – тогда, значит, и колебаться нечему! Коль скоро электромагнитные волны распространяются в пустоте – то что же тогда там колеблется?

В 30-е годы XX века было сделано важнейшее открытие, которое получило отражение в идее волн де Бройля, заключающейся в том, что элементарные частицы вещества, например, электроны, обладают не только корпускулярными, но и волновыми свойствами. Это явление получило название дуализма волны и частицы (**корпускулярно-волновой дуализм**) - представление, которое с трудом укладывалось в рамки обычного здравого смысла.

Тем не менее открытие явления корпускулярно-волнового дуализма, свойственного исключительно элементарным частицам, повлекло за собой попытки свести воедино механизм взаимодействия вещества и поля в приложении к более размерному масштабу структурной организации материи.

Возьмем на себя смелость утверждать, что материя делима вглубь по размерам до бесконечности, в связи с чем, структурные элементы поля и вещества, как объекты, относящиеся к разной масштабной иерархии, должны сильно отличаться по размерам. Поэтому для наглядности восприятия обсуждаемой концепции, условно можем считать уровень вещественной материи, включая атомно-молекулярные объекты микромира средой прерывной (**корпускулярной**), поля же средой сплошной, непрерывной, т.е**. континуумом.**

Следовательно, применительно масштабной иерархии – микромира, в котором, собственно и происходят пространственно-структурные изменения веществ, воспринимаемые нами, как химические превращения, можно принять определение **корпускулярно-континуальной среды**.

Во введении к настоящей работе нами было оговорено, что в отличие от явления корпускулярно-волнового дуализма, при котором, в определенных условиях, элементарные частицы одновременно обладают свойством и вещественной материи, и волны, химически взаимодействующим атомам и молекулам присущи свойства только вещества (масса покоя, метрические свойства и т.п.). Среде же, которая является посредником энергетического обмена при химическом взаимодействии присущи свойства поля. Наиболее удачным, с нашей точки зрения, этому полю соответствует термин: **энергоинформационное поле.**

Само название определяет сущность этой среды, которая характеризуется энергетической и информационной составляющей. Энергетическая составляющая (энергетический потенциал) данного поля $\langle \boldsymbol{E} \rangle$, определяется суммарной кинетической энергией поступательного, колебательного и вращательного движения взаимодействующих с ним атомов и молекул, пропорциональной интенсивности (плотности) электромагнитного излучения ($\boldsymbol{I}$), вызванного соответствующим движением взаимодействующих частиц.

Информационная же составляющая, так называемый молекулярный фактор «узнаваемости» ($\boldsymbol{\Omega}$), в случае каталитической активации, определяется структурным соответствием превращаемых фрагментов молекул и катализатора, которое проявляется в синергетических эффектах и наличии резонансных частот в колебательно-вращательных спектрах.

От уровня информационной составляющей энергоинформационного поля зависит степень синхронности энергетического обмена между превращаемыми молекулами, а, следовательно, скорость и избирательность их превращения. Близость спектральных характеристик, свидетельствующих о компонентной и структурной однородности взаимодействующих соединений позволяет, также, судить о близости их реакционной способности, способности физического совмещения, например, взаимного растворения жидкостей, образования твердых растворов и т.п.

По определению, энергоинформационное поле имеет электромагнитную природу.

На рисунке VIII.1 приведена графическая иллюстрация предполагаемой сущности энергоинформационного поля.

Являясь посредником при энергетическом обмене физически и химически взаимодействующих веществ и обладая определенной адресностью этого обмена, энергоинформационное поле условно может быть разграничено на область, в которой энергетический обмен протекает спонтанно, с минимальным уровнем информационной составляющей ($\boldsymbol{\Omega}$), но с максимальным использованием энергетического фактора $\langle \boldsymbol{E} \rangle$.

В качестве примеров такого взаимодействия можно привести процессы испарения, плавления, возгонки и т.п., а также, термической деструкции органических молекул (область **I**).

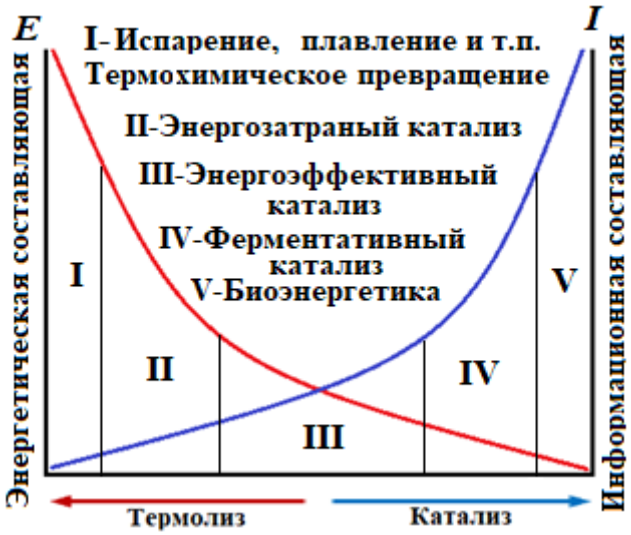


Рис. VIII.1. Графическая иллюстрация свойств энергоинформационного поля.

С точки зрения термодинамического подхода к перечисленным, а также близким по природе процессам, отнесенным к области (**I**), последние можно причислить к процессам, протекающим с возрастанием **энтропии**, как аддитивной функции состояния реакционной системы.

Согласно второму закону термодинамики, в зависимости от природы процессов, энтропия (**S**), имеющая размерность (ккал/град·моль или кДж/град·моль) следующим образом связана с теплотой (**Q**), поступающей в систему и температурой системы (**T**):

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad \text{(VIII.1)}$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \qquad \text{(VIII.2)}$$

Приведенное уравнение (VIII.1) справедливо для равновесных процессов, неравенство (VIII.2) характеризует неравновесные физико-химические процессы. Последнее неравенство, иногда, называют неравенством Клаузиуса.

Для химической реакции изменение энтропии в ходе превращения определяется разницей энтропии продуктов реакции и энтропии исходных реагентов, аналогично изменению энтальпии **(ΔH)**:

$$\Delta S_{\text{РЕАК.}} = \Delta S_{\text{ПРОД}} - \Delta S_{\text{РЕАГ.}} \qquad \text{(VIII.3)}$$

Рассматривая энтропию, с точки зрения статистического ее толкования, можно констатировать, что энтропия – мера **неупорядоченности** системы, которая возрастает с ростом температуры (рис.VIII.2):

Если в процессе при увеличении температуры происходят фазовые превращения, то в точках фазовых переходов первого рода (плавление, испарение и т.п.) имеет место скачкообразное **повышение** энтропии. Соответственно, в процессах конденсации и кристаллизации протекающих в **не изолируемых системах**, в точках фазовых переходов происходит резкое **уменьшение** энтропии.

Следует, настоятельно, подчеркнуть, что процессы, сопровождаемые падением энтропии становятся возможными только при условии **снижения** свободной энергии Гиббса:

$$\mathbf{(d)G = (d)H - T(d)S} \qquad \text{(VIII.4)},$$

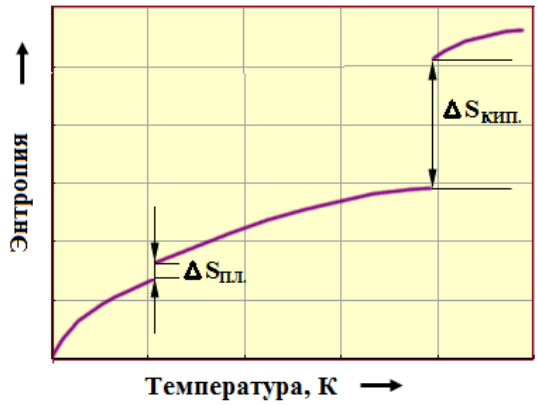


Рис. VIII.2. Температурная зависимость энтропии условного физико-химического процесса, сопровождаемого фазовыми переходами первого рода.

компенсированного падением внутренней энергии системы **(d)H**, которое и является движущей силой процессов.

Учитывая данное обстоятельство, можно предположить, что с ростом упорядоченности (направленности) физико-химических процессов, последние должны характеризоваться относительным уменьшением энтропийного фактора.

Следовательно, с возрастанием уровня информационной составляющей (направленности) при энергетическом обмене также возрастает избирательная направленность превращений, протекающих, например, с участием катализаторов.

Так, к области (**II**) можно, например, отнести каталитические высокотемпературные процессы пиролиза и крекинга углеводородов, – процессы так называемого **энергозатратного** катализа, в которых превращения протекают уже с определенной избирательностью, в частности, по низкомолекулярным олефинам, ароматическим соединениям и т.д. В этой области протекания химических превращений уже возможно достичь снижение энергетических затрат, за счет возрастания роли информационной составляющей энергоинформационного поля.

III – область, так называемого **энергоэффективного** гетерогенного и гомогенного катализа является наиболее распространенной и охватывает большинство реакций парциального окисления, восстановления, олигомеризации, полимеризации, изомеризации углеводородов, и др., протекающих с высокой избирательностью при относительно низком потреблении привносимой извне энергии.

Поэтому, при разработке энергоэффективных химико-технологических процессов с использованием гетерогенных и гомогенных катализаторов, необходимо, чтобы при обмене энергией между внешними источниками, катализаторами и превращаемыми молекулами максимально использовалась информационная составляющая энергоинформационного поля.

IV – область – это область ферментативных процессов, протекающих как вне биологических организмов, в присутствии иммобилизованных ферментов, так и в составе функционирующих организмов. Эта область охватывает многочисленные реакции, протекающие с высокой селективностью, при сравнительно меньшем потреблении привносимой извне энергии и высоким уровнем использования информационного фактора, известного, как структурная комплементарность активных центров ферментов и превращаемых субстратов.

Ферментативные реакции протекают как по механизму кислотно-основного катализа, когда в активном центре фермента находятся группы специфичных аминокислотных остатков, которые являются хорошими донорами или акцепторами протонов. Такие группы

представляют собой чрезвычайно производительные катализаторы многих органических реакций.

Весьма распространенным является также ковалентный ферментативный катализ – когда ферменты реагируют со своими субстратами, образуя при помощи ковалентных связей очень нестабильные фермент-субстратные комплексы, из которых в ходе внутримолекулярных перестроек образуются продукты реакции.

И, наконец, **V–** область энергоинформационного поля, граничащая с областью ферментативных процессов может быть отнесена к таким распространенным малоэнергозатратным физическим процессам, как кристаллизация, конденсация, а также к относительно малоизученной **биоэнергетической** сфере взаимодействия живых организмов, протекающего с минимальными затратами привносимой извне энергии, но с максимально эффективным проявлением информационного фактора.

Эффективность проявления информационного фактора энергоинформационного поля (**Ω**), как **континуальной** среды-посредника, при энергетическом обмене между химически, либо физически взаимодействующими молекулами, по нашему мнению должна определяться отношением совокупной энергии поля, затрачиваемой на активацию межатомных связей в молекулах на резонансных частотах колебаний к энергии диссипирующей в теплоту.

Если активация фрагментов молекул происходит за счет резонансного поглощения энергии **колебательного** движения, тогда:

$$\boldsymbol{\Omega = \frac{2\pi \cdot \nu \cdot \sum_{i=1}^{i=n} W_r}{W_d}} \qquad \text{(VIII.5)}$$

В случае активации молекул за счет резонансного поглощения энергии **вращательного** движения, например, при активирующем воздействии электромагнитного излучения СВЧ:

$$\boldsymbol{\Omega = \frac{\omega \cdot \sum_{i=1}^{i=n} W_r}{W_d}} \qquad \text{(VIII.6)}$$

Здесь: $\boldsymbol{\sum_{i=1}^{i=n} W_r}$ – совокупная энергия, затрачиваемая на разрыв (**n**) межатомных связей в превращаемых молекулах, на резонансных частотах колебательного, либо вращательного движения, а также энергия, необходимая для совершения определенной природы физических процессов (например растворения, кристаллизации и т.п.); $\boldsymbol{W_d}$ **–** энергия поля, диссипирующая в теплоту; $\boldsymbol{\nu}$ – резонирующая частота колебательного движения активируемых межатомных связей в молекулах; $\boldsymbol{\omega}$ – резонирующая частота соответствующего вращательного движения.

Предполагается, что уравнения (VIII.5 и VIII.6) будут справедливы и при интерпретации низкоэнергетических биохимических процессов, протекающих с участием объектов со сложной структурной иерархией, на клеточном уровне.

Известно, что любая живая клетка обеспечивает свои энергетические потребности за счет внешних ресурсов. Как сами ресурсы, так и потребности в них отличаются большим разнообразием. Ресурсами могут служить свет (для зеленых растений и некоторых бактерий) и многочисленные питательные вещества, расщепляющиеся в клетке до менее энергетически ценных конечных продуктов. Что касается потребностей, то они складываются из различных энергоемких процессов, необходимых для совершения отдельных видов полезной работы клетки и организма в целом. Даже у простейших живых существ, каковыми являются бактерии, таких процессов насчитывается несколько десятков.

Поэтому неудивительно, что живая клетка располагает особой “энергоинформационной зоной”, играющей роль посредника между процессами запасания энергии и ее траты.

Долгое время считалось, что единственным способом реализации этих процессов является вовлечение так называемых высокоэнергетических химических соединений, среди которых прежде всего упоминался аденозинтрифосфат (АТФ). Однако последние работы биоэнергетиков опровергли эту догму. Оказалось, что клетка располагает не одним, а тремя источниками энергии. Наряду с АТФ такую роль выполняют протонный и натриевый потенциалы **($\Delta\mu H^+$ и $\Delta\mu Na^+$)** на биологических мембранах [206, 207].

Живая клетка избегает прямого использования энергии внешних вещественных ресурсов для совершения полезной работы. Она сначала превращает их в одну из трех конвертируемых форм энергии, а именно: в АТФ, или **$\Delta\mu H^+$ и $\Delta\mu Na^+$**, которые затем расходуются для осуществления различных энергоемких процессов. Иными словами, живая клетка, для своего функционирования предпочитает обращение не к первичным «полевым», и «вещественным» источникам энергии, а к преобразованным источникам, обладающим строго определенными структурой и энергетическими параметрами.

Простейшим примером запасания клеткой энергии в конвертируемой форме может быть гликолиз, или расщепление углеводов до молочной кислоты:

углевод + АДФ + H_3PO_4 → молочная кислота + АТФ, (VIII.1.)

где АДФ – аденозиндифосфорная кислота.

Также, при фотосинтезе в хлоропластах зеленых растений происходят синтез углеводов и выделение O_2 за счет преобразования первичной энергии света [208]:

$$h\nu + H_2O + CO_2 \rightarrow \Delta\mu H^+ + \text{углевод} + O_2 . \qquad \text{(VIII.2.)}$$

Затем $\Delta\mu H^+$ утилизируется для синтеза АТФ по уравнению:

$$\Delta\mu H^+ + \text{АДФ} + H_3PO_4 \rightarrow \text{АТФ} \qquad \text{(VIII.3.)}$$

Все исследования в области биоэнергетики основываются на единственно научной точке зрения, согласно которой к явлениям жизни полностью применимы законы физики и химии, а к превращениям энергии в организме – основные начала равновесной термодинамики. Однако сложность и специфичность биологических структур и реализующихся в них процессов обусловливают ряд глубоких различий между биоэнергетикой и энергетикой неорганического мира, в частности технической энергетикой. Первая фундаментальная особенность биоэнергетики заключается в том, что организмы представляют собой объекты, функционирующие лишь в условиях постоянного обмена веществом и энергией с окружающей средой. Термодинамика таких систем существенно отличается от классической.

Основополагающее для классической термодинамики понятие о равновесных состояниях заменяется представлением о стационарных состояниях, а второе начало термодинамики (принцип возрастания энтропии) получает иную формулировку в виде теоремы Пригожина, согласно которой, стационарному состоянию линейной неравновесной системы (в условиях, препятствующих достижению равновесного состояния) соответствует минимальное производство энтропии [209].

Вторая важнейшая особенность биоэнергетических процессов связана с тем, что процессы в клетках протекают в условиях отсутствия перепадов температуры, давления и объёма; в силу этого переход теплоты в работу в организме невозможен и тепловыделение представляет невозвратимую потерю энергии. Поэтому в ходе эволюции организмы выработали ряд специфических механизмов прямого преобразования одной формы свободной

энергии в другую, минуя её переход в тепло. В организме лишь небольшая часть освобождающейся энергии диссипирует, превращается в тепло и теряется. Большая же её часть преобразуется в форму свободной биохимической энергии особых соединений, в которых она чрезвычайно мобильна, т. е. может и при постоянной температуре превращаться в иные формы, в частности совершать работу или использоваться для биосинтеза с весьма высоким КПД, достигающим, например, при работе мышцы, ~30% [210].

Одним из основных результатов развития биоэнергетики. в последние десятилетия является установление единообразия энергетических процессов во всём живом мире – от микроорганизмов до человека. Едиными для всего растительного и животного мира оказались и те вещества, в которых энергия аккумулируется в подвижной, биологически усвояемой форме, и процессы, с помощью которых такое аккумулирование осуществляется. Такое же единообразие установлено и в процессах использования аккумулированной в этих веществах энергии. Например, структура сократительных белков и механизм механо-химического эффекта (т. е. превращения химической энергии в работу) в основном одни и те же при движении жгутиков у простейших, опускании листиков мимозы или при сложнейших движениях птиц, млекопитающих и человека[211-213].

Подобное единообразие характерно не только для явлений, изучаемых биоэнергетикой, но и для других присущих всему живому функций: хранения и передачи наследственной информации, основных путей биосинтеза, механизма ферментативных реакций, и т.п.

Крайне максимальным уровнем использования информационной составляющей энергоинформационного поля характеризуются так называемые **бесконтактные взаимодействия.**

Попытки осуществления экспериментального, практического переноса информационных свойств химических элементов на биологические и технические детекторы в последнее время предпринимались неоднократно.

Авторами этих исследований преследовалась цель обосновать следующую гипотезу – по аналогии с введением в чувствительную биологическую или техническую систему действующего вещества возможно внесение в эту систему **информации** о действующем веществе, без непосредственного ввода самого вещества как материального объекта, при сохранении в обоих случаях идентичного отклика объекта воздействия.

Причиной, вызывающей отклик биологического либо технического детектора, является именно информация, в каком бы виде она ни поступала в чувствительную к ней среду, в виде материального конгломерата или в виде волнового информационного кода.

Явление бесконтактного переноса информационных свойств подтверждается довольно большим числом примеров, и вызывает в научных кругах значительный и разносторонний интерес.

Эффект дистанционного нелокального взаимодействия в биологических, химических и технических системах приводится в [214] и [215], широко также распространена методика применения растений в качестве детектора сверхслабых излучений [216], разработаны приборы, позволяющие детектировать сверхслабое излучение [217], проведены эксперименты, позволяющие зафиксировать исследуемый эффект в металлургических процессах [218, 219].

Действие химических веществ, в частности лекарственных препаратов на живые организмы, как оказалось, происходит не только при непосредственном контакте. Энергоинформационные свойства химических веществ способны распространяться в пространстве (энергоинформационном поле) также посредством волнового процесса.

Таким образом, часть энергии материальных объектов представлена в виде поля, и может, при определенных условиях излучаться в пространство. Если это излучение поглощается другим, близким по строению, материальным объектом, то он приобретает свойства излучаемого объекта.

Известны также методы кристаллизации, включающие бесконтактное воздействие на растворы различными полями (магнитными, электрическими, электромагнитными, акустическими и т.п.). В частности, в работе [220] описан способ кристаллизации растворов и расплавов, включающий воздействие на участок образования кристаллов электромагнитным излучением в диапазоне частот, соответствующем спектру поглощения кластеров жидкой фазы [221]. Разработанный способ позволяет улучшить качество конечных продуктов за счет однородности по величине и составу получаемых кристаллов.

Таким образом, часть внутренней энергии материальных объектов может трансформироваться в энергию поля, и может, при определенных условиях излучаться в пространство. Если это излучение поглощается другим, близким по строению, материальным объектом, то последний подстраивает свои свойства под свойства излучаемого объекта.

Следовательно, каждому виду пространственного перемещения химически взаимодействующих атомов и молекул, соответствуют **генерируемые ими волновые возмущения энергоинформационного поля** с характеристическими значениями энергетических и информационных параметров, определяемых как природой участников взаимодействий, так и параметрами источников внешнего энергетического воздействия.

Общая характеристика энергоинформационного поля может быть представлена в виде обобщенного потенциала (**Θ**), являющегося произведением интенсивности (плотности) электромагнитного излучения (***I***), вызванного колебательно-вращательным движением взаимодействующих частиц, пропорциональной их кинетической энергии, и эффективности использования информационной составляющей поля (**Ω**), определяемой условиями (VIII.5 и VIII.6):

$$\mathbf{\Theta} = \boldsymbol{I} \cdot \mathbf{\Omega} \qquad \text{(VIII.10)}$$

Здесь $\boldsymbol{I} = \frac{\sum \boldsymbol{W}}{\boldsymbol{V}} \cdot \mathbf{c}$, где $\boldsymbol{\Sigma W}$ – суммарная энергия электромагнитного излучения заключенная в реакционном объеме (***V***), **c** – скорость распространения излучения (см. также уравнения III.1 – III.3., III глава).

При этом **энергетическая** составляющая данного поля, преимущественно, должна определяться совокупной кинетической энергией колебательно-вращательного движения атомов и молекул, а **информационная** составляющая – уровнем совпадений амплитудно-частотных характеристик источников энергетического воздействия и взаимодействующих субстратов, так называемый эффект **молекулярного узнавания**, основанный на явлении резонансного поглощения энергии.

Теоретические основы процессов молекулярного узнавания описывает супрамолекулярная химия, иначе – химия молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей. Ее основателем является Жан-Мари Лен [222], в 1987 году совместно с Ч. Дж. Педерсеном и Д. Дж. Крамом получивший Нобелевскую премию по химии.

Приступая к формулировке корпускулярно-континуальной концепции химического взаимодействия, еще раз отметим, что любые процессы в подвергаемом химическому превращению веществе находят адекватное отражение в поле излучений, модулируя его частотами, характерными для собственных колебаний его структурных элементов. При этом,

плотность энергии излучения для каждой несущей частоты определяется соотношениями (III.1-III.3), приведенными в III главе.

Представляя выражение полного дифференциала этой энергии в форме, принятой в термодинамике, несложно найти выражение потенциала данной "моды" волны ($\psi=A_i \cdot \nu_i$) как аналога понятия "обобщенного потенциала" ($\Sigma\psi = \Sigma A_i \cdot \nu_i$), зависящего от природы вещества, температуры, давления, и т.д.

Как было показано в IV главе работы, этот потенциал представляет собой произведение амплитуды волны A_i (м) и частоты ν_i ($с^{-1}$).

Таким образом, условием равновесия вещества с полем излучений на частоте ν_i является равенство потенциала данной моды волны поля излучений ψ_ν и тех структурных элементов вещества $\psi_{\nu в}$, которые колеблются в резонансе с ним.

Это условие относится к так называемому "детальному" равновесию на частоте ν_i. Что же касается тела в целом, то условием равновесия его с полем излучения будет равенство интегральных потенциалов поля излучений:

$$\psi_э = \int A_\nu d\nu \qquad \text{(VIII.11)}$$

(где интегрирование осуществляется в пределах от 0 до ∞) и вещества:

$$\psi_в = \int A_{\nu в} d\nu \qquad \text{(VIII.12)}$$

(где интегрирование ведется в пределах его спектра).

Такие потенциалы было бы целесообразно назвать **спектральными**. Их равенство отражает сохранение баланса энергий поля излучений и вещества в целом как условие стационарности их состояния. Такое "динамическое" равновесие принципиально отличается от термодинамического, которое характеризуется прекращением каких бы то ни было макропроцессов. В данном случае, напротив, динамическое равновесие предполагает энергообмен между ними [223].

Действительно, поскольку диапазон колебаний поля излучений гораздо шире, чем у любого вещества, условие равенства потенциалов предполагает превышение потенциала вещества $\psi_{\nu в}$ над потенциалом соответствующей моды поля излучений ψ_ν. Это с необходимостью влечет за собой излучение вещества на этих частотах и поглощение им излучения на других. Подобный перманентный энергообмен и приводит к излучению, которое свойственно взаимодействующим объектам как живой, так и неживой природы. Такой энергообмен сопровождается модуляцией поля излучений с индивидуальным для каждого вещества спектром частот.

Последнее ведет к формированию в поле излучений того амплитудно-частотного "портрета" вещества, который отражает его особенности как излучателя.

Столь же естественен и обратный процесс переноса этой "спектральной копии" на вещество, у которого амплитуды, соответствующие частотам собственного спектра были ослаблены ($A_{\nu в} < A_\nu$). Данный процесс, собственно, и означает **активацию** вещества, в химических превращениях, которая имеет место за счет энергетического воздействия, использования катализаторов, селективных растворителей и т.п.

Становится очевидным, что те вещества, которые не имеют в своем спектре совпадающих по параметрам частот (прозрачны для них), не могут быть носителями "спектральной копии" взаимодействующих соединений. Те же вещества, которые поглощают излучение, со спектральными параметрами взаимодействующих препаратов, становятся т.н. "промежуточными носителями" их структурной информации, способными хранить и переносить ее на себе, т.е. быть их "спектральной копией".

Такими промежуточными носителями информации могут быть селективные растворители, формирующие энергоинформационное поле и влияющие на интенсивность протекания реакций в жидкой фазе, а также поверхность гетерогенных катализаторов, которая в момент поглощения излучения компонентов реакционной среды сама становится спектральной копией излучающего вещества.

Наличие в формируемом реакционной средой энергоинформационном поле обменных волновых процессов между реагентами и катализатором, с максимально совпадающими частотными параметрами, дает естественное объяснение высокой избирательности происходящих превращений. При этом избирательность реакционной системы в направлении целевого химического превращения имеет место тогда, когда взаимодействие осуществляется только с теми структурными элементами молекул вещества, которые колеблются в резонанс с данной модой колебаний энерго-информационного поля.

Если образующиеся продукты реакции характеризуются амплитудно-частотными характеристиками, сильно отличающимися от таковых для сформировавшегося в ходе реакции энергоинформационного поля, т.е. становятся «прозрачными» по отношению к воздействию этого поля, то дальнейшее их превращение в реакционной зоне ограничено.

В данном случае продукты реакции покидают реакционную зону в стабильном состоянии. Если же при колебательно-вращательном движении структурных фрагментов образующихся продуктов реакции, резонансные частоты сохраняются, то вероятность их дальнейшего превращения возрастает.

Рис. VIII.3. Модель корпускулярно-континуальной системы: гетерогенный катализатор – реакционная среда в которой под воздействием внешнего источника энергии формируется энергоинформационное поле в качестве посредника энергетичес кого обменного процесса между катализатором, реагентом и продуктом реакции.

На рис. VIII.3. представлена модель системы реакционная среда – гетерогенный катализатор, находящейся под воздействием внешних источников энергии, в качестве которых могут быть использованы как вещественные теплоносители и электрический обогрев, так и нетрадиционные источники в виде физических полей.

Согласно предложенной модели, во всех случаях энергетического воздействия на реакционную систему, как было отмечено в III главе, а также проиллюстрировано рис. III.7 и III.8, энергетический обмен между внешними источниками, катализатором, реагентами и продуктами реакции осуществляется не путем «соударений», а волновым путем при посредстве энергоинформационного поля. Особенно такой вид энергетического обмена очевиден в случае внешнего воздействия на реакционную систему инфракрасного, ультрафиолетового и микроволнового излучения.

В современной научной литературе нередко встречается противопоставление понятий «энергообмен» и «информационный обмен». Культивируется представление о том, что информация в природе существует независимо от энергии, и в отличие от нее, может существовать и извлекаться как угодно долго. В результате в сознании людей происходит постепенное смещение представлений об информации как о функции процесса, т.е. чего-то, передаваемого в ходе сообщения (подобно теплообмену, массообмену и т.п.) к представлению о ней как о функции состояния, т.е. чем-то, содержащемся в телах и не исчезающем (подобно массе и энергии) в отсутствие передачи информации [224]. Эта точка зрения находит отражение и в понятии «информационной копии» (ИК) того или иного объекта, которое явным образом подчеркивает связь информации с содержимым этого объекта.

Иная точка зрения связана с признанием другой разновидности информации – информации по Бриллюэну, называемой также «структурной» или «связанной"». Под ней понимают разность энтропий системы в её текущем и равновесном состоянии, т.е. «дефицит энтропии» по сравнению с ее будущей максимальной величиной в состоянии установившегося равновесия [225, 226].

Несмотря на разный смысл, во всех этих определениях имеется в виду процесс упорядочивания системы путем передачи ей информации, а не наличия ее содержания в системе.

Этот процесс немыслим без воздействия одного тела на другое. Мерой этого воздействия в физике является сила, а изменение состояния тела под действием этой силы именуется, как известно, **работой**. Более того, поскольку удалить какую-либо систему от состояния хаоса можно только путем совершения над ней работы против равновесия, эта работа должна быть **«полезной»** (упорядоченной). Таким образом, **«энерго-информационный обмен»** - это энергообмен, сопровождающийся упорядочением системы путем передачи ей структурной, а не какой-либо другой информации.

В условиях установившегося термодинамического равновесия, как было отмечено в предыдущей главе, амплитудно-частотные характеристики энергоинформационного поля синхронизуются в **инфракрасной области частот** и являются носителями информации о колебательно-вращательных движениях, производимых активными центрами поверхности катализатора, исходными реагентами, конечными и промежуточными продуктами реакции.

Иными словами, энергоинформационное поле является энергетическим (волновым) портретом реакционной системы, визуализация которого возможна, как было отмечено в предыдущей главе, применением оптической, в частности, ИК-спектроскопии.

В случае гомогенно-каталитических реакций, в интегральные амплитудно-частотные характеристики энергетического портрета реакционной системы, помимо катализатора (инициатора), промежуточных и конечных продуктов определенный вклад привносится растворителем.

Энергетический портрет реакционной системы (амплитудно-частотные характеристики энергоинформационного поля) зависит от условий, реализуемых при химических превращениях.

Наиболее значимым фактором, влияющим на этот портрет, при осуществлении превращений в изобарических условиях, является температура, с повышением которой, как было показано в предыдущей главе, происходит высокочастотный сдвиг параметров волновых процессов, генерируемых реакционной средой (рис. VII.3, уравнения VII.8 и VII.9).

Так как при этом энергия квантов генерируемого и поглощаемого реагентами излучения также возрастает, то возрастает и количество активированных молекул в реакционной

системе. При этом продолжает действовать основной принцип активации реагирующих молекул – наличие резонансных частот колебания активируемых фрагментов молекул и источников активирующего воздействия.

Таким образом реакционная среда при химическом превращении вещества представляется нам в виде **вещественно-полевого континуума**, параметры которого: химический состав и энергоинформационный потенциал изменяются во времени, в соответствии с кинетическими и динамическими закономерностями течения реакций.

Возможно, что целенаправленные исследования химических превращений с позиции изложенной **корпускулярно-континуальной концепции** потребуют своеобразной перестройки существующих представлений о природе активации взаимодействий, в которых преобладает сугубо вещественная составляющая.

Тем не менее, как показывает анализ все возрастающего числа публикаций, наблюдается рост тенденции вовлечения в физико-химические процессы нетрадиционных средств интенсификации – физических полей различной природы, которые не только способствуют снижению энергопотребления, улучшению технологических показателей, но и повышению экологической безопасности этих процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В истории физической химии можно выделить, прежде всего, четыре, возникшие последовательно, в разное время, концептуальные системы – физические картины мира: механическую, электромагнитную, релятивистскую и квантовую. Появление очередной физической картины мира открывало новое видение физической реальности, показывало, что физический мир более сложный, чем представлялся до тех пор, обогащало физическое познание мира новыми установками и идеями.

Весьма комичной, но в то же время поучительной, с познавательной точки зрения была бы фантазийная ситуация, если бы с помощью «машины времени» наш современник – физико-химик оказался бы в лабораториях Даниеля Габриеля Фаренгейта, Андерса Цельсия и Рене Антуана Реомюра, и застал бы их за весьма трудоемкими и продолжительными во времени экспериментами, направленными на изучение термометрических свойств веществ и созданием «универсальных» термометрических шкал.

Имея при себе современный портативный бесконтактный пирометр дистанционного действия, работающий в двух диапазонах: инфракрасного излучения и спектра видимого света, градуировка которого выполнена в виде частотной шкалы, наш физико-химик за считанные минуты проделал бы работу, на которую у упомянутых ученых мужей ушли бы годы, а то и десятилетия.

А предоставленные изумленным ученым данные о частотных характеристиках исследуемых тел в инфракрасной области электромагнитного спектра, вместо традиционных представлений о их температуре, наверняка привели бы основоположников термометрических шкал в недоумение. Другими словами, появившаяся неожиданная возможность экспрессной спектральной визуализации возвратно-поступательного и вращательного теплового движения молекул веществ, застала знаменитых ученых врасплох, дабы они были не готовы к тому, что с этой информацией делать дальше?

Действительно, если в те времена была бы достигнута возможность характеризовать степень «нагретости» тел в виде совокупного **амплитудно-частотного потенциала** (см. формулу IV.13, четвертая глава), да еще и развернутого по частотам в инфракрасной области спектра, то это бы иначе отразилось на сущности открытых в последующий период законах термодинамики, термохимии, кинетики и динамики химических превращений.

Примерно аналогичная ситуация возникла бы при одновременной встрече в пространстве и времени сторонников механистической философии Декарта и сотрудников Большого адронного коллайдера, только что завершившими эксперимент по разгонке протонов в протонном супер синхротроне до энергии порядка 450 гигаэлектронвольт.

Могли бы эти «встречи» повлиять на умонастроение ученых, имена которых вписаны золотыми буквами в историю науки? Безусловно, – да. Но могли ли они существенно изменить их представления о законах Мироздания, сформировавшиеся на тот исторический период? Наверное – нет!

Поэтому история науки и представляет собой неразрывную связь исторического развития во времени научных учений, осмысливания фактов и явлений фиксируемых наукой, сообразно развитию интеллектуального потенциала общества в целом, приведших к сформировавшемуся современному научному мировоззрению.

Следовательно, прежние физические картины мира конечно же полностью не отбраковывались, хотя что-то в них устаревало, теряло свою значимость, т. к. противоречило новым физическим знаниям, но что-то важное сохранялось, не утратив своей ценности и в настоящее время.

Это в полной мере относится и к развитию представлений, сложившихся в такой обширной области наблюдаемого проявления мира материи, как химическое превращение.

Как уже нами упоминалось, исторически сложилось так, что развитие химической науки и теоретических воззрений на химическое взаимодействие было разделено во времени н на два периода.

Первый – предшествовал открытию строения атома, второй начался после установления строения атома Резерфордом и Бором.

Основным вопросом на первом этапе развития представлений о химическом превращении был вопрос о физической сущности химической связи и отличие ее от известных уже в середине XVII в. электрической и гравитационной. Этот вопрос формулировался еще следующим образом: существует ли особая, не известная еще науке химическая сила связывающая атомы в молекулы как в неорганическом, так и органическом мире, а также в мире одушевленной материи?

Об особых силах говорили практически все известные к тому времени основные химические закономерности. Открытый закон кратных отношений, насыщаемость химической связи, периодический закон Менделеева, требовали ответа на вопрос, почему химические свойства, прежде всего способность образовывать соединения, зависят от атомного веса элементов?

Однако, признание вновь открытых химических законов, раскрывающих природу ионной, ковалентной, координационной и металлической связи атомов в свою очередь требовало отрицания существования особых химических сил, лежащих в основе взаимодействия элементов в известных на то время химических превращениях.

После разработки теории строения атома, выдвижения планетарной модели, выяснения правил заполнения электронных оболочек и физического обоснования периодического закона, представление о закономерностях химического строения веществ и реакционной способности шагнуло на новый этап своего развития.

Оказалось, что многие вопросы, касающиеся природы химической связи и химического взаимодействия стали неразрешенными в рамках «классических представлений».

Принято считать, что упомянутые проблемы, вставшие перед «классической» химией, были успешно преодолены с появлением нового направления – квантовой химии.

Развиваемый квантово-химический подход к природе химической связи и реакционной способности, основанный на электростатических и электродинамических явлениях, позволил получить результаты, практически не отличающиеся от экспериментальных.

Поэтому совпадение расчетного значения энергии химической связи с экспериментальным свидетельствовало о том, что никакой **особой третьей силы,** определяющей связь атомов в молекулах и регулирующей превращение веществ действительно не существует.

Особенной насыщенностью новыми идеями сопровождалось развитие науки о каталитическом превращении веществ.

Открытие явления катализа можно отнести к одному из величайших достижений химической науки, послужившей развитию всей современной химической технологии. Без каталитической химии сегодня трудно представить химическую промышленность, в которой более 90 % всех процессов осуществляются с участием катализаторов.

Большая часть первых гипотез касающихся природы катализа ограничивало каталитическое влияние веществ рамками только физического воздействия на ход реакций. Затем стали преобладать гипотезы о катализе, как чисто химическом явлении. Эти гипотезы подчеркивали, что любое химическое изменение реагентов в присутствии катализаторов протекает по законам стехиометрии.

Однако единого представления о катализе не существовало вплоть до 30-х гг. XIX в., несмотря на то, что конечной целью всех этих объяснений был поиск причин неучастия масс катализатора в стехиометрических уравнениях.

В середине 19-го века была четко сформулирована теория нестойких промежуточных соединений (Л. Плэйфейр, 1848 г.), развитая и дополненная в конце 19-го начале 20-го века П. Сабатье и др. в виде химической теории катализа.

Важную роль в понимании механизма катализа сыграло развитие кинетических методов исследования каталитических реакций.

В 70-х годах 19-го века появилась серия работ К. Гульдберга, П. Вааге, Л. Вильгельми, Я. Вант-Гоффа (1862-1870), связанных с открытием и применением закона действия масс для изучения кинетики химических, в том числе и каталитических, реакций.

После этого стало ясно, что зависимость скорости реакции от концентрации катализатора выглядит часто так же, как зависимости скорости от концентраций реагентов, т.е. катализатор не отличается существенно от других участников реакции. Так обстояло дело в гомогенном катализе.

В гетерогенном катализе «неизменность» катализатора в ходе процесса и отсутствие методов фиксации промежуточных соединений стимулировали развитие «нехимических» теорий.

Краткое рассмотрение этих теорий, приведенное в VI главе демонстрирует некоторую разобщенность сложившихся представлений о природе гомогенно-каталитических и гетерогенно-каталитических процессах.

Лишь в середине XX в. с развитием экспериментальных методов исследования и появлением принципиально новых приборов в этих каталитических процессах, которые уже, казалось, не могут быть объединены, начали обнаруживать больше сходства, чем различий.

Сейчас, в начале XXI в., благодаря появлению новых мощных методов исследования наши знания о катализе вышли на качественно новый уровень глубокого понимания физической сущности каталитического ускорения химических реакций.

Тем не менее и до сих пор, при интерпретации кинетических закономерностей протекающих в жидкой и твердой фазах сложных, многомаршрутных реакций, в частности, температурной зависимости их скорости, не правомерно продолжает использоваться физический смысл параметров, основанный на предложенной еще в позапрошлом веке теории столкновений молекул в идеальном газе.

Заметим, что в нашей интерпретации физического смысла параметров, обозначенных в уравнении температурной зависимости константы скорости реакций (уравнении Аррениуса), величина **R** трактуется не как универсальная газовая постоянная, представляющая собой работу, совершаемую молем **идеального** газа в изобарическом процессе на поднятие поршня в цилиндре при повышении температуры газа на 1К (см. приложение 2), а как работа совершаемая молем превращаемого вещества определенной природы по преодолению **энергетического барьера конкретной реакции** при повышении температуры реакционной зоны на 1 градус Кельвина

Следует, также, констатировать, что, несмотря на почти 200-летнюю историю катализа, как самостоятельного раздела химической науки, до сих пор не существует обобщенной теории каталитического действия, которая могла бы предсказывать потенциальные каталитические свойства веществ и теоретически рассчитывать скорости каталитических реакций. Более того, по образному выражению одного из видных ученых-каталитиков, «ни в одном из разделов современной науки человечество не затратило столь грандиозных усилий со столь ничтожными результатами, как в теории катализа».

Можно заметить, что историческая дискуссия ученых вокруг аспектов катализа касалась, в основном, проявления качественно специфических химических взаимодействий в присутствии катализаторов, и предпочтение отдавалось «биографическому» наличию у веществ каталитических свойств и реакционной способности.

В то же время количественные, энергетические аспекты каталитического, в частности, гетерогенно-каталитического взаимодействия, не связанные с «биографической» химической природой, как самих катализаторов, так и превращаемых соединений, несправедливо рассматривались как второстепенные.

Длительное время среди выдвигаемых теорий каталитического действия весьма популярной была энергетическая (радиационная) теория **гетерогенного катализа**, связывающая процесс возбуждения молекул, их активации, с процессами направленного энергообмена между ними и внешними источниками энергии. При этом полагали, что направленное, избирательное поглощение подводимой энергии превращающимися молекулами происходит за счет **резонансного** фактора, а катализатор является своеобразным коммутатором параметров этой энергии.

В качестве продолжения развития идей о энергетических аспектах каталитического действия, в предлагаемой нами работе сконцентрировано внимание на природе химического взаимодействия, протекающего не путем «столкновения» активированных участников реакции, а путем энергетического обмена взаимодействующих молекул и катализатора посредством своеобразных энергетических полей, обладающих одновременно свойствами информационной матрицы, т.е. **энергоинформационного поля**.

В частности, подчеркивается, что наличие катализатора не снижает, как принято считать, активационный барьер химических реакций, за счет замены одного максимума в энергетической координате реакции на два или несколько, а за счет избыточной энергии, генерируемой в результате возникающих резонансных эффектов между взаимодействующими молекулами и активными центрами катализатора.

При этом, резонансные эффекты могут возникать не только при реализации линейных механизмов, когда изначально наблюдается совпадение частот между внешними источниками энергии и взаимодействующими реагентами, но и при реализации нелинейных механизмов (полиморфный резонанс), когда частоты волнового энергетического воздействия внешних источников не совпадают с частотами собственного колебания активируемых фрагментов молекул.

Таким образом, высказанные в данной работе положения **корпускулярно-континуальной концепции** химического взаимодействия сводятся, в основном, к тому, что **корпускулярные** свойства взаимодействующих веществ (молекулярная масса, энергия связи превращаемых фрагментов молекул, и т.д.) проявляются в зоне реакции в виде генерируемых ими волновых процессов с соответствующими амплитудно-частотными характеристиками. Энергетический обмен в реакционной системе между катализатором и взаимодействующими молекулами происходит не путем «соударений», а волновым путем, (**континуально**), с участием в качестве посредника поля, являющегося своеобразной информационной матрицей, определяющей адресность передачи энергии внешних источников к катализатору и активируемым молекулам.

Эти положения подкрепляются как результатами проведенных нами исследований интенсифицирующего влияния физических полей на протекания ряда гетерогенно-каталитических реакций, так и работ авторов многих исследовательских коллективов, ссылки на которые приведены в библиографии.

Считается, что физика и лирика не могут быть оторванными друг от друга. Об одном лирическом отступлении от известных законов мироздания, обозначенном в официальной физической науки как эффект Казимира, мы уже упоминали в I главе.

Следуя этому «лирическому» отступлению, можно предположить, что в недалеком будущем в энергетике произойдет настоящая революция, если мы сегодня овладеем искусством избирательно управлять энергией поля и взаимодействия веществ в существующих и вновь создаваемых физико-химических процессах. Используя различные виды воздействия физических полей на эти процессы можно взамен существующим металлоемким агрегатам создавать малогабаритные мощные установки по переработке природного сырья, для работы которых использование топлива будет сведено к минимуму.

Это, безусловно, – перспектива на будущее. А сейчас вполне реально, сосредоточить исследования в области энергоэффективных технологий, в частности, энергоинформационного катализа, применительно наиболее энергоемким химико-технологическим процессам и процессам экологии, которые продолжают функционировать в настоящее время.

В заключении еще раз отметим, что представленная вниманию читателей работа не является попыткой дискредитировать существующие концепции химического взаимодействия, напротив, она ставит перед собой цель более разностороннего рассмотрения проблемы, которое, как мы надеемся может оказать влияние на дальнейшее развитие идей о химических превращениях и катализе, и найти практическое воплощение этих идей.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.
РАСЧЕТЫ СИЛОВОЙ ПОСТОЯННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ (К)

Химическую связь в двухатомной молекуле или каких-либо атомов в структурных фрагментах молекул (функциональных группах) можно упрощенно представить в виде упругой пружины (см. глава IV, рис.IV.1 и IV.2) . Тогда ее растяжение и сжатие будет моделировать колебание атомов в молекуле. Для гармонического осциллятора возвращающая сила($\boldsymbol{F}$) пропорциональна величине смещения ядер из положения равновесия и направлена в сторону, противоположную смещению:

$$\boldsymbol{F} = -\boldsymbol{K} \cdot \Delta \boldsymbol{S} \quad (1.1)$$

где $\boldsymbol{K}$ – коэффициент пропорциональности, который называется **силовой постоянной** и характеризует жесткость связи (упругость связи), $\Delta \boldsymbol{S}$ – величина смещения.
Согласно закону Гука, частота колебаний атомно-молекулярной системы связана с силовой постоянной $\boldsymbol{K}$ и с массами атомов, или фрагментов превращаемых молекул ($\boldsymbol{m_1}$ *и* $\boldsymbol{m_2}$), следующим соотношением[227]:

$$\overline{\boldsymbol{\nu}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}\pi \mathrm{c}} \sqrt{\frac{\boldsymbol{K}}{\boldsymbol{\mu}}}; \quad (1.2)$$

Где $\boldsymbol{\mu}$– приведеннаямасса рассматриваемого фрагмента молекулы $= \frac{\boldsymbol{m_1} \cdot \boldsymbol{m_2}}{\boldsymbol{m_1} + \boldsymbol{m_2}}$ **(*г*).**

Частота колебаний структурных фрагментов молекул: $\boldsymbol{\nu}$, ($\mathbf{c^{-1}}$) и фиксируемые в ИК-спектрах волновые числа, $\overline{\boldsymbol{\nu}}$ ($см^{-1}$) взаимно пересчитываются из :$\boldsymbol{\nu} = \overline{\boldsymbol{\nu}} \cdot \mathbf{c}$, где $\boldsymbol{c}$ – скорость распространения электромагнитной волны в вакууме = 299 792 458 м/с.
В таблице 1. представлены рассчитанные по формуле (2) значения силовых постоянных химической связи, являющиеся мерой ее прочности.

Таблица.1.1.
Значения силовых постоянных двухатомных молекул и различных типов углерод-углеродных связей, рассчитанные по данным ИК-спектроскопии.

МОЛЕКУЛА	$\overline{\boldsymbol{\nu}}$, **($см^{-1}$)**	**K, (дин/см)**
HF	3958	$8{,}8 \cdot 10^5$
HCl	2885	$4{,}8 \cdot 10^5$
HBr	2559	$3{,}8 \cdot 10^5$
C—C	1000	$5{,}0 \cdot 10^5$
C=C	1500	$9{,}6 \cdot 10^5$
C=O	1700	$12{,}1 \cdot 10^5$

Как видно, с уменьшением приведенной массы молекул и увеличения кратности ковалентной связи, значения силовой постоянной (прочности связи) возрастают.

В таблице 1.2 приведены частотные характеристики ИК-спектров фрагментов распространенных органических соединений, часто подвергаемых превращениям в каталитических и некаталитических реакциях, на основании которых возможны предварительные оценки силовых постоянных химической связи.

Таблица 1.2.

Параметры ИК-спектров фрагментов распространенных органических соединений

Волн.число $\bar{\nu}$, (см$^{-1}$)	**Частота колебания $\nu = \bar{\nu} \cdot c$, (с$^{-1}$)**	**Интенсивность**	**Отнесение колебаний**	**Объекты**
3620-3600	$1{,}086 \cdot 10^{14}$-$1{,}08 \cdot 10^{14}$	с.,ср	OH(своб)	Разб. раствор спиртов
3600-3500	$1{,}08 \cdot 10^{14}$ -$1{,}05 \cdot 10^{14}$	с.,ср	OH(связ)	ВМВС в спиртах
3500	$1{,}05 \cdot 10^{14}$	с.,ср	NH_2(своб)	Разб. растворы амидов
3400-3350	$1{,}02 \cdot 10^{14}$-$1{,}005 \cdot 10^{14}$	ср.	NH(своб)	Вторичные амиды
3550-3520	$1{,}065 \cdot 10^{14}$-$1{,}056 \cdot 10^{14}$	с.,ср	OH(своб)	Разб. растворы кислот
3500-3400	$1{,}05 \cdot 10^{14}$-$1{,}02 \cdot 10^{14}$	с.,ср	NH_2(своб)	Первич. амины, амиды
3400	$1{,}02 \cdot 10^{14}$	с.	NH_2(своб)	Разб. растворы амидов
3330-3260	$9{,}99 \cdot 10^{13}$-$9{,}78 \cdot 10^{13}$	ср.	$\equiv CH$	Однозам.ацетилены
3300-3280	$9{,}9 \cdot 10^{13}$-$9{,}84 \cdot 10^{13}$	ср.	NH(связ)	N-однозам. амиды
3200-2500	$9{,}6 \cdot 10^{13}$-$7{,}5 \cdot 10^{13}$	ср.	OH(связ)	Димеры кислот
3100-3020	$9{,}3 \cdot 10^{13}$-$9{,}06 \cdot 10^{13}$	ср.,сл.	CH	Арены
3100-3000	$9{,}3 \cdot 10^{13}$-$9 \cdot 10^{13}$	ср.,сл.	=CH	Алкены
2962	$8{,}88 \cdot 10^{13}$	с.	CH_3	Алканы
2930-2910	$8{,}79 \cdot 10^{13}$-$8{,}73 \cdot 10^{13}$	ср.	CH_3	Арены
2926	$8{,}778 \cdot 10^{13}$	сл.	CH_3	Алканы
2890	$8{,}67 \cdot 10^{13}$	сл.	C-H	Алканы
2880-2860	$8{,}64 \cdot 10^{13}$-$8{,}58 \cdot 10^{13}$	ср.,сл.	CH_3	Алканы, CH_3-арены
2860-2850	$8{,}58 \cdot 10^{13}$-$8{,}55 \cdot 10^{13}$	ср.	CH_2	Алканы
2695-2830	$8{,}085 \cdot 10^{13}$-$8{,}49 \cdot 10^{13}$	сл.	C(O)H	Альдегиды
2250-2100	$6{,}75 \cdot 10^{13}$-$6{,}3 \cdot 10^{13}$	сл.	$C \equiv C$	Алкины
2240-2260	$6{,}72 \cdot 10^{13}$-$6{,}78 \cdot 10^{13}$	ср.	$C \equiv N$	Нитрилы
1850-1650	$5{,}55 \cdot 10^{13}$-$4{,}95 \cdot 10^{13}$	оч.с.	C=O	Карбонильные соед.
1680-1600	$5{,}04 \cdot 10^{13}$-$4{,}8 \cdot 10^{13}$	ср.,сл.	C=C	Алкены
1600-1585	$4{,}8 \cdot 10^{13}$-$4{,}755 \cdot 10^{13}$	с.,ср.,сл.	C-C	Арены
1550-1580	$4{,}65 \cdot 10^{13}$-$4{,}74 \cdot 10^{13}$	ср.,сл.	NO_2	Нитросоединения
1460	$4{,}38 \cdot 10^{13}$	ср.	CH_3	Алкины
1450-1300	$4{,}35 \cdot 10^{13}$-$3{,}9 \cdot 10^{13}$	сл.	CH	Замещенные этилены
1410-1390	$4{,}23 \cdot 10^{13}$-$4{,}17 \cdot 10^{13}$	ср.,сл.	CH	Трет-бутильная группа
1420-1330	$4{,}26 \cdot 10^{13}$-$3{,}99 \cdot 10^{13}$	ср.	OH	Спиры, фенолы, кисл.
1385-1370	$4{,}155 \cdot 10^{13}$-$4{,}11 \cdot 10^{13}$	ср.	CH_3	Гем-диметильная гр.
1385-1375	$4{,}155 \cdot 10^{13}$-$4{,}125 \cdot 10^{13}$	ср.	CH_3	Метилбензолы
1380-1370	$4{,}14 \cdot 10^{13}$-$4{,}11 \cdot 10^{13}$	сл.	CH_3	Алканы
1390-1370	$4{,}17 \cdot 10^{13}$-$4{,}11 \cdot 10^{13}$	ср.	NO_2	Нитросоединения
1280-1230	$3{,}84 \cdot 10^{13}$-$3{,}69 \cdot 10^{13}$	сл.	C-N	ArNHR
1280-1200	$3{,}84 \cdot 10^{13}$-$3{,}6 \cdot 10^{13}$	с.	COC	Сложные эфиры
1250-1180	$3{,}75 \cdot 10^{13}$-$3{,}54 \cdot 10^{13}$	ср.	C-N	ArNR2, (RCH2)3N
1220-1125	$3{,}66 \cdot 10^{13}$-$3{,}69 \cdot 10^{13}$	с.	C-O	Втор., трет. спирты
1200-1160	$3{,}6 \cdot 10^{13}$-$3{,}48 \cdot 10^{13}$	с.,ср.	C-O	Кетали,ацетали

Продолжение таблицы 1.2.

1	2	3	4	5
1150-1050	$3{,}45\cdot10^{13}$-$3{,}15\cdot10^{13}$	с.	COC	Эфиры
1085-1050	$3{,}255\cdot10^{13}$-$3{,}15\cdot10^{13}$	с.,ср.	CO	Спирты
970-950	$2{,}91\cdot10^{13}$-$2{,}85\cdot10^{13}$	ср.	CH	Транс-алкены
900-650	$2{,}7\cdot10^{13}$-$1{,}95\cdot10^{13}$	с.	CH	Арены
850-550	$2{,}55\cdot10^{13}$-$1{,}65\cdot10^{13}$	ср.	CCl	Алкилхлориды
750-650	$2{,}25\cdot10^{13}$-$1{,}95\cdot10^{13}$	ср.	=CH	Цис-диены
700-500	$2{,}1\cdot10^{13}$-$1{,}5\cdot10^{13}$	ср.	CBr	алкилбромиды

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.
СВЯЗЬ МЕЖДУ АДДИТИВНОЙ И НЕАДДИТИВНОЙ ВЕЛИЧИНАМИ ЭНЕРГИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ПОСТОЯННОЙ БОЛЬЦМАНА.

Едва ли можно составить ясное представление о том, что такое температура, на основе таких известных её определений, как «функция внешних параметров и энергии системы, которая для всех систем, находящихся в равновесии, при их соединении имеет одно и то же значение», или, ещё лучше: «производная от энергии тела по его энтропии».

Тут требуются ещё и толкования, которые, вкратце, таковы. Температура тела тем выше, чем больше интенсивность хаотического движения частиц, составляющих тело, и тем выше, чем больше средняя энергия квантовых возбуждений в теле. При приведении в тепловой контакт двух тел, имеющих различные температуры, т.е. «горячего» и «холодного», в процессе выравнивания их температур происходит преимущественная передача энергии от «горячего» тела к «холодному».

На основе подобных толкований может создаться впечатление, что температура – это мера энергосодержания. Такое впечатление ещё более укрепляется законом о равнораспределении тепловой энергии по степеням свободы: на каждую из них приходится, как полагают, энергия **E=(1/2)kT**, где **k** – постоянная Больцмана, **T** – абсолютная температура. Однако, видимость прямой пропорциональности между энергией и температуройявно обманчива.

Энергия является величиной **аддитивной**, а температура – **неаддитивной**. При соединении двух тел, имеющих одинаковые энергии, мы получаем удвоенную энергию, но при соединении двух тел, имеющих одинаковые температуры, мы не получаем удвоенной температуры. Работает закон сохранения энергии, но не работает закон сохранения температуры. Каким же образом неаддитивная величина, температура, может быть мерой аддитивной величины, энергии?

Для ответа на этот вопрос воспользуемся аналогией скорости (интенсивности) механического передвижения тел в пространстве макромира и температуры тела, как своеобразной меры скорости (интенсивности) движения молекул и атомов в пространстве микромира.

Для иллюстрации предложенной аналогии привлечем мысленный эксперимент с движением автомобилей на трассе. Допустим, что первый автомобиль с массой $\boldsymbol{m}$без каких-либо препятствий движется по трассе со скоростью 60 км/ч. К нему подстраивается второй автомобиль, движущийся с такой же скоростью. Собственно, подстраивающихся автомобилей может быть сколько угодно (рис.2.1,А).

Автомобили могут выстроиться в цепочку, ряд, массив любой конфигурации и двигаться с постоянной скоростью 60 км/ч. Массы первого и последующих автомобилей могут быть равны, либо существенно отличаться друг от друга, но при этом ихскорости **не суммируются,** и вся многочисленная кавалькада автомобилей движется со скоростью 60 км/ч. Т.о. скорость движения **не являетсяаддитивной величиной.**

Если же скорость последующих за первым автомобилей будет больше скорости первого, например, 65, 70, 75, 80 км/ч, то при стыковкеи свободном качении их общая скорость движения **усредняется**, и в нашем случае составит: (60+65+70+75+80)/5 = 70км/ч.

Аналогично будет и с **температурой** двух или нескольких приведенных в соприкосновение тел, различающихся степенью нагрева.

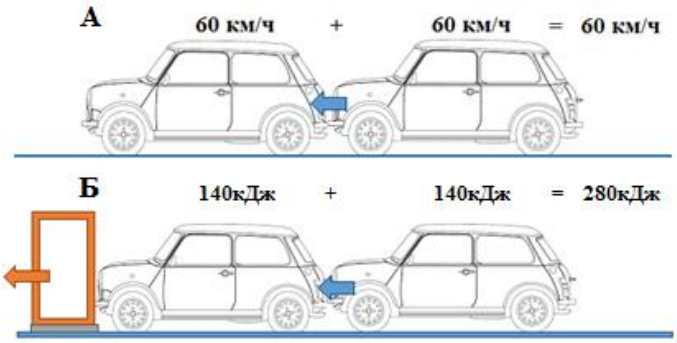


Рис.2.1.(А) – беспрепятственное движение автомобилей. (Б) – на пути движения автомобилей возникло препятствие.

В последнем случае, при контакте тел, их температура также не суммируется, а для тел имеющих разную температуру, при установлении теплового равновесия, последняя **усредняется.**

Для измерения скорости движения макротел, в нашем случае автомобилей, а также измерения температуры среды, как меры интенсивности «теплового» движения атомов (молекул), необходимо чтобы телом или фрагментом среды была бы совершена работа, пропорциональная соответствующему изменению кинетической энергии.

Следует отметить, что при измерении температуры с помощью термометрического тела или устройства, измеряемые величины представляют собой не абсолютные значения температуры, а разницу между температурой тела и термометра.

В приведенном примере с движением автомобиля егоскоростьможно определить по результату взаимодействия с препятствием, работу по смещению которого необходимо совершить (рис.2.1. Б).

При совершении автомобилем работы произойдет изменение **количества его движения (импульса) за счет изменения скорости движения:**

$$\Delta P=(\upsilon_1-\upsilon_2)\cdot m \quad (2.1)$$

где: υ_1– скоростьавтомобиля до столкновения с препятствием, υ_2 – скорость после столкновения, m– масса автомобиля.

а также кинетической энергии:

$$E\text{кин.}=\frac{(\upsilon_1^2-\upsilon_2^2)\cdot m}{2} \quad (2.2)$$

Допустим, что при массе первого автомобиля 1т (1000*кг*) и скорости 60км/ч, (16,7м/с), импульс равен 1000кг·16,7м/с = 16700кг·м/с, а кинетическая энергия будет составлять $E\text{кин.}=\frac{1000\text{кг}\cdot(60000\text{м}/3600\text{с})^2}{2}\cong 140000\frac{\text{кг}\cdot\text{м}^2}{\text{с}^2}=140\text{кДж}$.

Если на пути движения первого автомобиля возникло такое массивное препятствие, для смещения которого необходимо совершить работу~280 кДж., то его энергии будет для этого недостаточно. Но, когда к нему присоединяется второй автомобиль, кинетическая энергия движения которогоравна энергии первого автомобиля, то препятствие удается сдвинуть.Кинетическая энергия первого, и подстроившегося к нему второго автомобиля согласно (2.2) будет составлять уже **280 кДж**.

Вывод: энергия двух автомобилей при преодолении препятствия суммируется, т.е. является **величиной аддитивной.**

Таким образом, в условиях беспрепятственного движения автомобилей, и, аналогично, при свободном движении в окружающем пространстве атомов и молекул результирующая скорость движения (температура) синхронизирована и не зависит от их массы.

Поэтому при соприкосновении тел различной природы и массы, но с одинаковой температурой не происходит каких-либо изменений температуры, как и в случая соприкосновения одинаковых по физико-химической природе тел.

Если же скорость движения ограничена препятствием, то в результате взаимодействия с препятствием и совершения работы по его «устранению», будет проявляться зависимость результата от массы совершающих движение тел.

Так как по данному нами ранее определению обмен кинетической энергией при тепловом движении атомов и молекул происходит не путем соударения, а посредством волновых процессов, генерируемых в окружающей среде (энергоинформационном поле), товозникающие на атомно-молекулярном масштабном уровне волновые процессы будут характеризоваться одним и тем же усредненным значением амплитудно-частотных потенциалов.

При этом, соприкосновение макромасштабных тел с одинаковой температурой не приведет к изменению параметров генерируемых в их атомно-молекулярной структуре волновых процессов, а следовательно, к изменению температуры.

Используя аналогию с механическим движением тел, можно прийти к выводу, что если амплитудно-частотный потенциал колебательно-вращательного движения структурных фрагментов одного тела больше чем другого, то **резонансная** передача кинетической энергии волновым путем (излучением) происходит от волн с бóльшими амплитудами к волнам с меньшими амплитудами (на каждой отдельно взятой частоте). Т.е. имеет место **интерференциякогерентных волн** с образованием результирующей амплитуды.

При выравнивании за счет волнового взаимодействия амплитудно-частотного потенциала наблюдается известный процесс установления теплового равновесия.

Рассмотрим теперь поведение газообразного тела, заключенного в цилиндр с передвигающимся поршнем (рис. 2.2).

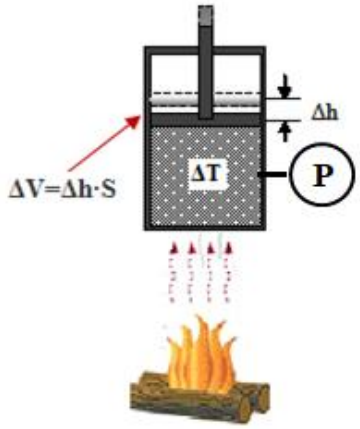


Рис.2.2. Изобарическое расширение газа в цилиндре с передвигающимся поршнем.

Здесь частотная характеристика n–ой совокупности колеблющихся (вращающихся) молекул газа в замкнутом объеме цилиндра внешне проявляется как давление (***P***).

Чем больше частота «соударений» молекул газа об стенкицилиндра, размеры которого определяют объем газа, тем больше давление.

Амплитуда же совокупности колеблющихся молекул (***A***), и радиус совокупности вращающихся молекул (***r***), определяет, собственно, объем (***V***), занимаемый определенным ко-

личеством газа. Чем больше амплитуда колебаний молекул газа, тем больше они дистанцированы друг от друга, и тем больше объем, который занимает одинаковоемассовое количество газа при неизменном давлении.

Из этого следует, что произведение $P \cdot V$ в уравнении Клайперона-Менделеева:

$$PV = n \cdot RT \quad (2.3.)$$

где: **n**–число молей, **R**–универсальная газовая постоянная, **T** – абсолютная температура, есть ни что иное, как интегральное отображение **n**–ой совокупности **амплитудно-частотных** характеристик находящихся в колебательно-вращательном движении молекул газа, в занимаемом им пространстве (объеме цилиндра), т.е. совокупный **амплитудно-частотный потенциал** (ψ):

$$PV = \sum_{n=1}^{n} \psi = \sum_{n=1}^{n} A_i \cdot \nu_i \quad (2.4.)$$

Выясним физический смысл универсальной газовой постоянной «**R**».

Пусть в цилиндре под поршнем находится 1 моль газа с объемом**V**. Газ под поршнем оказывает давление равное внешнему постоянному давлению, т.е. **P = const**. (рис 2.2.)

Нагреем газ в цилиндре на 1°К. Расширившись на величину **ΔV**, он поднимает поршень на высотуh, совершив при этом работу **A=F·Δh**.Давление газа на поршень обозначится как $P = F/S$.В связи с этим **A=P·S·Δh**, здесь **S·Δh** – приращение объема газа, т.е. **ΔV=Δh·S**.Таким образом, работа, произведенная за счет расширения газа будет равна:

$$A=P\cdot\Delta V \quad (2.5.)$$

До нагревания одного моля газа уравнение его состоянияобозначалось как:

$$PV=RT \quad (2.6.)$$

после нагревания стало: $P(V+\Delta V) = R(T+1)$ (2.7.)

Вычитая (2.6) из (2.7), получим **P·ΔV=R**. Сопоставляя это выражение с (2.5.), имеем **A=R**.

Таким образом, физический смысл универсальной газовой постоянной заключается в работе, совершаемой при **изобарическом**расширении 1 моля газа, при нагревании его на 1К.

Численное значение универсальной газовой постоянной вычисляется из уравнения Клайперона-Менделеева (2.3.):

$$R = \frac{\left(1{,}01\cdot 10^5 \frac{H}{м^2}\right)\cdot 0{,}0224 м^3}{273 K} = \frac{(1{,}01\cdot 10^5 Па)\cdot 0{,}0224 м^3/моль}{273 K} = 8{,}31 \frac{Дж}{град\cdot моль} \quad (2.8.)$$

Универсальная газовая постоянная связана с постоянной Больцмана следующим образом:

$$k = R/N_A \quad (2.9.)$$

где: N_A – число Авогадро = 6,022 140 857(74)·10^{23} моль$^{-1}$.

Таким образом, постоянная Больцмана (k) может быть определена как работа, совершаемая одной молекулой (атомом) вещества, за счет избытка энергии (E), приобретенной одним молем вещества, при повышении его температуры на 1 градус Кельвина.

Как видно, при такой формулировке, формула Больцмана не является отображением температуры, как меры энергии, содержащейся в веществе, и поэтому не отражает взаимосвязь между аддитивной и неаддитивной величинами.

Следовательно, никакой прямой пропорциональности между энергией и температурой нет, а есть пропорциональность между работой, совершаемой молекулами (атомами) вещества и затраченной энергией на совершение этой работы.

Постоянная Больцмана дает возможность напрямую связать характеристики микромира с характеристиками макромира–в частности, с показаниями термометра. Вот ключевая формула, устанавливающая это соотношение:

$$\boldsymbol{E = 1/2\ mv^2 = kT} \text{(2.10.)}$$

где ***m*** и ***v*** – соответственно масса и средняя скорость движения молекул газа, ***T*** — температура газа (по абсолютной шкале Кельвина), а ***k*** – постоянная Больцмана.

Это уравнение прокладывает мостик между двумя мирами, связывая характеристики атомного уровня (в левой части) с *объемными свойствами* (в правой части), которые можно измерить при помощи термометрических тел, в обычном случае– термометров. Эту связь обеспечивает постоянная Больцмана ***k***, равная 1,38 х 10^{-23} Дж/К.

Как уже было отмечено выше, колебательные (возвратно-поступательные и вращательные) движения структурных фрагментов атомов (молекул) должны приводить к волновым процессам, возникающим в окружающем их пространстве (эфире, физическом вакууме, энергоинформационном поле, как угодно), воспринимаемым как **излучение в соответствующей спектральной области.**

Так как по нашему определению «контактного» взаимодействия (соударений) между химически взаимодействующими атомами (молекулами) не происходит, то можно предположить (а может быть и утверждать), что энергетические обменные взаимодействия при химических реакциях происходят в виде возбуждаемых волновых процессов, (излучения), характеризующихся соответствующими значениями **амплитудно-частотного потенциала.**

Частотная область **«теплового» излучения** находится в области захватывающей оптический диапазон 2,07×10^{14}Гц - 7,9 ×10^{14}Гц (длина волны от 1,4 мкм до 400 нм.) и ближнее инфракрасное излучение от 2,07 ×10^{14}Гц до 4,05×10^{14}Гц, (от 1,4мкм до 700 нм).

Низкочастотная область спектра соответствует возвратно-поступательным (маятниковым) колебаниям фрагментов в молекулах, либо атомов относительно друг друга (отдаляясь – сближаясь). Эта часть спектра излучения нагретых тел сплошная.

Высокочастотная область спектра, соответствующая орбитальным электронным переходам в атомах нагреваемого тела (ультрафиолетовый диапазон от 7,9×10^{14}Гц до 3 ×10^{16}Гц, от 400 нм до 10 нм.), должна иметь не сплошной, а линейчатый спектр, что собственно и наблюдается в экспериментах.

В настоящее время технические возможности исследования химических, в том числе каталитических реакций спектральными методами значительно расширились, что дает основание рассматривать эти методы, в частности **ИК-спектроскопию**, как наиболее информативный инструментарий при изучении механизма активации веществ, при их взаимодействии.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3.
О ФИЗИЧЕСКОМ СМЫСЛЕ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ АРРЕНИУСА

Как известно определение температурной зависимости скорости химических реакций является одной из ключевых задач количественного описания протекающих превращений веществ с помощью кинетических уравнений.

Для приблизительной оценки влияния температуры на скорость реакции в небольшом температурном интервале (обычно от 0 °С до 100 °С) иногда используют так называемое «правило Вант-Гоффа», которое в XIX веке сформулировал голландский химик Якоб Вант-Гофф. Это чисто эмпирическое правило, то есть правило, основанное не на какой-либо теории, а на опытных данных. В соответствии с этим правилом, повышение температуры на 10 градусов приводит к увеличению скорости в два – три (или в четыре) раза. Математически эту зависимость можно выразить следующим уравнением:

$$\boldsymbol{W_2 = W_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}} \qquad (3.1)$$

Здесь: W_1 и W_2 – скорости реакции, соответственно при температуре T_1 и T_2. Величина $\boldsymbol{\gamma}$ называется температурным коэффициентом реакции. Например, если $\boldsymbol{\gamma} = 2$, то при $\boldsymbol{T_2 - T_1} = 50$, $W_2/ W_2 = 2^5 = 32$, то есть реакция ускорилась в 32 раза. Причем это ускорение никак не зависит от абсолютных величин $\boldsymbol{T_1}$ и $\boldsymbol{T_2}$, а только от их разности.

Более точная зависимость константы скорости химической реакции от температуры, основанная на теоретических воззрениях была найдена С. Аррениусом (1889г.).

$$\boldsymbol{k_P = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}} \qquad (3.2)$$

Очевидно, что правило Вант-Гоффа противоречит не только уравнению Аррениуса, но и многим экспериментальным данным. Откуда же оно взялось и почему нередко выполняется?

Если посмотреть, для каких реакций выполняется правило Вант-Гоффа, то окажется, что все эти реакции идут не слишком быстро и не слишком медленно, а с удобной для измерения (при данной температуре) скоростью. Скорость только таких реакций и могли изучать химики во времена Вант-Гоффа.

В настоящее время химики имеют возможность с помощью специально созданных установок экспериментально изучать и исключительно быстрые, и очень медленные реакции, для которых температурный коэффициент может быть значительно меньше 2 или значительно больше 4.

Поэтому правило Вант-Гоффа, которое, в отличие от известного уравнения Аррениуса не имеет четкого физического смысла, представляет лишь чисто исторический интерес и в современной науке не используется.

Прежде чем приступить к анализу физического смысла параметров уравнения Аррениуса, напомним, что химическая реакция может произойти только после того, как будут разрушены химические связи в молекулах исходных веществ и последние станут способными к перераспределению, либо к формированию новых связей.

Следовательно, необходимо предварительно затратить определенное количество энергии, чтобы реакция могла пройти данный этап независимо от того, как много энергии

выделится при последующем ее протекании, и, можно представить, что протеканию реакции препятствует некоторый энергетический барьер, для преодоления которого и требуется дополнительная энергия.

Примечательным является также то, что при протекании экзотермических реакций, генерируемая теплота, являющаяся результатом тепловой диссипации избытка энергии не затраченной на активацию исходных молекул, в определенной степени, определяет рост среднестатистического уровня их кинетической энергии движения, трансформиру-ющегося от колебательно-вращательного в поступательное. Этот энергетический уровень, естественно создает более «выгодные» стартовые возможности молекул для их последующей активации с помощью подводимой извне энергии, и дальнейшего превращения в продукты.

Следовательно, часть поставляемой в реакционную зону энергии, обладающей достаточной для разрыва межатомных связей (активации) величиной кванта, расходуется, собственно, на химическое превращение, а часть энергии с величиной кванта, недостаточной для химической активации, затрачивается на увеличение интенсивности теплового движения молекул, внешне воспринимаемого, как разогрев реакционного объема.

Так как уровень энергетического состояния реакционной среды идентифицируется вовсе не измерением **амплитудно-частотного потенциала** реагирующих молекул (см. главу IV), или каких-либо других откликов на внешнее энергетическое воздействие, а измерением ее статистической характеристики – **температуры**, как локальной макроскопической переменной, логично было бы предположить следующий физический смысл уравнения Аррениуса, отражающего температурную зависимость константы скорости химической реакции, условная энергетическая диаграмма которой представлена на рис. 3.1

Рис. 3.1. Условная диаграмма некаталитической и каталитической реакции окисления водорода

Попытаемся представить, несколько отличающийся от общепринятого, физический смысл параметров входящих в экспоненциальное уравнение 3.2.

Для начала запишем уравнение 3.2.с несколько измененной символикой:

$$k_p = k_0 \cdot e^{-\frac{E_{СВ}}{Ri \cdot T}} \qquad (3.3)$$

В приведенном уравнении $(k_Р)$ – константа скорости реакции численно равна наблюдаемой скорости реакции при фиксированной температуре и концентрации каждого из реагирующих веществ = 1 моль/л (в случае стехиометрических коэффициентов, равных 1),

т.е. представляет собой реальное количество прореагировавших молекул, выраженное в молях, при данной температуре реакции, отнесенное к единице их концентрации.

Для реакции первого порядка константа скорости реакции имеет размерность 1/с; для реакции второго порядка – л/(моль·с); для реакции третьего порядка k_P имеет размерность $л^2/(моль^2 \cdot с)$. Если размерность концентрации компонентов реакции выражается не в моль/л, а в каких-либо других единицах, либо скорость реакции (в случае гетерогенно-каталитических превращений) нормирована к единице массы или поверхности катализатора, размерность константы скорости соответствующим образом пересчитывается.

k_0 – предэкспоненциальный множитель**,** имеющий размерность константы скорости реакции – это максимально возможное число находящихся в реакционном пространстве активированных молекул реагентов, обладающих энергией, достаточной для разрыва либо трансформации межатомных связей, и способных в единицу времени преодолеть энергетический барьер координаты реакции, превращаясь в ее продукты. Если следовать результатам, вытекающим из графической иллюстрации температурной зависимости константы скорости реакции от температуры, приведенной на рис.3.2, то предэкспоненциальный множитель формально равен константе скорости реакции при температуре приближающейся к бесконечности.

Отметим, также, что в химической литературе предэкспоненциальный множитель фигурирует как **фактор частоты,** характеризующий частоту соударений реагирующих молекул.

$E_{св}$ (см. диаграмму рис.3.1.)**,** в отличии от традиционно принятого физического смысла: (**энергия активации)**, в нашей интерпретации характеризует прочность (энергию) разрываемой определенной химической связи в превращаемых молекулах конкретного вещества, и, соответственно **высоту энергетического барьера** на диаграмме реакции.

$E_{св}$ (кдж/моль; ккал/моль) эквивалентна **работе**, которую необходимо затратить, чтобы разделить молекулы на части (атомы, группы атомов) и удалить их друг от друга на расстояние превышающее собственные размеры превращаемых молекул.

Например, если рассматривается энергия химической связи **H_3C—H** в молекуле метана, то такими частицами являются метильная группа (**CH_3**) и атом водорода (**H**), если рассматривается энергия химической связи **H—H** в молекуле водорода, такими частицами являются атомы водорода. Энергию химической связи обычно выражают в (кДж/моль) или (ккал/моль).

В зависимости от природы атомов, образующих химическую связь, характера взаимодействия между ними (ковалентная, ионная, водородная и другие виды связи), кратности связи (например, одинарные, двойные, тройные связи) энергия связи имеет величину от 8—10 до 1000 кДж/моль. Для молекулы, содержащей две (или более) одинаковых связей, различают энергию каждой связи (энергию разрыва связи) и среднюю энергию связи, равную усредненной величине энергии разрыва этих связей. Так, энергия разрыва связи **HO—H** в молекуле воды: **H_2O = HO + H** равна 495 кдж/моль, энергия разрыва связи **H—O** в гидроксильной группе – 435 кДж/моль, средняя же энергия химической связи равна 465 кДж/моль.

Различие между величинами энергий разрыва и средней энергией химической связи обусловлено тем, что при частичной диссоциации молекулы (разрыве одной связи) изменяется электронная конфигурация и взаимное расположение оставшихся в молекуле атомов, в результате чего изменяется их энергия взаимодействия.

Величина энергии химической связи зависит от начальной энергии молекулы. Об этом факте иногда говорят, как о зависимости энергии химической связи от температуры.

Обычно энергию химической связи рассматривают для случаев, когда молекулы находятся в стандартном состоянии, **на низшем энергетическом уровне**, или при 0 К. Именно эти значения энергий химических связей приводятся обычно в справочниках. Энергия химической связи – важная характеристика, определяющая реакционную способность веществ и использующаяся при термодинамических и кинетических расчетах химических реакций. Энергия химических связей может быть косвенно определена по данным калориметрических измерений, расчетным способом, а также с помощью масс-спектроскопии и других методов спектрального анализа.

Таким образом, $E_{св}$ для данной, конкретной, реакции величина постоянная, и находится из справочной литературы [228].

(Ri) **–** также величина для данной реакции постоянная, имеющая размерность (Дж/градус·моль) или (кал/градус·моль), но зависящая от природы и способа превращения веществ, и представляет собой работу по преодолению энергетического барьера реакции, т.е. ($E_{св}$), которую способен совершить 1 моль превращаемого вещества**,** при нагреве реакционной среды на 1 градус (К), т.е. удельная величина, нормированная к 1градусу температуры.

Параметр ***(Ri)***для некаталитических реакций зависит от реакционной способности реагирующих молекул – чем выше реакционная способность, тем большую работу по преодолению энергетического барьера реакции способны совершить молекулы при нагреве на 1К.

Параметр ***(Ri)*** каталитической реакции определяется «работоспособностью» **каталитической системы** по активации молекул, нормированной к градусу Кельвина, т.е. параметр ***(Ri)*** зависит от проявляемой активности используемого катализатора.

Здесь следует обратить внимание на то, что под каталитической системой подразумевается сочетание катализатора и реакционной среды. Так как, по определению, катализатор не является дополнительным генератором энергии, поглощаемой реакционной средой, то и дополнительной **работы** над превращением этой среды он не совершает, но, в то же время является коммутатором параметров внешних источников энергии, концентрируя ее за счет резонансного фактора на превращаемых фрагментах молекул, за счет чего и происходит их активация.

Тогда фактор (***Ri***·***T***) **–** будет соответствовать работе по преодолению энергетического барьера реакции, которую способен совершить 1 моль превращаемого вещества**,** при нагреве реакционной среды до температуры ***T*.** Фактор (***Ri***·***T***) эквивалентен **дополнительному количеству энергии**, которое необходимо придать реагирующим молекулам, находящимся на отличном от нулевого энергетическом уровне, для достижения и преодоления энергетического барьера реакции. Именно это избыточное количество энергии, по нашему мнению, и представляет собой **энергию активации** при общепринятой интерпретации известной аррениусовской зависимости (3.2).

Заметим, что в нашей интерпретации физического смысла уравнения Аррениуса, величина (***Ri***) трактуется не как универсальная газовая постоянная, представляющая собой работу, совершаемую молем **идеального** газа в изобарическом процессе для поднятия поршня в цилиндре при повышении температуры газа на 1К (см. приложение 2), а как работа совершаемая молем превращаемого вещества определенной природы по преодолению **энергетического барьера конкретной реакции** при повышении температуры реакционной зоны на 1 градус Кельвина, т.е. при поглощении (приобретении) реагирующими молекулами поставляемой извне энергии, эквивалентной нагреву на 1К, и равной, согласно известному уравнению Л. Больцмана: $E_{вн}=3/2\ kT.\ \ E_{вн} = 3/2\ k{\cdot}N{\cdot}T = 3/2\ RT$, где: ***T*** – абсолютная температура (***K***); ***k*** **–** константа Больцмана**,** ***N*** – число Авогадро.

Данная интерпретация параметра (***Ri***) представляется нам более реалистичной и информативной, так как использование универсальной **газовой** постоянной (***R***) при отображении температурной зависимости скорости и константы скорости реакций протекающих в жидкой фазе, а также твердофазных реакций, очевидно **лишено физического смысла**.

О некорректном использовании универсальной газовой постоянной в уравнениях, отражающих температурную зависимость реакций в конденсированной, жидкой и твердой фазах, а также при расчетах таких характеристик конденсированных сред, как теплоемкость, плотность, температура фазовых переходов, межфазное натяжение и вязкость, неоднократно упоминалось также в работах [229-233].

Тогда известное соотношение ($\frac{E_a}{RT}$) в экспоненциальной части уравнения Аррениуса (величина безразмерная), в предложенной нами интерпретации ($\frac{E_{\text{св}}}{RiT}$) будет характеризовать отношение энергии разрываемой химической связи в активируемых молекулах (в мольном исчислении) к энергии, затраченной на нагрев реакционной среды до температуры (***T***), т.е. **фактическую долю** молекул, выраженную в молях, способных совершить работу по преодолению энергетического барьера исследуемой реакции ($E_{св}$), при фиксированной температуре в реакционной зоне (***T***), достигаемой за счет привносимой извне энергии ($E_{вн}$)**.**

Итак**,** на основании вышеизложенного можно прийти к заключению, что использование известных способов интенсификации химического превращения (катализаторы, воздействие физических полей и т.п.), как было отмечено в главе IV, не приводит к снижению энергетического барьера на координате некаталитической реакции (запрещающая стрелка на рис. 3.1), а за счет избирательного поглощения привносимой извне энергии способствует повышению энергетического потенциала реагирующих молекул, т.е. значения параметра (R_i), и вероятности разрыва соответствующих межатомных связей (преодоления энергетического барьера).

Процедура нахождения температурной зависимости константы скорости исследуемой реакции сводится к вычислению параметра (R_i), для чего используется последовательность вычислений, аналогичная классическому вычислению энергии активации, подробно описанная в учебной литературе, и сводящаяся к следующим операциям:

1.Из установленного эмпирическим, либо полуэмпирическим путем кинетического уравнения реакции, и массива экспериментальных данных температурной зависимости скоростей по целевым и побочным направлениям, при варьировании в заданных пределах температуры, с помощью соответствующих математических приемов, рассчитывается значение констант скоростей.

2.Для многомаршрутных реакций определяющим будет значение константы скорости **лимитирующей** стадии, входящей в последовательность стадий каждого реакционного маршрута. Если в реакционном маршруте имеются равновесные стадии, например, стадии адсорбционного равновесия, то в дальнейших расчетах будет фигурировать эффективная константа скорости, как произведение реакционной константы и константы адсобционного равновесия: $k_{ЭФ} = k_P \cdot K$.

3.Представляется графическая зависимость логарифма констант скорости реакции от температуры (аналогично рис. 3.2.), отражающая известную логарифмическую форму уравнения Аррениуса:

$$lgk_p = lgk_0 - \frac{E_a}{2{,}3RiT}\ , \qquad (3.4.)$$

где 2,3025 ≈ 2,3 – величина, используемая при переводе натуральных логарифмов в десятичные.

4.Из построенной графической зависимости, экстраполяцией на ось ординат находится величина k_0, а значение (R_i) определяется из соотношения:

$$tg\alpha = -\frac{E_{св}}{2{,}3Ri}, \qquad (3.5)$$

где: $tg\alpha$ – тангенс угла наклона графика к оси абсцисс, с учетом взятых из справочной литературы значений энергии разрыва соответствующих химических связей в молекулах превращаемых веществ ($E_{св}$), см., например данные таблицы III.1. (III глава).

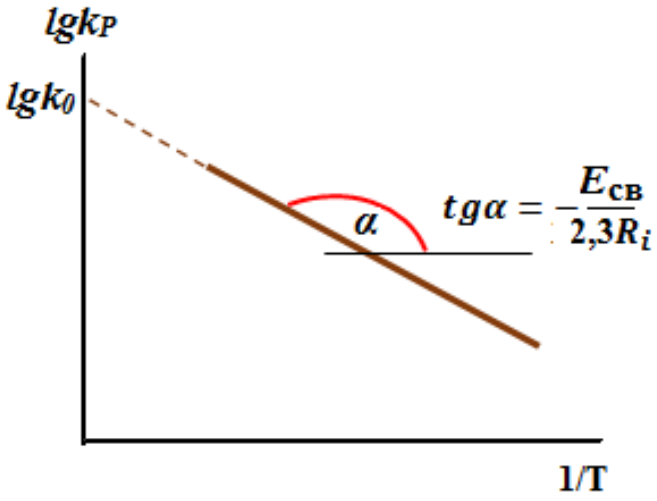


Рис.3.2. Линеаризация температурной зависимости константы скорости реакции

Отметим, еще раз, что в приведенном уравнении (3.5), параметры которого определяются из графической зависимости (3.2) для каждой конкретной реакции, величины ($E_{св}$) и $tg\alpha$ являются постоянными, а параметр (R_i), является искомой, в рамках данной реакции, также, постоянной величиной. Следует напомнить, что при определении $tg\alpha$, необходимо соотнести геометрические масштабы осей абсцисс и ординат.

Если при химическом взаимодействии в превращаемых молекулах одновременной активации (разрыву) подлежат несколько межатомных связей, то совокупную энергию для их активации можно представить, как:

$$\sum_{i=1}^{n} E_i^{св} \qquad (3.6)$$

где: n – количество активируемых связей; $E_i^{св}$ – энергия соответствующей химической связи. В этом случае в числителе правой части соотношения (3.5), будет фигурировать выражение (3.6).

В качестве практического примера, иллюстрирующего возможность вычисления параметра (R_i) из графической зависимости логарифма эффективной константы скорости реакции от температуры, приведем изображенную на рис. 3.3, температурную зависимость эффективной константы скорости глубокого окисления н-бутана в CO_2 в присутствии Cu-Cr-Co/Al_2O_3/Al – катализатора, взятую из данных работы [234].

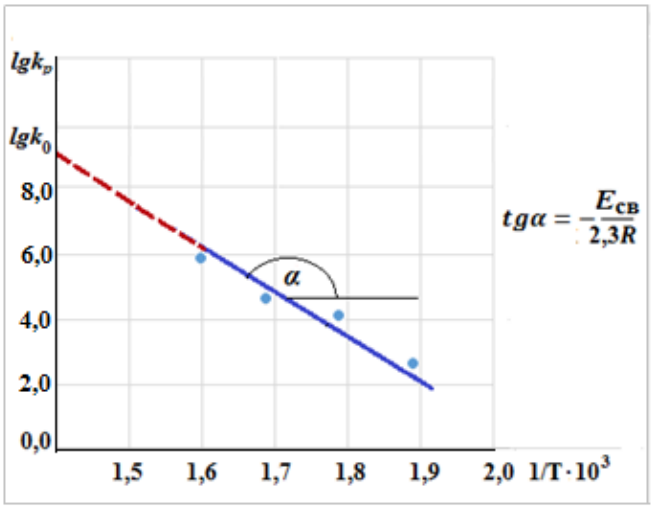


Рис.3.3. Линеаризация температурной зависимости константы скорости глубокого окисления н-бутана

При выводе кинетического уравнения реакции глубоко окисления н-бутана в качестве лимитирующей стадии была принята стадия диссоциации углеводорода по С – С связи, средняя энергия которой согласно [228] составляет 348 кДж/моль. Следовательно в приведенном уравнении (3.4) значение $E_{св}$ = 348000 Дж/моль. Так как найденное из графической зависимости (рис.3.3) значение $tg\alpha$, является величиной, определяемой отношением разницы логарифма констант скорости реакции к разнице измеряемой температуры, при которой определялось значение констант, то оно должно быль инвариантным для предлагаемой нами интерпретации физического смысла параметра (R_i) в уравнении (3.4).

Тогда будет справедливо следующее соотношение:

$$tg\alpha = \frac{E_a}{2{,}3RT} = \frac{E_{св}}{2{,}3R_iT} \qquad (3.7)$$

Здесь E_a = 91270 Дж/моль – энергия активации реакции глубокого окисления н-бутана, определенная в [235] описанным выше способом, с учетом значения универсальной газовой постоянной, R = 8,3192 (Дж/моль·К).

При условии равенства температуры в сопоставляемых оценках, соотношение (3.7) упрощается:

$$tg\alpha = \frac{E_a}{R} = \frac{E_{св}}{R_i} \qquad (3.8)$$

Или:

$$R_i = \frac{E_{св}\cdot R}{E_a} \qquad (3.9)$$

Подставив в (3.9) соответствующие численные значения параметров получаем:

$$R_i = \frac{348000\cdot 8{,}3192}{91270} = 31{,}72\left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}\right) \qquad (3.10)$$

Как это было отмечено выше, предэкспоненциальный множитель (k_0), вычисленный экстраполяцией прямой на ось ординат (рис.3.3), формально равен константе скорости реакции при температуре приближающейся к бесконечности.

В качестве следующего примера, приведем вычисление параметра (R_i) на базе данных исследования реакции **жидкофазного окисления** *м*-ксилола в *м*-толуиловую кислоту в присутствии гетерогенного Co-Mn/A1$_2$O$_3$/A1– катализатора, взятых из работы [236].

В данном примере, при разработке кинетической модели реакции, в качестве лимитирующей стадии в маршруте образования гидропероксида м-метилбензила была определена

стадия образования **R-CH_2·** радикалов, при гомолитическом разрыве связи **R-CH_2 – H** в метильной группе молекулы *м*-ксилола, энергия которой по данным [236] составляет 357,98 кДж/моль. Найденная экспериментальным путем, как было описано в предыдущем примере, энергия активации стадии образования **R-CH_2·** радикалов, при взаимодействии молекул *м*-ксилола с пероксидным *м*-толлильным радикалом, составляла 82,800 кДж/моль.

Воспользовавшись приведенным выше уравнением (3.9), имеем:

$$\boldsymbol{R_i = \frac{E_{св} \cdot R}{E_a} = \frac{357980 \cdot 8{,}3192}{82800} = 35,97\left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right)} \qquad (3.11)$$

Таким образом, итоговым результатом произведенных в прилагаемых примерах вычислений явилось определение величины $\boldsymbol{R_i}$, квалифицированной нами как **работа**, которую способен произвести моль превращающегося вещества, направленной на разрыв, либо трансформацию межатомных связей, при внешнем энергетическом воздействии, и нагреве реакционной среды на 1градус.

Приведенные примеры определения параметра ($\boldsymbol{R_i}$) в уравнении температурной зависимости константы скорости реакции Аррениуса, которому нами придан упомянутый физический смысл, могут быть распространены при кинетическом описании реакций, протекающие в конденсированных средах, а также в твердой фазе, т.е. реакций, для которых использование значений универсальной газовой постоянной (***R***) по нашему мнению – не корректно.

Найденный, постоянный для данной, конкретной реакции, **параметр** $\boldsymbol{R_i}$ (удельная, нормированная к одному молю и 1градусу величина), умноженный на значение температуры (**T**), при которой была зафиксирована скорость реакции, будет соответствовать ее энергоемкости (в общеупотребительном смысле – **энергии активации**) для совершения работы, производимой по фактическому превращению исходного вещества в продукты.

ЛИТЕРАТУРА

1.Картмепл Э., Фоулс Г. В. Валентность и строение молекул. М.: Химия, 1978. 360 с.

2.Яцимирский К. Р., Яцимирский В. К. Химическая связь. М.: Высшая школа, 1975.304 с.

3. Annalen der Physik und Chemie, 1825, Bd. 79, S. 177 – 182 (Poggendorff's Annalen, Bd. 3).

4. Попель П.П.Химия:8 кл.: учебник для общеобразовательных учебных заведений/П.П. Попель, Л.С.Кривля. - К.: ИЦ «Академия», 2008.-240 с.: ил.

5. Лауреаты Нобелевской премии: Энциклопедия: Пер. с англ.– М.: Прогресс, 1992.

6. Храмов Ю.А. Льюис Гилберт Ньютон (LEWIS Gilbert Newton) // Физики: Биографический справочник / Под ред. А.И. Ахиезера – Изд. 2-е, испр. и дополн. – М. Наука, 1983. – С. 171. – 400 с. – 200 000 экз. (в пер.)

7. Э. Шрёдингер. Новые пути в физике: Статьи и речи. — М.: Наука, 1971.

8. А.А. Потапов Ренессанс классического атома. – М.: Издательский Дом «Наука», 2011. – 444 с.

9. «Журнал Русской Физической Мысли», 2013, № 1-12, стр. 78-84

10. Галилео Галилей. Избранные труды в двух томах. — М.: Наука, 1964

11. Асмус В.Ф. Декарт. Классика философской мысли. — М.: Высшая школа, 2006. — 335 с.

12. Собр. соч. Лейбница в 4-х томах. Изд. «Мысль». Серия «Филос. Наследие». Т. 85, 87, 92, 109. – М.: 1982, 1983, 1984, 1989.

13. Ньютон И. Математические начала натуральной философии / Перевод с латинского и примечания А.Н. Крылова. — М.: Наука, 1989. — 688 с.

14.Сурдин В.Г. Астрология и наука. Глава Ньютон и астрология — М.: Век 2, 2007. — (Наука сегодня).

15. Федоткин И.М. На пути к познанию непроявленного мира: К развитию физики и теории физического вакуума, Производство избыточной энергии/ И.М. Федоткин, И.Ю. Бурляй, Р.И. Бельцов, Ю.И. Бурляй. – К.: Техніка, 2005. – 356 с

16. Зельдович Я.Б. Теория вакуума, быть может, решает проблему космологии. УФН, т. 133, вып. 3, 1981.

17. В.В.Мостепаненко, Н.Н.Трунов. Эффект Казимира и его приложения. Москва, Энергоиздат, 1990.

18. Мостепаненко А.М., Мостепаненко В.М. Концепция вакуума в физике и философии. Природа, 1985, №3, с.88-95.

19. Зельдович Я.Б. Возможно ли образование Вселенной "из ничего"? Природа, 1988, №4, с.16-27.

20. Луи де Бройль. Революция в физике (Новая физика и кванты). — 2-е изд. — М. Атомиздат, 1965. — 232 с.

21. Декарт Рене. Рассуждение о методе. Диоптрика. Метеоры. Геометрия. - М.: Изд.: АН СССР, 1953. - 656 с.

22. В. И. Арнольд. Гюйгенс и Барроу, Ньютон и Гук — первые шаги математического анализа и теории катастроф, от эвольвент до квазикристаллов — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. – 1989. – 96 с.

23. Ломоносов М. В. [Заметки о тяжести тел] / Пер. Я. М. Боровского // Ломоносов М. В. Полное собрание сочинений / АН СССР. – М.; Л., 1950–1983.
24. Д.И. Менделеев «Периодический закон» Редакция, статья и примечания Б.М. Кедрова. Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1958. с. 470-517.
25. Дёмин В. Н. Циолковский — М.: Молодая гвардия, 2005. — 336 с.
26. Ацюковский В.А. Общая эфиродинамика. Моделирование структур вещества и полей на основе представлений о газоподобном эфире. Издание второе. М.: Энергоатомиздат, 2003. 584 с.
27. Кучевский В. Б. Анализ категории "материя" М., 1983. — 255 с.
28. Хайтун Сергей. От эргодической гипотезы к фрактальной картине мира: рождение и осмысление новой парадигмы — М: Ком. Книга, 2007.
29. Богородский А. Ф. Всемирное тяготения. — Киев: Наукова думка, 1971. — 351 с.
30.Дрёмин И. М. Физика на Большом адронном коллайдере // УФН : журнал. – 2009. – Т. 179, № 6.
31. Храмов Ю.А.Этвёш Роланд (Лоранд) фон (Eötvös Lorand von) // Физики: Биографический справочник / Под ред. А.И.Ахиезера. − Изд. 2-е, испр. и дополн. − М.: Наука, 1983. − С.312. − 400 с. − 200 000 экз. (в пер.).
32. P. S. Laplace Mecanique celeste, 4, livre X Paris, 1805.
33. Роузвер Н. Т. Перигелий Меркурия. От Леверье до Эйнштейна = Mercury's perihelion. From Le Verrier to Einstein. — М.: Мир, 1985. — 244 с.
34 А. Эйнштейн «Основы общей теории относительности», Собр. науч. труд. в 4-х томах, М., «Наука», 1965, т. 1, с. 457—460.
35. Бом Д. Специальная теория относительности — М., Мир, 1967. — С. 187.
36. Нарликар Дж. Гравитация без формул. − М.: Мир, 1985. − С. 144.
37. Иваненко Д.Д. Сарданашвили Г.А. Гравитация. — 3-е изд. — М.: УРСС, 2008. — 200 с.
38.Понтекорво Б. М., Страницы развития нейтринной физики, "УФН", 1983, т. 141, с. 675;
39. Ермолов П. Ф., Мухин А. И., Нейтринные эксперименты при высоких энергиях, "УФН", 1978, т. 124, с. 385.
40. Емельянов В. М. Стандартная модель и её расширения. − М.: Физматлит, 2007.− 584 с.
41. Намбу Ё. Кварки. − М.: Мир, 1984. − 225 с.
42. Визгин В. П. Развитие взаимосвязи принципов инвариантности с законами сохранения в классической физике. М.: Наука, 1972. 240 с.
43 Максвелл К. Избранные сочинения по теории электромагнитного поля. — М.: ГИТТЛ, 1952. − С. 349. − 687 с.
44. Карлов Н.В., Кириченко Н.А. Колебания, волны, структуры. – М.: Физматгиз, 2003.
44. Ченг Т.-П., Ли Л--Ф., Калибровочные теории в физике элементарных частиц, пер. с англ., М., 1987. Б. А. Арбузов.
45. Луи де Бройль. Революция в физике (Новая физика и кванты). − 2-е изд. −М: Атомиздат, 1965. − 232 с.
46. Ишханов Б.С., Капитонов И.М., Юдин Н.П. «Частицы и атомные ядра». Учебник. – М.: Издательство Московского университета, 2005. 640 с.
47. Клоуз Ф. Введение в кварки и партоны. − М.: Мир, 1982. — 438 с.
48. И.М. Дремин, А.Б. Кайдалов. Квантовая динамика и феноменология сильных взаимодействий // Успехи физических наук, том 176, № 3, с. 275, 2006 г

49. Боголюбов Н.Н., Логунов А.А., Оксак А.И., Тодоров И.Т. Общие принципы квантовой теории поля. − Москва: Наука, 1987. — С. 228.
50. Емельянов В. М. Стандартная модель и её расширения. − М.: Физматлит, 2007. − 584 с.
51. Бэгготт Джим. Бозон Хиггса. От научной идеи до открытия «частицы Бога». — М.: Центрполиграф, 2015. −255 с.
52. Голин Г. М., Филонович С. Р. Джоуль. Об определении механического эквивалента тепла (предисловие) // Классики физической науки. — М.: Высшая школа, 1989. — С. 382—385. — 576 с.
53. Ишлинский А.Ю. Механика: идеи, задачи, приложения. — М.: Наука, 1985. — 624 с.
54. Шееле Карл Вильгельм // Большая советская энциклопедия: [в 30 т.] / под ред. А.М. Прохорова — 3-е изд. — М.: Советская энциклопедия, 1969.
55. И. Г. Ламберт. Феноменология, или Учение о видимости (пер. К. А. Волковой) // Историко-философский ежегодник. М.: Наука, 2006. с. 105—113.
56. Храмов Ю.А. Пикте Марк Август (Pictet Marc-Auguste) // Физики: Биографический справочник / Под ред. А.И. Ахиезера. — Изд. 2-е, испр. и дополн. — М.: Наука 1983. — С. 214. — 400 с.
57. Храмов Ю.А. // Физики: Биографический справочник / Под ред. А.И. Ахиезера. — Изд. 2-е, испр. и дополн. — М.: Наука 1983.— С. 221. — 400 с.
58. Храмов Ю.А. // Физики: Биографический справочник / Под ред. А.И. Ахиезера. — Изд. 2-е, испр. и дополн. — М.: Наука 1983.— С. 133. — 400 с.
59. Храмов Ю.А. // Физики: Биографический справочник / Под ред. А.И. Ахиезера. — Изд. 2-е, испр. и дополн. — М.: Наука 1983.— С. 64. — 400 с.
60. Полак Л.С. Людвиг Больцман — М.: Наука, 1987. — 208 с.
61. Храмов Ю.А. // Физики: Биографический справочник / Под ред. А.И. Ахиезера. — Изд. 2-е, испр. и дополн. — М.: Наука 1983.— С. 38-39. — 400 с.
62. Джеммер. Эволюция понятий квантовой механики. — М.: Наука, 1985. — 384 с.
63. Дж. Говард. Джон Уильям Стрэтт (ЛОР РЭЛЕЙ) УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК 1966 г. Январь. Том 88, вып. 1 – С. 53-160.
64. Шёпф Х.Г. От Кирхгофа до Планка. — М.: Мир, 1981. — 192 с.
65. Томилин К.А. Фундаментальные физические постоянные в историческом и методологическом аспектах — М.: Физматлит, 2006. — 368 с.
66. Гуревич В. Л., Дзялошинский И.Е. Петер Иозеф Вильгельм Дебай. Биография и очерк научной деятельности. Комментарии // Дебай П. Избранные труды. Статьи 1909—1965. — Л.: Наука, 1987. — С. 515-542.
67. Григорьев Б. А., Цветков Ф. Ф. Тепломассообмен: Учеб. пособие — 2-е изд. — М: МЭИ, 2005.
68. https://utmagazine.ru/posts/18108-svet-mozhet-stat-osnovnoy-formoy-peredachi-teplovoy-energii.
69. Polder D, Van Hove M Phys. Rev. B 4 3303 (1971).
70. Левин М Л, Полевой В Г, Рытов С М ЖЭТФ 79 2087 (1980).
71.Loomis J J, Maris H J Phys. Rev. B 50 18517 (1994).
72.Pendry J B / . Phys.: Condens. Matter 11 6621 (1999).
73. Volokitin A I, Persson B N J Phys. Rev. B 63 205404 (2001); Phys. Low-Dim. Struct. (5/6) 151 (2001).

74. Volokitin A I, Persson B N J Phys. Rev. B 69 045417 (2004).
75. Volokitin A I, Persson B N J Письма в ЖЭТФ 78 926 (2003).
76. Рытов С М Теория электрических флуктуации и теплового излучения (М.: Изд-во А Н СССР, 1953).
77. Левин М Л, Рытов С М Теория равновесных тепловых флуктуации в электродинамике (М.: Наука, 1967).
78. Rytov S M, Kravtsov Yu A, Tatarskii V I Principles of Statistical Radiophyics Vol. 3, 2nd ed. (New York: Springer, 1989).
79. Volokitin A I, Persson B N J Phys. Rev. Lett. 91 106101 (2003)
80. Бессонов Л. А. Теоретические основы электротехники. Электрические цепи. — 11-е издание. — М.: Гардарики, 2007.
81.Волокитин А.И. Сила фрикционного увлечения Казимира между SiO_2 зондом и покрытой графеном SiO_2 подложкой. Письма в ЖЭТФ, 2016, том 104, выпуск 7, С. 534–539.
82. S. Kuehn, R. Loring, J. Marohn, Physics Review Letters, 96, 156103 (20 April 2006).
83. Yablonovitch E. // Phys. Rev. Lett. 1987. V.58. P.2059—2062.
84. Стефана-Больцмана закон излучения // Физическая энциклопедия : [в 5 т.] / Гл. ред. А.М. Прохорова. — М.: Советская энциклопедия (тт. 1—2); Большая Российская энциклопедия (тт. 3—5), 1988—1999.
85. Терентьев И. В. История эфира. — М.: ФАЗИС, 1999. — 176 с.
86. Энергоинформационные поля функциональных систем / Под ред. Судакова К.В., М., НИИ НФ РАМН, 2001.
87. Химия комплексов “гость-хозяин. Синтез, структуры и применения / Под ред. Фегтле Ф., Вебера Э. М.: Мир, 1998.
88. C. Zener, Phys. Rev., **37**,556; **38,** 277**,** 1931
89. Смирнова Н. А., Методы статистической термодинамики в физической химии 2 изд., М., 1982;
90. Смирнов А.П. «Точное естествознание – основа миропонимания» На сайте http: // www.physical-congress.spb.ru
91. Всеобщая история химии. Возникновение и развитие химии с древнейших времен до XVII века. − М.: Наука, 1980. 399 с
92. Василий Валентин, Алхимические трактаты / Пер. В. фон Эрцен-Глерона. К.: Автограф, 2008.
93. Фигуровский Н. А. Очерк общей истории химии. От древнейших времен до начала XIX века. − М.: Наука, 1969. 455 с.
94.Храмов Ю.А. Бойль Роберт // Физики: Биографический справочник / Под ред. А.И. Ахиезера − Изд. 2-е, испр. и дополн. − М.: Наука. 1983. − С. 37. − 400 с.
95.Храмов Ю.А. Лавуазье Антуан Лоран (Lavoisier Antoine Laurent) // Физики: Биографический справочник / Под ред. А.И. Ахиезера. − Изд. 2-е, испр. и дополн. − М.: Наука., 1983. − С. 150. − 400 с.
96. Менделеев Д. И. Периодический закон. Основные статьи. − М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 111
97. А. М. Бутлеров. Избранные работы по органической химии. − М.,Изд-во АН СССР, 1951.
98. Соловьев Ю.И., Куренной В.И. Якоб Берцелиус. М., Наука. 1980, 320 с.

99. Волков В. А., Вонский Е. В., Кузнецова Г. И. Выдающиеся химики мира. — М.: Высшая школа, 1991. 656 с.
100. *Быков Г. В.* История классической теории химического строения. — М., 1960.
101. Коссель Альбрехт //Большая советская энциклопедия: [в 30 т.] / под ред. А.М. Прохорова — 3-е изд. — М.: Советская энциклопедия. 1969.
102. Яцимирский К. Р., Яцимирский В. К. Химическая связь. М.: Высшая школа, 1975.304 с.
103. Meyer J. L. Die Modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die Chemische Statik. – Maruschke and Berendt, Breslau, 1864 – P. 139].
104. Mendelejeff D. Zur Geschichte der periodischen Gesetzt. // Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1880. B. 13. S. 1796-1804.
105. Paneth F. Die Entwicklung und der heutige Stand unserer Kenntnisse über das natürliche System der Elemente (Zum 100-jährigen Jubiläum von Lothar Meyer's Geburtstag). // Naturwissenschaften. 1930. – Bd. 18. –S. 964–976.
106. Храмов Ю.А. Аррениус Сванте Август // Физики: Биографический справочник / Под ред. А.И. Ахиезера. − Изд. 2-е, испр. и дополн. − М.: Наука., 1983. − С. 20. − 400 с.
107. Черчиньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана. − М.: Мир. 1978. − 495 с.
108. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. − М.: Мир, 2000. −176 с.
109. Перрен Жан Батист // Большая советская энциклопедия [в 30 т.] / под ред. А.М.Прохорова — 3-е изд. — М.: Советская энциклопедия, 1969.
110. Уилсон М. Американские учёные и изобретатели / Пер. с англ. В.Рамзеса; под ред. Н. Тренёвой. — М.: Знание 1975. — С. 121-131.
111. Дж. Слэтер. Электронная структура молекул. — М.: Мир, 1965. — 587 с.
112.ГлесстонС, Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций, пер. с анг., М., 1948;
113. Абаренков И.В., Братцев В. Ф., Тулуб А. В. Начала квантовой химии. — М.: Высшая школа, 1989. — С. 303;
114. Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. — М.: Мир, 2001. — С. 519
115. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия: Пер. с англ. – М.: Мир, 1967. 380 с.
116. Барановский В.И. Квантовая механика и квантовая химия: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. 384 с.
117. Полак Л. С. М. Планк и возникновение квантовой физики // *Планк М.* Избранные труды. — М.: Наука, 1975. — С. 685—734.
118. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсибилизированный фотоэффект. — М.: Наука, 1980. — С. 384.
119. Абаренков И.В. Братцев В. Ф., Тулуб А. В. Начала квантовой химии. — М.: Высшая школа, 1989. — С. 303. 78. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С.Ахметов. – 3-е изд. – М.: Высшая школа, 2000. – 743с.
120. Е. Т. Денисов. Кинетика гомогенных химических реакций. — М.: Высшая школа, 1988. — 391 с.
121. Зайцев, О.С. Общая химия. Строение веществ и химические реакции / О.С.Зайцев. – М.: Химия, 1990.
122. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии, 4-е изд. / Пер. с англ.,под редакцией В.Ф.Травеня – М.: Химия, 1991

123. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981.
124. Hoimberg A., Bibliographi över J.J. Berzelius, dl 1—2, Stockh., 1933—36; suppi. 1—2, Stockh., 1936—53.
125. Кудрявцев П. С. Фарадей. – М.: Просвещение, 1969. – 169 с.
126. Родный Н. И., Соловьёв Ю. И. Вильгельм Оствальд, 1853 – 1932. – М.: Наука, 1969.
127. Волков В. А., Вонский Е. В., Кузнецова Г. И. Выдающиеся химики мира. — М.: Высшая школа, 1991. – 656 с.
128. В. А. Волков. Химики. - Киев, Наукова думка, 1984.
129.Атрощенко В.И. Творческая деятельность Ивана Евграфовича Ададурова // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 1963. — № 3.
130. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. М.: Изд-во МГУ, ч. I, 1963; ч. II, 1964; ч. III, 1970.
131. Кобозев Н.И. В кн.: Современные проблемы физической химии. Т. 3. М.: Изд-во МГУ, 1968,с. 3–60.
132.Рогинский, С.З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях / ***С.З. Рогинский*** ; АН СССР, Ин-т физ. химии. – М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1948.
133. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987.
134. Музыкантов В.С., Яблонский Г.С. Академик Георгий Константинович Боресков (1907–1984): Краткий очерк о жизни и творчестве // Академик Георгий Константинович Боресков: Очерки. Материалы. Воспоминания / Отв. ред. В.Н.Пармон. – Новосибирск: Ин-т катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, 1997. – С. 13.
135. Ададуров, И.Е. Зависимость между совпадающей длиной волны катализатора, абсолютной температурой начала реакции и направлением реакции // Журнал физической химии. - 1931. - Т.2. - №1. - С.142-146.
136. Крылов, О.В. Гетерогенный катализ / О.В. Крылов. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. - 679с.
137. Боум, А. Квантовая механика: основы и приложения / А. Боум. - М.: Мир, 1990.-720с.
138. Трохимец А.И., Мардилович П.П., Лысенко Г.Н.. Оптические методы в адсорбции и катализе. – Изд-во: Иркутск.-1980.- 42. - С. 153.139. Паукштис Е. А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. – 254.
140.Инфракрасная спектроскопия. Методическая разработка. - Московский государст-венный университет имени М. В. Ломоносова. Факультет наук о материалах. Москва 2011, С. 88.
141. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических сое-динений, Издательство МГУ, 1997. - 88 с.
142. Родригес, Энрике Грасиан. В поисках формы. Гук. Закон Гука // Наука. Величайшие теории. — М.: Де Агостини, 2015. — Вып. 40.
143. Einstein, A. Quantentheorie der Strahlung / A. Einstein // Physikalische Zeitschrift.-V. 18.-P. 121-128.
144. Блох, А.Г. Теплообмен излучением. Справочник / А.Г Блох, Ю.А. Журавлев, Л.Н. Рыжков. - М.: Энергоатомиздат, 1991. - 432 с.

145. Стефана-Больцмана закон излучения // Физическая энциклопедия : [в 5 т.] / Гл. ред. Прохоров А.М. — М.: Советская энциклопедия (тт. 1—2); Большая Российская энциклопедия (тт. 3—5), 1988—1999.
146. Wien, W. Über die Energieverteilung im Emissionsspektrum eines schwarzen Körpers / W. Wien // Annalen der Physik und Chemie. - 1895. - V. 294. - P. 662-669.
147. Грибов, Л.А. От теории спектров к теории химических превращений / Л.А. Грибов. - М.: Эдиториал УРСС, 2001.-368 с.
148. Волькенштейн, М.В. Колебания молекул / М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Ельяшевич. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Наука, 1972. - 700с.
149. Сивин, С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды / С. Сивин.-М.: Мир, 1971.-488с.
150. Коптев, Т.е. Расчет колебаний молекул / Г.С. Коптев, Ю.А. Пентин. — М.: МГУ, 1977.-208с.
151. Грибов, Л.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул / Л.А. Грибов, В.А. Дементьев. - М.: Наука, 1981. - 356с.
152. Грибов, Л.А. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул / Л.А. Грибов. - М.: Изд-во АН СССР, 1963.- 152 с.
153. Грибов, Л.А. Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул / Л.А. Грибов. - Л.: Изд-во ЛГУ, 1965. - 123 с.
154. Грибов, Л.А. Колебания молекул и определение путей реакций присоединения и разложения / Л.А. Грибов // Журнал физической химии. - 2001. Т. 75.-№8.-С. 1403- 1408.
155. Грибов, Л.А. К вопросу о поиске путей химических реакций изомеризации и их энергий активации / Л.А. Грибов // Журнал физической химии. 2001. - Т. 75. - №1. - С. 83 - 88.
156. Грибов, Л.А. Колебания молекул и изомеризация бензола в ациклические структуры / Л.А. Грибов // Журнал физической химии. - 2001. - Т. 75. - №2. -С. 290-293.
157. Грибов, Л.А. Некоторые особенности проявления изотопного эффекта при структурных превращениях молекул / Л.А. Грибов, В.И. Баранов, В.А. Дементьев // Журнал структурной химии. - 2007. - Т. 48. - №3. - С. 439-444.
158. Грибов, Л.А. Некоторые общие закономерности процессов распознавания образов сложными молекулярными системами / Л.А. Грибов // Журнал физической химии. - 2004. - Т. 78. - №2. - С. 295 - 299.
159. Старик, А.М. Влияние колебательного возбуждения молекул на динамику горения смесей H_2 + воздух / А.М. Старик, Н.Г. Даутов //Кинетика и катализ. - 1996. - Т. 37. - №3. - С. 346 - 365.
160. Способ получения водорода и энергии при разложении молекул воды, а также ее доочистки и активации, включая и активацию воды, входящей в кровь живого организма, и устройство для его осуществления: пат. 2235057 Российская Федерация: МПК C 01 B 3/02 / Ю.П. Рассадкин; заявитель и патентообладатель Рассадкин Ю.П. - № 2002109193/15; заявл. 10.04.02; опубл. 27.08.04.
161. Способ целенаправленного разрушения молекулярных структур: пат. 2056160 Российская Федерация: МПК B 01 J 19/08 / А.Н. Салманов, Л.В. Цивинская, Ю.П. Борисевич; заявители Салманов А.Н., Цивинская Л.В., Борисевич Ю.П.; патентообладатель Салманов А.Н. - № 92010737/26; заявл.
07.12.92; опубл. 20.03.96.

162. Killelea, D. R. Bond-Selective Control of a Heterogeneously Catalyzed Reaction / D. R. Killelea, V. L. Campbell, N. S. Shuman, A. L. Utz // Science.- 2008. P. 790-793.
163. Материалы “Всероссийской рабочей химической конференции “Бутлеровское наследие-2011”. Т.25. №5 http://butlerov.com/bh-2011/.
164. Козловцев В.А., Максименко И.Ю., Навроцкий В.А., Навроцкий А.В. Пат. 2349381 Российская Федерация, МПК B 01 J 37/00. Способ подбора состава катализатора. ГОУ ВПО ВолгГТУ. 2009.
165. Климова И.Ю., Козловцев В.А., Навроцкий В.А., Навроцкий А.В. Физико-химические принципы выбора катализаторов и температурных параметров синтеза бутадиена-1,3. Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 7 : межвуз. сб. науч. ст. ВолгГТУ. Волгоград. 2010. №2. С.72-78.
166. Козловцев В.А., Климова И.Ю., Навроцкий В.А., Навроцкий А.В., Попов Ю.В., Шишкин Е.В. Квантово-химический подход к выбору гетерогенного катализатора синтеза N-метиланилина. Бутлеровские сообщения. 2008. Т.14. №4. С.38-45.
167. Шелимов Б. Н., Нетрадиционные методы активации оксидных катализаторов с нанесенными ионами переходных металлов. Российский Химический Журнал. Том XLIV (2000) № 1, Катализ на пути в XXI век. Выпуск 1. с.57-71.
168. Прибытков А С. Активация Pd- и Pt- нанесенных катализаторов облучением ускоренными электронами автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.15 /А.С. Прибытков – М, 2007.
169.Активация катализаторов синтеза углеродных наноматериалов : монография / Е.А. Буракова, А.Е. Бураков, А.Г. Ткачев. – Saarbrucken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG.2012. – 110 с. – ISBN 978-3-8484-0470-4.
170. Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Эфендиев М.Р., Гусейнова Э.М., Шакунова Н.В., Мурадова П.А. Микроволновое стимулирование реакции деалкилирования толуола с водяным паром в присутствии Ni-Co-Cr/Al_2O_3/Al–катализатора. // Нефтехимия, 2012, *том* 52, №3, с.211-214.
171. Peri A. Muradova, Yuriy N. Litvishkov. Synthesis and Investigation of the Activity of Cu-Cr-Co/Al2O3/Al-Catalysts in the Microwave Radiation-Stimulated Reaction Joint Deep Oxidation of Hydrocarbons and Carbon Monoxide. Modern Research in Catalysis, 2016, 5, 11-18.
172. Литвишков Ю.Н., Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю., Шакунова Н.В., Мурадова П.А. Фараджев Г.М. Влияние СВЧ нагрева на формирование текстурных характеристик оксида алюминия. «Химические проблемы» № 2, 2008, с. 241-243.
173. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавшукова С.Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. – М.: Химия, 2003. – 220 с.
174. Гетерогенно-каталитические промышленные процессы под действием электромагнитного излучения СВЧ-диапазона: монография /Р.Р. Даминев [и др.]. - М.:Химия, 2006. 144 с.
175. Применение электромагнитного сверхвысокочастотного излучения для каталитического дегидрирования углеводородов / И.Х. Бикбулатов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. -2002. -№ 2. - С. 19-24.
176. Gedye R., Smith F., Westway K., Ali H., Baldisera L., Laberge L., Rousell J. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. Tetrahedron Lett. 1986. Vol.27. No.3. P.279-282.
177. Бердоносов, С.С. Микроволновое излучение в химической практике / С.С. Бердоносов, Д.Г. Бердоносова, И.В. Знаменская // Химическая технология. - 2000.-№ 3.-С. 2 - 8

178. Даминев Р.Р. Гетерогенно-каталитические промышленные процессы в электродинамических реакторах. Докт. дисс. Уфа: УГНТУ. 2006. 260с.
179. Микроволновая химия. Бердоносов С.С. Соросовский образовательный журнал. 2001. Т.1. №1 С.32-38. [
180. Ю.Н.Литвишков, В. Ф. Третьяков, Р. М. Талышинский М. Р. Эфендиев Э. М. Гусейнова, Н. В. Шакунова П.А. Мурадова. Синтез пористого Al/Al_2O_3- носителя катализатора, стимулируемый электромагнитным излучением СВЧ-диапазона. Катализ в промышленности №1, 2012. Стр.69-74 ЗАО «Калвис».
181. Литвишков Ю.Н., Зульфугарова.С.М., Шакунова Н.В., АлескероваЗ.Ф., Фараджев Г.М., Некоторые закономерности жидкофазного окисления м-ксилола в присутствии $Co-Mn/Al_2O_3/Al$-каркасного катализатора. //Нефтепереработка и нефтехимия, М № 12, 2005, с.21-23
182. Литвишков Ю.Н., Гасанкулиева Н.М., Зульфугарова С.М., Мурадова П.А., Шакунова Н.В., Кашкай А.М., Марданова Н.М. Исследование характеристических параметров СВЧ-поглощающих носителей активной массы катализаторов для реакций стимулируемых микроволновым излучением // Нефтепереработка и нефтехимия №4, 2015, с.33-37.
183. Рябцев А. Н. Ультрафиолетовое излучение //Физическая энциклопедия / Гл. ред. А.М. Прохорова — М.: Большая Российская энциклопедия. 1998. — Т. 5. — С. 221.
184. Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., ЭфендиевМ.Р.,ГусейноваЭ.М., Шакунова Н.В., Мурадова П.А., Синтез пористого А1/ $A1_2O_3$– носителя для катализаторов реакций, стимулируемых электромагитным излучением СВЧ- диапазона. // Нанотехнологии наука и производство. Москва, №1 (10) 2011, с 5-11.
185. P.A. Muradova, V.F. Tretyakov, S.M. Zulfugarova, R.M. Talishinskiy, Yu.N. Litvishkov. Synthesis of Zn-B-P/Al/Al_2O_3-Acylation Catalyst Diethylamino M-Toluic Acid under Exposure to Radiation of Microwave Range In-ternational Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS) ISSN: 2394-3661, Volume-2, Issue-12, December 2015. P.24-26.
186. Ю. Н. Литвишков, С. М. Зульфугарова, З. Ф. Алескерова, Н. М. Гасангулиева, Н. В. Шакунова, А. Г. Аскеров. Микроволновый синтез ферритов (Co, Ni, Cu, Zn) // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 5., С. 679-687.
187. П. А. Мурадова, С. М. Зульфугарова, Н. В. Шакунова, Э. М. Гусейнова, А. И. Аскерова, Ю. Н. Литвишков. Оценка эффективности катализаторов реакции совместного глубокого окисления углеводородов. // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 7.,С. 53-58.
188. P.A.Muradova, S.M.Zulfugarova, M.R.Efendiyev, N.V.Shakunova, E.M.Guseynova and Yu.N.Litvishkov. Kinetics Stimulate Microwave Radiation Acylation Reaction of Diethylamine M-Toluic Acid in the Presence of Zn-B-P/Al_2O_3/Al Catalyst P.A.Muradova, S.M.Zulfugarova, M.R.Efendiyev, N.V.Shakunova, E.M.Guseynova and Yu.N.Litvishkov.// Elixir Appl. Chem. 96 (2016) 41416-41419.
189.Литвишков Ю.Н. СВЧ-технологии в гетерогенном катализе. Материалы Азербайджано-Российского симпозиума с международным участием. «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Баку, 28-30.09. -2010г. KL14. — С.30.
190. Ю.Н. Литвишков, С.М. Зульфугарова, М.Р. Эфендиев, Э.М. Гусейнова, Н.В. Шакунова, А.И. Аскерова, П.А. Мурадова, Л.А. Кулиева. Исследование некоторых характеристических параметров носителей гетерогенных катализаторов при воздействии электро-магнитного излучения СВЧ диапазона. //Химические проблемы. №2, 2014, с. 126-132.

191. Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. / Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 5. С. 435–453. 8
192. Кашковский В.И. / Перспективы механо- и СВЧ-химии в гетерогенных каталитических процессах. // Катализ и нефтехимия, 2003, №11, С.78-84.
193. Bykov Yu.V., Rybakov K.I., Semenov V.E. High-temperature microwave processing of materials // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 34. 2001. P. R55-R75.
194. Юнусова, Л.М. / Интенсификация процесса дегидрирования этилбензола с применением энергии микроволн / Л.М. Юнусова, А.Г. Лиакумович, Р.А. Ахмедьянова, Р.С. Яруллин, Х.В. Мустафин // Катализ в промышленности. - 2010. - №2. - С. 39-41.
195. Якупов А.А., Екимова А.М., Зиятдинов А.Ш., Гильманов Х.Х., Лиакумович А.Г., Ахмедъянова Р.А., Яруллин Р.С., Мустафин Х.В., Мюллер Р.Ф. / Интенсификация процесса термического пиролиза углеводородов с использованием микроволнового излучения // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – №6. – С.22 – 24.
196.Мурадова П.А., Зульфугарова С.М., Гасанкулиева Н.М., Шакунова Н.В., Литвишков Ю.Н., Гюльмалиев Э.А., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. О влиянии микроволновой активации воды на деалкилирование толуола с водяным паром в присутствии Ni-Co-Cr/Al/Al_2O_3-катализатора. //НефтеГазоХимия, 2016. №3, С.23-27.
197. Петрова Е.М., Юнусова Л.М., Богачева Т.М., Ахмедьянова Р.А. Эффект микроволнового излучения в химических реакциях. // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т.18, №3, С. 28-32.
198. Celzard, A. Critical concentration in percolating systems containing a highaspect-ratio filler [text] / A. Celzard, E. McRae, C. Deleuze, M. Dufort, G. Furdin, J. F. Marêché // Physical Review B. — 1996. —Vol. 53., №10.— P. 6209-6214.
199. Martin, C. A. Formation of percolating networks in multi-wall carbonnanotube–epoxy composites [text] / C. A. Martin, J. K. W. Sandler, M. S. P. 152 Shaffer, M. K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, A. H. Windle // Composites Science and Technology. — 2004. — Vol. 64., №15.— P. 2309-2316
200. P.A. Muradova, V.F. Tretyakov, S.M. Zulfugarova, R.M. Talishinskiy, Yu.N. Litvishkov Synthesis of Zn-B-P/Al/Al_2O_3-Acylation Catalyst Diethylamino M-Toluic Acid under Exposure to Radiation of Microwave Range. International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS) ISSN: 2394-3661, Volume-2, Issue-12, December 2015
201. Журавлёва Л.В. Электроматериаловедение. -М.: Изд. центр «Академия»; ИРПО, 2000. - 312с.
202. Зульфугарова С.М., Аскеров А.Г., Гасанкулиева Н.М., Шакунова Н.В., Алескерова З.Ф., Литвишков Ю.Н. Талышинский Р.М. Новый метод исследования поверхностной кислотности гетерогенных катализаторов термодесорбцией аммиака под воздействием электромагнитного СВЧ-излучения. // НефтеГазоХимия. 2017,№1, с. 54-59.
203. Фролов А.В. Альтернативная энергетика. //Новая Энергетика 2003, № 2, С. 5.
204. Опарин Е.Г. Физические основы бестопливной энергетики. Ограниченность второго начала термодинамики, М., «Едиториал УРСС», 2003. – 136 с.
205. . Бродянский В. М. Вечный двигатель – прежде и теперь. – М.: Физматлит, 2001. – 260с.
206. Геннис Р. Биомембраны. Молекулярная структура и функции: перевод с англ. = Biomembranes. Molecular structure and function (by Robert B. Gennis). — 1-е издание. — М.: Мир, 1997.

207. Холл Д., Рао К. Фотосинтез: Пер. с англ. — М.: Мир, 1983.
208. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. — М.: Мир, 1973. — 280 с.
209. Биохимия человека / Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В. — М., 1993. — Т. 1-2. — 779 с.
210. Ленинджер А. Основы биохимиии. — М.: Мир, 1985. — Т. 1. — 367 с.
211. Ярыгин В.Н., Васильева В.И., Волков И.Н., Синельщикова В.В. Учебник по биоогии. 5-е изд., испр. и доп. - М.: Высшая школа, **2003**. Кн.1 - 432с.,
212. Албертс Б., Брей Д., Льюис Дж., Рэфф М., Робертс К., Уотсон Дж.Молекулярная биология клетки: В 3-х т. 2-е изд., перераб. и доп. Т. 1. Пер. сангл.-М.:Мир,1994.-517с., ил.
213. Каранфил В.Г., Олиференко Н.М., Маслоброд С.Н. Использование метода энергоинформационного воздействия для изменения химических свойств жидкости // Там же, с. 730-732.
214. В.Г. Каранфил, С.Н. Маслоброд. Как долго может сохраняться в семенах память об энергоинформационном воздействии? // Материалы XIX Международного научного симпозиума “Нетрадиционное растениеводство. Селекция и генетика. Эниология. Экология и здоровье”, Симферополь. 2010, с.750-752.
215. Маслоброд С.Н., Каранфил В.Г. Индукция левизны и правизны у растений с помощью торсионных технических устройств и мыслеобразов // Материалы IX Международного Симпозиума “Нетрадиционное растениеводство. Эниология. Экология и здоровье”. Симферополь, 2000, с.634-635.
216. С. Кернбах, О. Кернбах. Достоверная детекция слабых излучений ЭИС методом. ЖФНН, 2016. 4(14): с.65–79,
217. Полевое глубинное воздействие на расплавы металлов. Клюев А.В., Курапов С.А., Панов В.Ф. Сб. статей по материалам Второй международной конференции “Деформация и разрушение материалов и наноматериалов”. М: ИМЕТ им. Бойкова РАН, 2007. С 144.
218. А.В. Клюев, С.А. Курапов, В.Ф. Панов, В.В. Стрелков, Н.А. Кокарева, А.Е. Бояршинов. Структура и механические свойства металлов после обработки расплава в нестационарном электромагнитном поле волнового излучателя. Металловедение и термическая обработка металлов, (7), 2009.
219. Широносов В. Г. Способ получения твердого вещества из кристаллизуемой жидкости. Патент RU 2316374
220. Алехин О. С. Бобров А. П. Герасимов В. И. Зарембо В. И. Некрасов К. В. Саргаев П. М. Суворов К. А. Способ управления процессом кристаллизации. Патент РФ № 2137572. (12.29. 1998.
221. Лен Ж.-М. «Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы». Новосибирск: Наука, 1998. — 334 с.;
222. Эткин В.А. О потенциале и движущей силе лучистого теплообмена. // Вестник Дома ученых Хайфы, 2010.-Т.XX. - С.2-6.).
223 Юзвишин И. И. Информациология.- М., 1996.
224. Боровков А. Теория вероятностей. М.: Наука, 1978, с.278.
225. Судакова К.В. Информационный феномен в жизнедеятельности. М.: РПАМО, 1999.
226 Савельев И. В. Курс общей физики. Т.3. Оптика, атомная физика, физика ядра и элементарных частиц. М.: Наука, 1989.

227. К.П. Мищенко и А.А. Равделя «Краткий справочник физико-химических величин» под редакцией, Л.: Химия, 1974 г. – 200 стр.
228 Ш.К. Гиматудинов, А.И. Ширхивский. Физика нефтяного и газового пласта / - М.: Недра, 1982. 311 с.
229. Иванов, Б.Н. К вопросу о характеристиках ассоциативности сложных жидкофазных органических систем и их математическом отображении. Часть II. // Вестник Казан. технол. ун-та. 2007. № 3-4. С. 161-171.
230. Б.Н. Иванов, А.В. Дацков, Р.Н. Костромин, А.К. Мезиков С.Ю., Горбунов Исследование ассоциативной природы сложных жидкофазных органических систем тепловизионными методами // Вестник Казан. технол. ун-та. 2007. №3-4. С.135-142.
231. Иванов, Б.Н. Структурополагающие основы ассоциативных процессов нефтепереработки. Сообщение 1 // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. №6. С. 23-27.
232. Н. Иванов, В.С. Минкин, Е.Л. Древницкая. Основы методологии создания рациональной классификации совместимости нефтей и ПАВ. Часть 1. Научно-технический вестник Поволжья, 2013г. №3, С.11-18.
233. П.А. Мурадова, Ш.А. Дадашева, Л.А. Кулиева, М.Р.Эфендиев, Ю.Н. Литвишков. Исследование реакции глубокого окисления н-бутана и монооксида углерода в импульсном режиме в присутствии Cu-Cr-Co/Al_2O_3/Al-каркасных катализаторов. // Химические проблемы №2, 2005 с.143-146.
234.П.А.,Мурадова С.А.Джафарова, Ж.М.Сейфуллаева, М.Р.Эфендиев, Ю.Н.Литвишков. Кинетические закономерности глубокого окисления н-бутана и монооксида углерода в присутствии Cu-Cr-Co/Al_2O_3/Al-каркасных катализаторов. Азербайджанский Химический Журнал №2, 2007 с. 29-36
235.Шакунова Н.В., Зульфугарова С.М., Алескерова З.Ф.,Фараджев Г.М. Литвишков Ю.Н. Некоторые закономерности жидкофазного окисления м-ксилола в присутствии Co-Mn/Al_2O_3/Al-каркасных катализаторов // Нефтепереработка и Нефтехимия., Москва, №12, 2005г., с.21-23.
236. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, М., 1974; Киреев В. А., Курс физической химии, 3 изд., М., 1975.

Юрий Николаевич Литвишков - азербайджанский химик, доктор химических наук, профессор, член - корреспондент Национальной Академии Наук Азербайджана, по специальности физическая химия, химическая кинетика и катализ. Является автором двух монографий, более 350 научных трудов, в том числе 80 изобретений в области разработки новых эффективных катализаторов для промышленно-важных процессов окислительного аммонолиза ароматических и алифатических углеводородов в газовой и жидкой фазах, восстановительного аминирования ряда кислородсодержащих ароматических и алифатических соединений, совместного глубокого окисления углеводородов и монооксида углерода, деалкилирования толуола с водяным паром, жидкофазного окисления ароматических углеводородов в карбоновые кислоты, прямого ацилирования ароматических и алифатических аминов карбоновыми кислотами и др.

В настоящее время занимается разработкой научных основ получения поглощающих свехвысокочастотное электромагнитное излучение (СВЧ) гетерогенных катализаторов и СВЧ-технологий гетерогенного катализа реакций, осуществляемых при стимулирующем воздействии микроволнового поля.

Разработанный на основе исследованных реакций ряд промышленных азотсодержащих фунгицидов внедрен в промышленном масштабе в качестве присадок к изоляционным покрытиям магистральных газопроводов, повышающих их биостойкость при биокоррозионном воздействии почвенных микроорганизмов.