

Как хорошо известно любому химику, да и не одним только химикам, молекула азота двухатомна, а атомы азота связаны в ней между собой тройной связью с длиной 110 пм и очень высокой энергией диссоциации (941.64 кДж/моль), в силу чего молекулярный азот обладает весьма резко выраженной химической инертностью [1]. Для него, однако, ныне известны три кристаллические модификации, две из которых, а именно α -форма с кубической решеткой и β -форма с гексагональной решеткой существуют при нормальном давлении (101325 Па), третья же (γ -форма) с тетрагональной решеткой - лишь при давлении выше 350 МПа. При этом в узлах кристаллической решетки каждой из этих трех модификаций находятся молекулы N_2 [1]. До настоящего времени нет никаких сведений о существовании каких-либо простых веществ помимо N_2 , содержащих атомы указанного химического элемента; насколько нам известно, до сих пор никем не предпринималось и попыток с помощью современных квантово-химических методов расчета подтвердить или опровергнуть возможность существования достаточно устойчивых молекул азота с числом атомов более 2. В связи с этим в настоящем сообщении нами будет рассмотрена возможность существования полиатомных молекул азота с четным числом атомов, а именно N_4 , N_6 , N_8 и N_{10} , исходные структуры которых представлены в Таблице 1. Расчет молекулярных структур указанных в Таблице 1 полиатомных молекул азота был проведен посредством метода QCISD, описанного в работе [2] в сочетании с программным пакетом Gaussian09 [3], апробированным нами ранее в целом ряде работ, в частности [4,5]. Как и в только что процитированных работах, соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывалось вычислением вторых производных энергии по координатам атомов; при этом все частоты имели действительные и положительные значения. Квантово-химические расчеты были осуществлены в Казанском Филиале Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (<http://kbjssc.knc.ru>). Таблица 1 - Некоторые теоретически возможные структуры полиатомных молекул азота с четным числом атомов от 4 до 10

Валовая формула	Структурная формула	N_4	N_4	N_6	N_6	N_8	N_8	N_{10}	Результаты
Согласно результатам проведенных нами расчетов, устойчивыми являются только три из семи приведенных в Таблице 1 структур полиатомных молекул азота, а именно обе структуры N_4 и структура N_6 в виде «открытой книги»; все они показаны на Рис. 1. Значения стандартных термодинамических характеристик изучаемых соединений, рассчитанные с использованием метода G3, описанного в работе [6], представлены в Таблице 2; данные о геометрических параметрах вышеуказанных устойчивых структур представлены в Таблице 3.									
Таблица 2 - Стандартные термодинамические параметры образования молекул N_4 , N_6 , N_8 и N_{10}									
Структура	DN_4^0	298	kJ/mole	S_4^0	298	J/mole•K	DG_4^0	298	kJ/mole
N_4	771.6		248.6						
N_6	810.8		771.0		230.9		815.6		
N_8	Устойчивой структуры не образуется		1009.5		278.2		1096.7		
N_{10}	Устойчивой структуры не образуется								

Устойчивой структуры не образуется а б в Рис. 1 - Структуры устойчивых полиатомных молекул азота согласно данным метода QCISD: а- N₄ с конфигурацией прямоугольника, б- N₄ с конфигурацией правильного тетраэдра, в- N₆ с конфигурацией в виде «открытой книги» Таблица 3 - Параметры молекулярной структуры четырех- и шестиатомных молекул азота

Молекула N₄ (прямоугольник) Длины связей N-N, пм Валентные углы, град (N₁N₂) 154.6 (N₁N₂N₃) 90.0 (N₂N₃) 127.1 (N₂N₃N₄) 90.0 (N₃N₄) 154.6 (N₃N₄N₁) 90.0 (N₄N₁) 127.1 (N₄N₁N₂) 90.0 Торсионные (диэдрические) углы, град (N₁N₂N₃N₄) 0.0 (N₂N₃N₄N₁) 0.0 (N₃N₄N₁N₂) 0.0 (N₄N₁N₂N₃) 0.0 Молекула N₄ (тетраэдр) Длины связей N-N, пм Валентные углы, град (N₁N₂) 146.7 (N₁N₂N₃) 60.0 (N₁N₃) 146.7 (N₁N₂N₄) 60.0 (N₁N₄) 146.7 (N₁N₃N₂) 60.0 (N₂N₃) 146.7 (N₁N₃N₄) 60.0 (N₂N₄) 146.7 (N₁N₄N₂) 60.0 (N₃N₄) 146.7 (N₁N₄N₃) 60.0 Торсионные (диэдрические) углы, град (N₁N₂N₃N₄) 70.6 (N₂N₃N₄N₁) - 70.5 (N₃N₄N₁N₂) - 70.6 (N₄N₁N₂N₃) - 70.5 Молекула N₆ («открытая книга») Длины связей N-N, пм Валентные углы, град (N₁N₂) 147.8 (N₁N₂N₅) 109.1 (N₂N₃) 153.0 (N₂N₅N₄) 95.3 (N₃N₆) 147.7 (N₅N₄N₃) 95.3 (N₆N₁) 125.8 (N₄N₃N₆) 109.1 (N₂N₅) 147.7 (N₃N₆N₁) 95.3 (N₅N₄) 125.8 (N₆N₁N₂) 95.3 (N₄N₃) 147.7 (N₂N₃N₄) 84.7 (N₂N₃N₆) 84.7 (N₃N₂N₁) 84.7 (N₃N₂N₅) 84.7 Торсионные (диэдрические) углы, град (N₁N₂N₅N₄) - 82.5 (N₆N₃N₄N₅) 82.5 (N₁N₆N₃N₄) - 82.6 (N₆N₁N₂N₅) 82.5 (N₁N₂N₃N₆) 0.0 (N₅N₂N₃N₄) 0.0 (N₂N₃N₆N₁) 0.0 (N₂N₃N₄N₅) 0.0 (N₃N₆N₁N₂) 0.0 (N₃N₄N₅N₂) 0.0 (N₆N₁N₂N₃) 0.0 (N₄N₅N₂N₃) 0.0 (N₅N₂N₃N₆) - 109.8 (N₁N₂N₃N₄) 109.8 Как можно видеть из данных, приведенных в Таблицах 2 и 3, в рассматриваемых здесь полиатомных молекулах азота длины связей азот-азот существенно больше, нежели чем в таковые в молекуле N₂, что, впрочем, вполне естественно, если учесть, что ожидаемая теоретически кратность связей в них меньше, нежели в диазоте. В связи с этим интересно, что согласно данным нашего расчета для «плоскостного» варианта молекулы тетразота N₄ реализуется не квадратная или ромбическая, как можно было бы ожидать, а прямоугольная структура с весьма значительно различающимися длинами связей (127.1 и 154.6 пм соответственно), в то время как для «тетраэдрического» варианта - структура правильного тетраэдра. Что же касается их стандартных термодинамических параметров образования, то, как следует из данных Таблицы 2, все они имеют положительные значения, и нетрудно показать, что образовываться непосредственно из N₂ в рамках какого-либо изобарного процесса не могут (хотя из одноатомных частиц азота это вполне возможно).