

Беседы по актуальным проблемам науки

Ученые выступают
в Центральном лектории
Всесоюзного общества
"Знание"

ХИМИЯ на НОВЫХ РУБЕЖАХ

Беседа пятая

ХИМИЯ НА НОВЫХ РУБЕЖАХ

В беседе участвуют:

Член-корреспондент АН СССР *В. И. Гольданский*

Профессор *И. И. Китайгородский*

Профессор *А. Н. Кост*

Член-корреспондент АН СССР *В. Г. Левиц*

Профессор *Б. Ф. Ормонт*

Член-корреспондент АН СССР *Г. А. Разуваев*

Профессор *В. Л. Тальрозе*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»

Москва 1965

***В** ноябре 1963 года в Центральном лектории Всесоюзного общества «Знание» с большим успехом прошел вечер — первая из бесед по актуальным проблемам науки.*

Эта беседа была посвящена теме «Строение вещества». Темы следующих бесед — «Энергетика будущего», «Рождение и эволюция галактик и звезд» и «Проблемы теории элементарных частиц». Материалы этих четырех бесед вышли в 1964 году в виде сборников в IX серии брошюр издательства «Знание».

В этой брошюре помещены выступления ученых — участников пятой беседы, состоявшейся летом 1964 года.

Профессор А. Н. Кост

Некоторые задачи органического синтеза

Трудно за короткое время рассказать обо всех основных проблемах своей науки. Поэтому я хочу ограничиться некоторыми общими задачами органического синтеза.

Человек занимался химией очень давно, но он занимался химией разрушающей, расчленяющей сложное природное на элементарное. Например, находил человек руду (окисел железа, сернистое соединение меди), разрушая ее, выделял металл и пользовался им. Эта часть химии выросла в колоссальную отрасль — металлургию; в наше время никто даже и не называет ее химией. Еще раньше органические соединения, которые встречаются в живой природе, т. е. древесные материалы, начали уничтожать и уничтожают до сих пор сжиганием ради теплоты, которая выделяется при этом. И здесь осуществляется процесс, ведущий от сложного к простому.

Далее научились проводить некоторые несложные процессы с использованием ферментов, например сбраживание сахаров; из сложных природных продуктов выделяли красители. Алхимики, а затем химики научились анализировать вещества, определяя их составные части, фрагменты. Во всех этих случаях исследователи шли путем превращения большой молекулы в малую, более простую.

И только к концу XIX столетия химия органическая и неорганическая перешла в фазу синтеза, в фазу создания сложного из простого, изучения законов синтеза, управления сознательным, направленным синтезом вещества, свойства которого могли бы быть наперед заданы. И эта проблема является центральной задачей химии вообще и синтеза в частности.

Таким образом, узловой вопрос нашей науки сводится к выяснению тех путей, тех закономерностей, которые определяют построение молекулы. Отметим, что в неорганическом мире практически очень редко существуют молекулы как таковые. В растворах поваренной соли мы имеем дело с ионами

натрия и хлора, изолированными друг от друга. В кристаллической решетке эти же ионы в строгом порядке чередуются, образуя не молекулы, а ионную решетку. Для органического же мира характерно существование молекул, у которых связи между атомами определенным образом направлены в пространстве. Именно поэтому возникает возможность самых разнообразных сочетаний атомов.

Поэтому в органической химии мы встречаемся с калейдоскопом самых разнообразных химических процессов и реакций. Новые реакции не только удел химиков XIX столетия, когда открывали основные монументальные закономерности химических процессов. Эти реакции обнаруживаются непрерывно, открываются все более странные, не сразу понимаемые химические процессы. Разница лишь в том, что сегодня мы имеем в своем распоряжении гораздо более развитый аппарат и большие возможности для понимания новых явлений. Узнавание необычного опирается на широко развитые и бурно развивающиеся методы исследования органического вещества.

Таким образом, возникшие давно методы анализа, в частности деструктивные методы, как способ изучения органических веществ, дополняются физическими и физико-химическими методами, позволяющими изучать малые количества очень лабильных веществ, решать вопросы о самой тонкой, интимной структуре. Бурное развитие органического синтеза возродило деструктивный метод и вызвало к жизни сложный анализ, который, казалось бы, в начале XX столетия стал терять свое значение. Сейчас этот метод проникает во все области органической химии.

Хочу пояснить примером. Для того чтобы открыть принципиально новое, нужно его, во-первых, заметить, увидеть, во-вторых, его надо понять, разобраться в нем. Вот мы получили неожиданно совершенно непонятное новое вещество. Мы думали, что реакция пойдет одним путем, но природа рассудила иначе, и здесь, оказывается, действует другой закон, появилось что-то новое. Случайное? Да. Но случайное нужно понять, взять, ощупать, проанализировать, выяснить, использовать. Когда-то химики сжигали вещество, определяли процент водорода, процент азота, углерода, определяли функциональные группы и дальше останавливались на некотором рубеже, где надо было начинать гадать. Сейчас приемы и методы химии обогатились мощнейшими способами изучения, скажем, спектрами ядерно-магнитного резонанса, спектрами в ультрафиолетовой, инфракрасной области, спектрами комбинационного рассеяния, приемами хроматографии.

Вы хотите понять, как именно протекает реакция, каков ее механизм, какова роль растворителя. Если это выяснить, то вы можете предсказать ряд новых, еще не открытых реак-

ций, улучшить течение уже известных. И здесь надо уметь исследовать вещество. Тогда получаешь гораздо больше возможностей проникнуть во внутреннюю сущность химического процесса. Значит, сейчас, *чтобы быть хорошим синтетиком, надо уметь анализировать вещество.*

Какие же задачи в области органического синтеза возникают сегодня?

С одной стороны, непрерывно идет процесс изучения всех веществ, которые выделяют биохимики и химики из самых разнообразных природных источников. Установление их строения завершается синтезом. Так, несколько лет назад профессор Гарвардского университета Роберт Вудворд синтезировал хлорофилл. Тем самым была показана принципиальная возможность искусственного получения того вещества, которое управляет фотосинтезом в листе растения.

Следующий на очереди в этом классе соединений — синтез красящих веществ, управляющих передачей кислорода в кровь теплокровных животных и человека, и еще более сложного соединения — витамина B_{12} . Это сложнейшая задача для синтетика, но она будет решена в ближайшие годы.

Синтез Вудворда изыскан. Значит ли, что он технически осуществим? До этого далеко. Значит ли, что он идет по пути, по которому шла природа? Нет, у природы другие реакции. Следовательно, возникает задача выяснения путей биосинтеза и поиска технически доступного синтеза таких веществ. Они могли бы помочь нам гораздо более эффективно использовать солнечную энергию.

Но перейдем к более насущным задачам.

Мы говорим о создании искусственной пищи. Для этого надо решить вопрос о синтезе жиров, сахаров и белков.

Жиры человечество умеет делать и делает. Это не только переработка технического жира в маргарин, но и доступный уже нам полный синтез сливочного масла, которое не отличить от животного масла. Оно содержит витамины и необходимые вкусовые вещества. Труднее обстоит дело с сахарами.

103 года назад А. М. Бутлеров, знаменитый русский химик, синтезировал «метиленилан». Это был первый полный синтез сахара. И, казалось бы, мы можем сегодня производить синтетический сахар. К сожалению, этому мешает не разгаданная еще геометрия органических соединений.

Если в неорганическом мире связи между атомами относительно непрочны и молекулы могут диссоциировать под действием растворителя тепла и многих других факторов, а следовательно, расположение атомов в пространстве не фиксировано, то для органического мира характерна фиксация, *определенное положение атомов*. Отсюда возникает различие свойств молекулы в зависимости от ее архитектоники. Появляется способность к изомерии, т. е. к существованию несколь-

ких (иногда очень многих) различных веществ, имеющих одинаковый состав. Однако особенно важна оптическая изомерия, отличающая молекулы, структура которых частично или полностью является зеркальным отражением ее изомера. Простейшей аналогией является различие между правой и левой рукой. Левая рука — зеркальное отражение правой.

Таким образом, в мире существуют совершенно одинаковые, но антиподные молекулы, одни — относящиеся к левому ряду, другие — к правому. Однако живой природе свойственна только одна форма. И если появляется зеркальный изомер, то организм животного и растения его не принимает, а выбрасывает или уничтожает. Это вещество для организма вредное, паразитическое, оно не укладывается в геометрию живой белковой молекулы.

Сравнительно несложной является молекула левомецитина — лекарственного препарата природного происхождения, синтез которого освоен промышленностью. В процессе синтеза этого препарата получают смесь левой и правой форм. Выделение природной левой формы довольно сложный процесс, поэтому часто используют неразделенную смесь под названием синтомицин. Он содержит 50% левой и 50% правой формы. Природа же делает только одну левую, а правую не делает. При этом антибиотическая активность левомецитина в два раза выше, а в некоторых случаях и того более. Таким образом, смесь левой и правой форм не является просто механической смесью, и это особенно сказывается в биохимических процессах, где вторая стереоформа затрудняет, ограничивает нормальное течение процесса.

Вернемся к сахарам. Если разобраться в их геометрическом строении, а там получается несколько ячеек, несколько асимметрических центров, которые могут иметь левую или правую конфигурацию, то в обычной глюкозе таких асимметрических центров окажется пять. Таким образом, при проведении синтеза по Бутлерову мы получаем сложнейшую смесь сахаров, причем большая часть этих веществ несъедобна.

Еще в большей степени стереохимия определяет вопросы, связанные с синтезом и биосинтезом белка. Но синтез белка это не только задача, связанная с созданием синтетической пищи, — это проблема жизни и наследственности.

В биологических средах осуществляется целый ряд ферментативных процессов, которые в большинстве своем строго стереоспецифичны. Понимание стереохимии химических процессов на поверхности молекулы белка-фермента связано с попыткой понять механизм поддержания этой асимметрии в живой природе, с проблемой появления такой асимметрии в живом, а следовательно, является одной из узловых проблем происхождения жизни.

Таким образом, одной из важнейших проблем органиче-

ского синтеза является стереохимия. Стало совершенно необходимо понимать пространственное протекание химических реакций. При этом речь идет не только о создании методов для изучения природных процессов и синтеза природных веществ. И в природных веществах кое-что надо исправить, сделать заново. Главное же, надо создать общие методы, вскрыть общие закономерности, а для этого надо изучать вещества, как свойственные, так и несвойственные живой природе.

Большинство известных нам химических процессов протекает в обычных условиях не стереонаправленно. Следовательно, при использовании таких процессов стоит задача создания эффективных методов разделения стереоизомеров. Одновременно ведется и будет вестись интенсивный поиск стереоспецифических или хотя бы стереонаправленных химических реакций. При этом во весь рост встала задача о путях обнаружения малых количеств стереоизомеров и об абсолютном критерии оптической чистоты органического вещества. Дело в том, что при синтезе вещества, которое ранее было выделено из природного объекта, мы сравниваем его константы с природным, считая, что природное выделено в оптически чистой форме. А как быть с неприродными веществами? Их приходится выделять в обеих формах и очищать до какого-то предела, который, собственно, ничем не ограничен. Если при дальнейшей очистке удельный угол вращения плоско-поляризованного света не меняется, то вещество считают достаточно чистым. Но этого мало сегодня, когда нам надо установить, наконец, зависимости между строением, характером и расположением заместителей и оптической активностью. Очевидно, такой критерий стереохимической индивидуальности должен быть найден.

Сегодня органическая химия стала изучать химические вещества и процессы в трехмерном пространстве, решая свои задачи в сочетании приемов и методов как органического синтеза, так и разнообразных химических и особенно физико-химических методов исследования строения и состава органических веществ.

Перед синтетиком сегодня, как и вчера, стоит создание методов переработки природного сырья в практически важные продукты. Именно для этого создаются теоретические основы, разрабатываются методы синтеза и анализа. По-прежнему актуальна задача рационального использования богатств нефти (и уже не только углеводородов, но и их азотистых и сернистых соседей), переработки каменного угля, сланцев, торфа, древесины, биологического вещества океана.

Эти проблемы связаны с поиском решений, зависящих не только от химических особенностей изучаемого вещества, но и от конкретной экономической ситуации. Речь идет о созда-

нии новых красителей для ткани (к которым 30 лет назад предъявлялись другие требования, чем сейчас), о создании пластификаторов, люминесцентных красителей, об искусственной коже, лекарственных веществах, инсектицидах, средствах для отпугивания насекомых и о других нуждах человека. При этом иногда экономик может поставить перед исследователями прямо противоположную задачу. Например, много лет химики разных стран искали пути и способы превращения бензола в толуол, так как толуол был нужен для производства взрывчатого вещества — тринитротолуола, иначе тротила. Отгремели войны, спрос на тротил упал. Не берут его и для мирных целей (строительство шахт, туннелей), так как созданы более безопасные и эффективные вещества. Одновременно бурно развивается промышленность пластических масс и искусственного волокна. А при производстве капрона основным сырьем служит бензол. Вот теперь и встала задача о том, как толуол превращать в бензол.

Много лет думали, куда девать сивушные масла, которые образуются при брожении сахаров. Наконец нашли, что можно из бутилового спирта (бутанола) сделать пластификатор — дибутилфталат, а за последние годы научились превращать бутанол в дивинил — исходное сырье для каучука. И оказалось, что сивушных масел не хватает. Пришлось строить заводы по синтезу бутилового спирта.

Современная промышленность и сельское хозяйство ставят перед химиком-синтетиком тысячи новых, иногда неожиданных задач. Их перечислить и обсудить на этом вечере или в одной статье невозможно. Наша задача — понять принципиальные особенности работы синтетика сегодня, всю их сложность и новизну. Химик-синтетик сегодняшнего дня должен обладать широким кругозором, умением владеть самыми современными методами, быть готовым к решению неожиданных проблем, которые ставят перед ним живая природа, химическая наука и экономика.

Член-корреспондент АН СССР Г. А. Разуваев

Металлоорганические соединения

В последние годы очень быстро стал развиваться раздел химии металлоорганических соединений, который возник вместе с органикой. Причина такого развития состоит в том, что металлоорганические соединения находят теперь обширное применение в практике. К ним относится целый ряд лекарственных препаратов, средств борьбы с вредителями сельского хозяйства, антидетонаторов; металлоорганические соединения можно также использовать в качестве стабилизаторов поли-

меров. Наконец, металлоорганические соединения используются в качестве инициаторов нового, стереоспецифического органического синтеза.

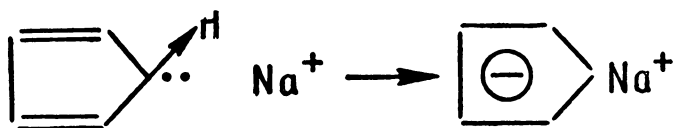
Менделеев в своих высказываниях по поводу еще не открытых элементов характеризовал некоторые соединения в том смысле, что они смогут давать металлоорганические соединения. Это относится к галию и германию. Действительно, при открытии этих элементов подтвердился прогноз Менделеева: они образуют металлоорганические соединения. Еще недавно считали, что целый ряд металлов не в состоянии давать связи с углеродом, а теперь мы знаем, что вся периодическая система Менделеева может быть использована для получения соединений с углеродными радикалами.

Я хотел бы остановиться на некоторых особенностях синтеза металлоорганических соединений и их строения. Здесь мы имеем самые разнообразные химические связи.

Могут быть связи, образующиеся за счет перехода электронов от металла на органические остатки. Такие соединения будут построены ионно. И могут быть соединения, построенные ковалентно, за счет образования непосредственной связи между металлом и атомом углерода, за счет электронных дублетов, которые связывают оба атома вместе.

Если остановиться на соединениях, построенных ионно, то мы встретим ряд металлоорганических соединений, особенно щелочных металлов и щелочно-земельных металлов. Там элемент металла отдает электрон, и углеродный радикал становится анионом.

Здесь имеется нечто новое, открытое в последнее время. Раньше мы считали, что каждый атом связан непосредственно с каким-то другим атомом. При переходе одного электрона может получиться то же самое: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Na}^+$. Если мы имеем радикал и металл, металл отдает свой электрон α -атому углерода, и около него появляется отрицательный заряд; металл заряжен положительно, связь между ними будет ионной. Но могут быть связи между атомами металла и целой серией атомов углерода. Например, соединение кольца циклопентодиа:

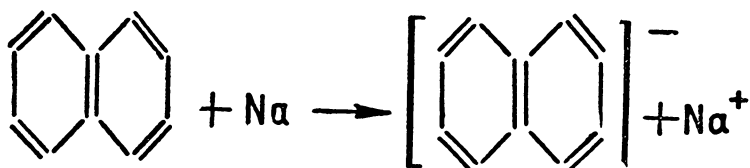


Здесь уже около того углерода, который отмечен отрицательным знаком, не будет находиться отрицательный заряд. Этот отрицательный заряд распространится по всему ядру, и

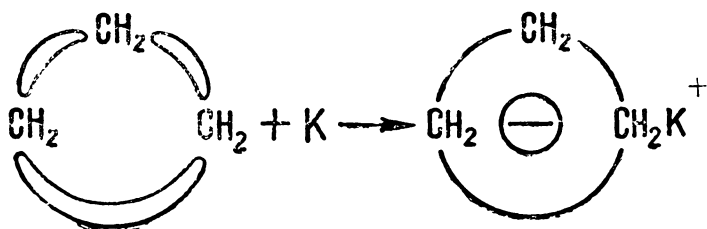
связь будет осуществляться между металлом натрия, заряженным положительно, и цельным ядром, которое будет иметь отрицательный заряд. А заряды около каждого углерода будут $-\frac{1}{5}$ и у натрия $+1$. Это новое, своеобразное распределение заряда по молекуле в целом.

Однако могут быть соединения, которые получают из металла и целой молекулы. Связь осуществляется опять переходом электрона к металлу, но уже на молекулу.

Например, нафталин—натрий. Если взаимодействовать этими двумя агентами, то металлический натрий отдаст свой электрон нафталину. Нафталин имеет бензольные ароматические связи и может принимать еще один электрон.



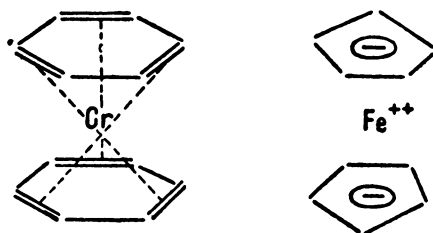
Получается весьма своеобразная ионная молекула нафталена натрия. Но, оказывается, можно получить также соединение между металлом и насыщенными углеводородами. Возьмем, например, циклопропан—углеводород, который имеет строение трехчленного кольца; в нем связи обычно принимают несколько странный вид. Если взять атомный углерод, мы имеем такую связь: электронное облако охватывает два атома углерода по прямой линии, и в таком кольце, где имеется три углерода, эти облака будут иметь так называемое банановое строение. И этот насыщенный углерод циклопропан может принимать электроны от калия и натрия, давая ионы нового типа.



Если остановиться на соединениях ковалентных, которые были известны раньше, где имеется непосредственная связь между атомами металла и углерода, то металл будет связан с определенными углеродами. Здесь мы имеем разнообразные

соединения, которые захватывают определенный цикл металлов (что как раз предсказано Менделеевым). Был высказан ряд предположений, что металлы переходных периодов не могут давать такого типа соединения, но оказалось, что такие металлы могут давать соединения ковалентного типа (без образования ионов) с молекулами органических соединений. В частности, могут быть получены металлоорганические соединения между металлами и ароматическими углеводородами. Об одном типе ионных соединений мы говорили, это, например, нафталин — натрий.

Но могут быть соединения другого типа, например, такое своеобразное содержание дибензолхром: два атома бензола соединены с металлом хрома, и мы получаем, таким образом, сэндвич — соединение:



Как же металл связан с этими бензольными ядрами? Оказывается, что электроны бензольных ядер могут взаимодействовать с пустыми α -орбитами центрального атома металла, который будет связан непосредственно с шестью углеродными атомами каждого бензола. Здесь уже нет тех представлений, как в нашей классической органической химии, где один атом связан непосредственно с определенным атомом. Своеобразные соединения металла с образованием молекул — сэндвичей могут быть расширены; могут быть соединения, в которых имеются связи между циклическими ионами и металлом.

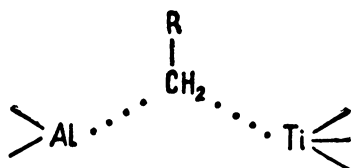
Особенно разработана химия ферроцен — атом железа с двумя зарядами, окруженный двумя циклорендидиеновыми кольцами анионами. Здесь происходит соединение между атомом железа и десятью атомами углерода. Получаются крайне прочные соединения.

Но для переходных элементов могут быть получены не только соединения такого своеобразного строения. В последнее время получены обычные ковалентные соединения переходных металлов. Они оказались крайне реакционно-способными, интересными соединениями.

Я не имею возможности остановиться подробно на этом

разделе химии. Но мне хочется указать на один пример, важный в практическом и в теоретическом отношении.

Могут быть получены комплексные соединения, содержащие два металла, например атомы титана и алюминия или цинка и других металлов:



Здесь пунктиром обозначена связь за счет дублета электронов трех атомов Ti—C—Al. Такие комплексы используются как катализаторы полимеризации α-олефинов (этилен, пропилен и др.).

Профессор А. Н. Кост говорит, что для органической химии крайне важны тонкие синтезы. Особенно интересно получение соединений с оптической деятельностью, когда есть возможность построения двух соединений, которые относятся друг к другу как правая и левая рука. Металлоорганические соединения могут дать катализаторы для синтеза таких тонких структур.

Профессор Б. Ф. Ормонт

Физическая химия полупроводников

Быстрое развитие полупроводниковой электроники ставит перед химией, и особенно перед физической химией, очень важные и интересные задачи, открывает перед ними новые возможности. Остановимся на некоторых, наиболее характерных примерах содружества химии и физики, связанных с решением этих задач.

Получение особо чистых материалов. Всем известно, что очень часто к полупроводникам предъявляются требования весьма высокой чистоты; иной раз нужно, чтобы на 100 млн. атомов основного вещества приходилось не более одного атома примеси. В ряде полупроводниковых приборов такая чистота не нужна (в термоэлектрогенераторах, например), но в диодах, транзисторах и других приборах бывает необходима.

Для понимания дальнейшего следует, хотя бы вкратце, остановиться на объяснении некоторых основных различий между металлами, полупроводниками и диэлектриками (изоляторами), а также некоторых важных свойств полупроводников.

При сближении изолированных атомов с образованием твердого тела их энергетические уровни (рис. 1 в) несколько понижаются и расщепляются в полосы, или зоны (рис. 1 а и

б). Слева на рис. 1 показаны уровни с валентными электронами, образовавшие заполненную электронами валентную зону, над ней же — свободная зона, зона проводимости. В чистом полупроводнике, например в германии, эти две зоны разделены энергетическим промежутком (ΔE), называемым *запрещенной зоной*.

В отличие от полупроводников, у металлов валентная зона и зона проводимости перекрываются, запрещенной зоны ΔE между ними нет, электроны валентной зоны легко передвигаются по зоне проводимости в электрическом поле. С повышением же температуры усиливающееся тепловое движение атомов только мешает процессу электропроводности, которая по мере нагревания металла медленно падает.

Напротив, у диэлектриков ширина запрещенной зоны очень велика, иногда много больше 2,5—3 электронвольт (эВ), тогда как у полупроводников она меньше этих граничных значений. Так, для кремния $\Delta E = 1,12 \text{ эВ}$, для германия $\Delta E = 0,75 \text{ эВ}$ (1 эВ на грамм-атом составляет 23,05 ккал = 96,41 кджоуля).

Для того чтобы полупроводник или диэлектрик проводил ток, надо перебросить электроны из заполненной валентной зоны в зону проводимости. Чем больше ширина запрещенной зоны ΔE , тем труднее это сделать, тем хуже при данной температуре проводит полупроводник и особенно диэлектрик.

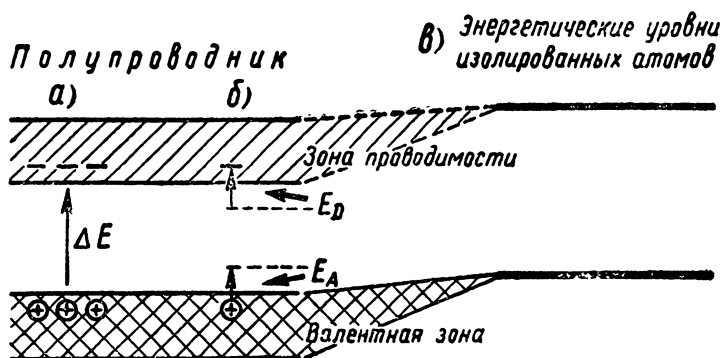


Рис. 1. Схема образования зон из энергетических уровней изолированных атомов в случае полупроводника (или диэлектрика).

При низких температурах электропроводность чистейшего германия очень мала. Вызвано это тем, что из $4,5 \cdot 10^{22}$ атомов, находящихся в 1 см^3 германия при комнатной температуре, только $5,2 \cdot 10^{13}$ отдели в зону проводимости свои элект-

роны из валентной зоны; электропроводность же пропорциональна концентрации электронов в зоне проводимости (см. ниже). С повышением температуры или при освещении светом с достаточной величиной кванта количество электронов, вырванных из связей валентной зоны в зону проводимости, быстро растет, и столь же быстро растет электропроводность. Изложенным механизмом проводимости полупроводников не исчерпывается.

В валентной зоне, в химической связи, из которой вырван электрон, остается положительная дырка (на рис. 1 а изображена крестиком в кружке). Если на чистейший полупроводник наложить электрическое поле, то будут проводить не только электроны, проскочившие в зону проводимости. В валентной зоне электроны из связей могут перескакивать в положительные дырки, оставляя положительные дырки вместо себя. Очевидно, что дырки перемещаются к отрицательному электроду, тогда как электроны перемещаются к положительному. Проводимость чистейшего полупроводника называется собственной. Она определяется выражением $\sigma = n_e e \mu_e + n_h e \mu_h$, где n_e и n_h концентрации электронов, соответственно дырок, e^- и e^+ их заряды, μ_e и μ_h подвижности. В чистейшем полупроводнике n_e и n_h равны.

Теперь мы можем коснуться кажущегося таинственным сильного влияния ничтожнейших следов примесей на свойства полупроводника. Рассмотрим, к примеру, влияние примеси следов мышьяка в концентрации один атом As на 100 млн. атомов Ge ($1 : 10^8$). Атом As имеет пять внешних, валентных электронов, против четырех у Ge. Лишние электроны не находят себе места в валентной зоне и образуют *донорный* (отдающий электроны) примесный уровень в запрещенной зоне (рис. 1, б), находящийся вблизи дна зоны проводимости. Электроны для перескока с донорного уровня в зону проводимости требуют весьма малой энергии E_D всего нескольких сотых электроновольта, и практически все атомы отдают, таким образом, в зону проводимости по одному электрону. Если мы ввели в германий 1 атом мышьяка на 100 млн. атомов германия, т. е. 10^{-8} от $4,5 \cdot 10^{22}$, то это составляет $10^{-8} \cdot 4,5 \cdot 10^{22} = 4,5 \cdot 10^{14}$ атомов мышьяка, а значит, и $4,5 \cdot 10^{14}$ электронов, заброшенных в зону проводимости последними, т. е. на порядок больше, чем концентрация электронов от самого германия ($5,2 \cdot 10^{13}$).

Полупроводник такого типа называется электронным, *n*-типа (*n*-Ge).

Кроме донорных уровней, могут быть *акцепторные* (принимающие электроны) уровни, которые расположены у дна запрещенной зоны, около валентной зоны (рис. 1 б). Электроны из валентной зоны с затратой весьма малой энергии E_A легко перебрасываются на акцепторные уровни. Такие

уровни образует в германии примесь галлия, у которого три электрона вместо четырех. С его введением в валентной зоне возникают положительные дырки; получается, главным образом, *дырочная проводимость*, и проводник называется дырочным, *p*-типа (*p*-Ge).

Вот почему, для того чтобы освободиться от весьма значительного влияния примесей, в некоторых случаях нужна чрезвычайно сильная, прежде невиданная в химии, глубокая очистка материала полупроводника.

Помимо этой необычной для химика задачи глубокой очистки, полупроводниковая электроника требует второго необычного для химика шага: надо полупроводник «загрязнить», т. е. ввести нужную примесь в полупроводник — его легировать. Это необходимо для того, чтобы создать примесные уровни (донорные или акцепторные или те и другие), чтобы получить *p*- или *n*-полупроводник, и т. п.

Эта вторая задача также очень трудна, потому что легирование приходится проводить, соблюдая ряд сложных требований. В одних случаях необходимо совершенно равномерное распределение примесей по полупроводнику; в других случаях, в частности, когда получается термоэлектрогенератор, бывает нужно обеспечить определенные градиенты (изменения) концентрации примесей по объему.

Как решаются задачи получения очень чистых полупроводниковых материалов и их сознательного загрязнения определенным образом? Эти задачи решаются на основе учения о химическом равновесии и о химической кинетике.

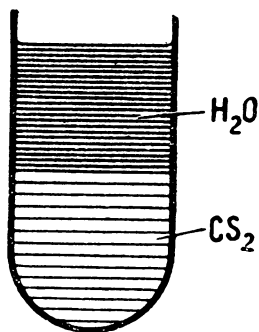


Рис. 2. Два сосуществующих раствора: бром в CS_2 и в H_2O .

Коэффициент распределения. Зонная плавка. Прежде всего используется представление, связанное с коэффициентом распределения. Это можно сформулировать так: если у нас имеются две сосуществующие фазы, скажем, две жидкости, которые не смешиваются между собой, например вода и сероуглерод (рис. 2), то отношение концентрации примеси, например брома в первой жидкости, к концентрации во второй жидкости, при данной температуре есть величина постоянная — *коэффициент распределения* K_p . В нашем примере $K_p = 80$. Таким образом, вы можете экстрагировать примеси, находящиеся в жидком полупроводниковом материале, добавляя другую жидкость, в которой растворимость этой примеси гораздо больше, взбалтывая сосуд и отделяя экстрагированную (извлеченную) примесь.

Вот таблица, поясняющая эти соотношения:

В 10 см ³ растворов	Содержится граммов Вг		
	опыт 1	опыт 2	опыт 3
В CS ₂	14,10	1,55	0,09
В Н ₂ О	0,176	0,02	0,0011
К р	80	78	80

Важно, что в твердой фазе и в расплаве твердой фазы концентрация примеси разная. Если в расплаве эта концентрация больше, то при застывании расплава в образующейся твердой фазе концентрация примеси будет меньше, примесь перейдет в расплав. Этим пользуются в методе зонной плавки. Метод состоит в том, что в стержне полупроводника, который нужно очистить, расплавляют небольшую зону и перемещают ее по полупроводнику (рис. 3), сдвигая нагреватель вдоль последнего. При кристаллизации из этого расплава полупроводника выпадает значительно более чистое твердое тело, а примеси уходят с расплавленной частью в конец стержня полупроводника.

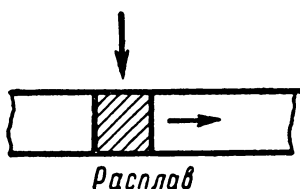


Рис. 3. Схема зонной плавки. Перемещение расплавленной зоны (области) по образцу.

Получение монокристаллов, пленок и нитей из них. Следующая группа задач, которые решаются в химии полупроводников, это создание веществ в соответствующем кристаллическом состоянии. Вначале

получают полукристаллический материал, твердое тело, состоящее из многих зерен. Из него выращивают монокристалл, т. е. крупный единичный кристалл, а иногда монокристаллические пленки и даже нити. Долго считалось, что для полупроводниковой электроники нужны главным образом крупные, монокристаллы. Теперь этот взгляд меняется.

Химия поверхностных процессов. Напечатанные или напыленные радиоприборы. Развитие микроминиатюризации радиоаппаратуры, вызываемое потребностями техники — необходимостью в снижении веса и габаритов радиоаппаратуры, в снижении мощностей, необходимых, чтобы эта радиоаппаратура работала, — ведет технику к тому, что находят широкое распространение печатные или напыленные приборы. Производство радиоаппаратуры по существу начинает походить на производство книг или на некоторые методы фотографии.

Вместо того чтобы делать сложные тяжелые переплете-

ния проводов, многочисленные пайки и т. п., прибор можно напечатать или напылить на «подложке», на пластмассе или стекле. Эти очень важные операции ставят перед химией весьма серьезные задачи получения пленочных полупроводников, защиты их от взаимодействия с атмосферой, обеспечения их долговечности. Вопросы равновесия, вопросы кинетики, теории диффузионных процессов играют большую роль в этих исследованиях. Здесь непочатый край многих проблем, которые стоят перед химией полупроводников, особенно перед физической химией полупроводников в связи с самыми острыми требованиями современной техники.

Если несколько лет назад думали, что нужны только монокристаллические пленки и разрабатывались методы их производства, то теперь в литературе описываются активные элементы таких приборов, например транзисторы из поликристаллических пленок, и вообще представления о том, что же является передовым в этой области, меняются быстро.

Создание *p-n* перехода. Выпрямитель тока (диод). Очень важной задачей является создание электронно-дырочного *p-n* перехода.

Мы знаем уже, что правильным легированием получают как электронные, так и дырочные полупроводники. Если в одном и том же образце создать как электронную, так и дырочную области, то в радиотехнике геометрическую границу между ними принято называть *электронно-дырочным переходом* (*p-n* переход).

Известно, что наличие одного электронно-дырочного перехода превращает полупроводник в выпрямитель переменного тока, который заменяет электронную лампу — диод, причем по сравнению с электронной лампой полупроводник не требует затраты энергии на накал катода; затрата энергии на работу прибора составляет не более 1% от того, что потребляет электронная лампа. Габариты и вес полупроводникового диода значительно меньше. Таким образом, полупроводники открыли для техники новые возможности.

Требования к *p-n* переходу, в зависимости от того, какой прибор создается, бывают очень разнообразными и очень тонкими. И здесь теория диффузионных процессов, позволяющая уточнить скорости образования и рассеивания перехода, а также учесть кристаллографические факторы, влияющие на геометрическую форму, играет очень большую роль. Чисто эмпирическое получение *p-n* перехода не может дать хороших результатов. А на качестве *p-n* перехода иногда держится весь прибор.

Введенный за последнее время туннельный диод требует очень небольшой толщины *p-n* перехода, порядка 80—100 ангстрем, т. е. толщины 20—30 атомов, а материал требуется довольно грязный. Деликатная задача создания *p-n* перехода

в таких условиях нуждается в хорошей научной базе, опирающейся на законы физической химии.

Огромное влияние на свойства полупроводника вакансии в решетке. Обратим внимание на еще одно, чрезвычайно интересное обстоятельство, с которым химии, не занимающиеся вопросами полупроводниковой электроники, может быть, и не так часто сталкиваются.

Мы все привыкли к тому, что свойство вещества определяется химическим составом этого вещества. Что же касается «пустых» мест в кристаллической решетке, то они скорее рассматривались как принудительный ассортимент. Оказалось, что такие «точечные дефекты» в реальном кристалле, как вакансии, т. е. отсутствующие атомы в узлах кристаллической решетки, бывают разные. Бывают точечные дефекты (вакансии) отсутствующего атома (иона), которые не несут в себе заряда. Тогда они влияют больше на механическую прочность, на жаростойкость материала (впрочем, они имеют первостепенное значение также и в практике и теории полупроводников). Но бывают вакансии, связанные со «структурами вычитания», несущие на себе заряд. Их ничтожные следы могут коренным образом изменить электрофизические свойства твердого тела — сильнее, чем даже введение примесей. Так как этот вопрос имеет большое значение, остановимся на нем несколько подробнее.

Всем известны стихиметрические законы химии: закон постоянства состава, закон кратких отношений. По нашим современным воззрениям, эти законы справедливы только для газового состояния, для образования молекулярных структур. По законам возбуждения валентности в молекулах газов, законам квантовой механики, иначе быть не может.

Как только вы переходите к твердым телам, вступают в силу законы квантовой статистики. Это другая область. Здесь количество переходит в качество, здесь колоссальное число атомов, соединяющихся в кристалл, коренным образом меняет свойства вещества. В этих случаях стихиметрические законы химии отказывают, возникают соединения переменного состава, например карбид титана TiC_x , где x не обязательно равен единице. Вы можете удалить 20 или 30% атомов углерода и получить $TiC_{0,8}$, $TiC_{0,7}$ и т. д. Возникает широкая «область гомогенности». Карбид титана кристаллизуется в известной всем структуре $NaCl$, но в подрешетке неметалла возникают незанятые места. Оказывается, подавляющая часть полупроводниковых соединений — не больше переменного состава.

В теории и технике полупроводников очень важны даже случаи, когда концентрация незанятых узлов подрешетки ничтожно мала. В случае сульфида свинца концентрация вакансий в подрешетках металла или неметалла не больше

$5 \cdot 10^{-2}$ ат. %. Так что если даже сделать тщательный химический анализ, можно не увидеть этого отклонения от стехиометрии. А если посмотреть, как ведет себя сернистый свинец в отношении проводимости, окажется, что она может изменяться, в зависимости от состава, на несколько порядков, причем может возникнуть как электронный, так и дырочный сульфид свинца. Сульфид кадмия меняет проводимость на 8—10 порядков и из диэлектрика превращается в полупроводник. Даже в научной литературе бывают курьезы: такого рода эффект приписывают примесям. А в действительности виноваты не примеси, а «пустые места».

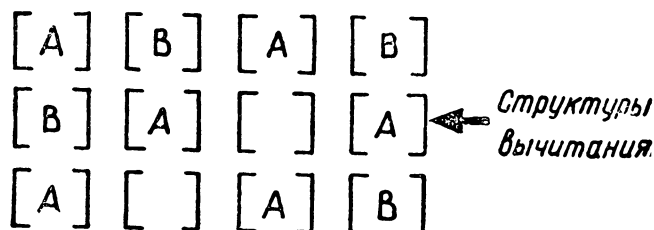


Рис. 4. Структура вычитания.

На рис. 4, наверху, показана модель структуры вычитания, в кристаллической решетке AB . В подрешетке B имеются два схематически показанных пропуска.

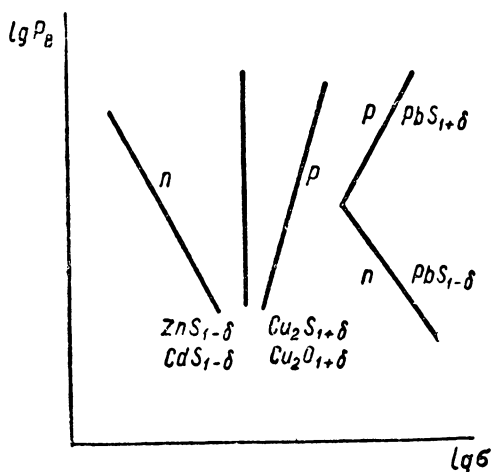


Рис 5. Зависимость электропроводности электронных и дырочных полупроводников от давления неметалла,

Исследования разнообразных полупроводников состава AB , проведенные в последние годы, обнаружили следующие интересные зависимости. Если по оси ординат показать логарифм давления пара неметалла B , а по оси абсцисс $lg\sigma$ (электропроводности), то полупроводники типа AB можно разбить на несколько групп (рис. 5). У некоторых полупроводников типа $AB_{1-\delta}$, например $ZnS_{1-\delta}$, $CdSi_{1-\delta}$ (это электронные полупроводники), с увеличением равновесного давления серы электропроводность падает.

В случае сульфида меди и других веществ типа $AB_{1+\delta}$ при повышении давления неметалла электропроводность σ растет (дырочные полупроводники). Некоторые полупроводники, например PbS , могут быть и электронными и дырочными. На электронной ветви (n) состав $PbS_{1-\delta}$, на дырочной (p) $PbS_{1+\delta}$.

Поскольку полупроводники это соединения переменного состава, обеспечить получение воспроизводимого состава и свойств можно лишь управляя температурой и давлением при синтезе. Это происходит так (рис. 6).

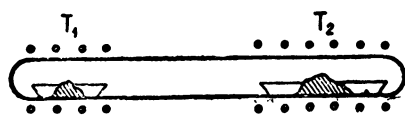


Рис. 6 Управление давлением пара, например серы, при синтезе.

поставляется сернистый свинец при температуре T_2 , для создания же необходимого давления, например серы, при температуре T_1 помещается лодочка с серой. Регулируя T_1 , можно изменять состав полупро-

водников. На рис. 7 показан характер уравнений, которыми можно выразить происходящие при этом процессы.

Здесь мы имеем не двойной заряд ионов, вопреки учебникам, а несколько меньший заряд ($n < 2$).

Нагреем сернистый свинец в вакууме. Что при этом произойдет? Часть атомов серы вылетает, составляя вакансии в подрешетке серы. Но куда же девается заряд, который сидел на ионе серы? Он остается в кристалле, условно на вакансии. В результате образуется донорный уровень. Так получается электронный полупроводник, и чем дальше будет идти испарение серы, тем больше будет концентрация отрицательных зарядов на донорном уровне, которая будет повышать электропроводность сернистого свинца. Для получения электронного полупроводника можно также вводить в сульфид свинца атомы Pb , повышая давле-

$$\begin{aligned} n \quad & Pb^{n+} S^{n-} = Pb^{n+} S_{1-\delta}^{n-} []_{\delta}^{n-} + \frac{\delta}{2} S_2 \\ n \quad & Pb^{n+} S^{n-} + \delta Pb = Pb_{1+\delta}^{n+} S^{n-} []_{\delta}^{n-} \\ p \quad & Pb^{n+} S^{n-} + \frac{\delta}{2} S_2 = Pb^{n+} []_{\delta}^{n+} S_{1+\delta}^{n-} \end{aligned}$$

Рис. 7. Влияние ничтожных добавок вакансий, несущих заряд, на знак и величину проводимости полупроводника.

ние Pb (второе уравнение). Если же, напротив, повышать давление серы (третье уравнение), то получаются вакансии с положительным зарядом в подрешетке свинца (дырочный полупроводник).

Для тех, кто уже хорошо знаком с проблемой химического равновесия, приведем следующий важный вывод. При синтезе сульфида свинца имеет место бивариантное равновесие. При данной температуре, которой соответствует вертикаль на чертеже (рис. 8), можно получить полупроводники различного состава $PbS_{1+\delta}$ с совершенно различной концентрацией носителей заряда и притом по желанию разного знака. Между p и n областями возникает область p - n перехода, мы называем его термодинамическим p - n переходом. Знание диаграммы такого типа важно для физико-химиков, синтезирующих материал с нужными электрофизическими свойствами.

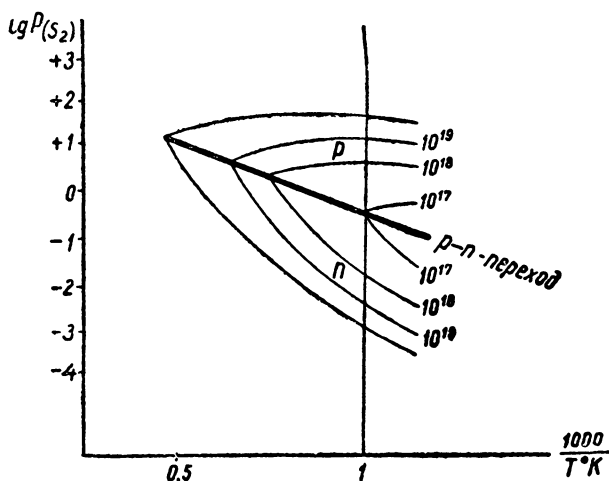


Рис. 8. Термодинамический p - n переход (по Ормонту); знак и концентрация носителей заряда как функция P_{S_2} и $T^\circ K$.

В заключение хочется подчеркнуть следующее. Не только химия вместе с физикой помогает полупроводниковой технике, но и полупроводниковая техника (электроника), в свою очередь, помогает химии и открывает перед ней новые возможности. Попробуйте, например, рентгеновским методом определить, как распределяются в решетке арсенида галлия атомы германия в концентрациях меньших, чем 10^{-5} — 10^{-6} , и вы убедитесь, что это невозможно. А применив электрофизические методы, вы сможете сказать, где находятся атомы германия: в подрешетке галлия или мышьяка или в междоузлиях.

Химия обогащает радиоэлектронику, как радиоэлектроника, в свою очередь, вносит в химию много нового. Нет сомнения, что в ближайшие годы это влияние радиоэлектроники приведет к созданию новых разделов химии.

Член-корреспондент АН СССР В. Г. Левич

Макроскопическая кинетика и химическая механика сплошных сред

Современная химическая наука уже не довольствуется выяснением того, какие химические превращения возможны в тех или иных условиях и каковы свойства веществ, возникающих в ходе этих реакций. Это характерная особенность современной химии, где исследователи выясняют детальный механизм реакций и их скорость. Обширный раздел химии, посвященный изучению этих проблем, получил название химической кинетики.

Не имея возможности осветить здесь вопросы химической кинетики в целом, я остановлюсь лишь на одной стороне вопроса — на так называемой макроскопической кинетике. Смысл этого термина будет ясен из дальнейшего.

Прежде всего я хотел бы напомнить, что химические превращения можно разбить на две группы — гомогенные и гетерогенные. Первые происходят равномерно во всем объеме, заполненном реагентами, вторые — только на некоторых пограничных поверхностях. Такими поверхностями, в частности, являются поверхности катализаторов, где химические реакции протекают с повышенной скоростью. Именно поэтому катализаторы широко применяются в современной химии и технологии.

Другим примером гетерогенной реакции могут служить реакции между веществом в газовой фазе и поверхностью жидкости или твердого тела.

В дальнейшем нас будет по преимуществу интересовать кинетика гетерогенных реакций, играющая основную роль в современной химической технологии.

Всякое гетерогенное химическое превращение включает в себя две стадии — стадию доставки реагирующих веществ к поверхности реакции и стадию собственно химической реакции. Следует оговориться, что в понятие стадии доставки мы включаем также процесс отвода продуктов реакции от реакционной поверхности. На практике основной интерес представляют химические реакции, идущие со значительной ско-

ростью. При хорошем подборе катализаторов скорость химической реакции становится такой большой, что фактическая быстрота превращения определяется количеством молекул реагента, достигающих реакционной поверхности в единицу времени.

При этом стадия доставки вещества, совершенно не интересная с чисто химической стороны превращается в главный этап, лимитирующий общую скорость процесса.

Для того чтобы химическое превращение протекало с определенной скоростью, на поверхности реакции должна поддерживаться определенная температура. С другой стороны, в ходе реакций выделяется или поглощается тепло реакции. Иногда тепло реакции является весьма значительным, и проблема его отвода приобретает первостепенное значение.

Вместе с тем ясно, что все стороны проблемы — подвод продуктов к месту реакции, скорость реакции, выделение и отвод тепла — тесно связаны между собой. Действительно, чем выше скорость реакции, тем больше выделяется тепла. Скорость химической реакции, в свою очередь, зависит от количества подводимых в единицу времени продуктов. Если скорость реакции очень велика, все молекулы, подходящие к поверхности реакции, успевают прореагировать. В этом случае суммарная скорость превращения определяется самой медленной ее стадией — стадией подвода веществ.

Задача макроскопической кинетики заключается в изучении скорости химических реакций в реальных условиях, с учетом влияния на них побочных, не химических стадий — переноса веществ и тепла. Вместе с тем в задачи макроскопической кинетики не входит детальное изучение механизма самой химической реакции со всеми ее промежуточными продуктами и стадиями.

Для того чтобы изучить химическую кинетику во всех деталях, необходимо сперва знать законы макроскопической кинетики.

Действительно, наблюдая реакцию, идущую с данной скоростью, мы должны прежде всего знать, чем определяется эта скорость — естественной быстротой самого химического превращения или количеством веществ, которые подводятся к месту реакции. Далее, если мы хотим наблюдать реакции, идущие с постоянной во времени скоростью, необходимо обеспечить поддержание постоянной температуры в зоне реакции. Скорости реакции обычно очень сильно изменяются с изменением температуры.

Для поддержания постоянной температуры следует обеспечить должный отвод тепла.

Таким образом, в макроскопической кинетике в один узел связаны разные проблемы — доставка веществ, тепла и скорость реакции.

Особенно важное значение имеет изучение макрокинетики в задачах химической технологии.

Как мы уже подчеркивали, в условиях химических производств очень часто стремятся проводить реакции возможно более интенсивным образом, например повышая температуры и давления. Но интенсивное проведение реакций прежде всего предполагает снятие ограничений, связанных с переносом веществ и тепла.

Это достигается энергичным перемешиванием среды — жидкости или газа.

Таким образом, *законы макрокинетики оказываются тесно связанными с законами течения жидкостей и газов.*

Изучение влияния движения жидкостей и газов и связанного с ним переноса вещества и тепла на скорость протекания химических реакций составляет содержание так называемой химической механики сплошных сред.

Фактическая реализация химических превращений протекает в сложных и разнообразных гидродинамических условиях.

Можно привести два примера, показывающие, как сильно могут варьировать эти условия.

Одним из важных приемов интенсификации химических превращений является так называемый кипящий слой, или слой в состоянии псевдооживления. В химический реактор засыпается катализатор в виде мелких частичек, например, размером с дробинку. Реагирующая смесь жидкостей или газов подается снизу и прогоняется с такой скоростью, что частички катализатора приподнимаются и оказываются как бы взвешенными в потоке. Смесь жидкости или газа и твердых частиц катализатора совершает беспорядочное движение в реакторе, как бы кипит. Прореагировавшие на поверхности катализатора вещества уводятся вверх реактора.

Беспорядочному, резко нестационарному режиму течения можно противопоставить весьма регулярное движение жидкости, увлекаемой поверхностью вращающегося диска в опытах другого типа. Поверхность диска покрыта катализатором, а регулярность движения поддерживается для того, чтобы обеспечить наилучшие условия для изучения законов кинетики химической реакции на этой поверхности.

Изучением влияния движения среды на химические превращения не ограничивается круг задач химической механики сплошных сред. В ряде случаев приходится сталкиваться с решением до известной степени обратной задачи — задачи о влиянии химических и физико-химических факторов на движение жидкостей и газов.

В виде примера можно привести известную проблему влияния масла, разлитого по поверхности жидкости, на затухание волн. Это явление, известное еще в древности, получило

полное объяснение в химической механике сравнительно недавно.

Другим примером может служить возникновение движения растворов электролитов в воде под влиянием электрического поля.

Задачи химической механики сплошных сред весьма сложны в математическом отношении. В них тесно переплетаются сложные гидродинамические и химические факторы. Вместе с тем, химико-технологическая практика настоятельно требует их решения. Без этого невозможен подход к количественному расчету химических реакторов.

Современная техника нуждается в математических расчетах реакторов, в особенности потому, что интенсификация процессов тесно связана с оптимизацией, с необходимостью проводить реакции в оптимальных режимах.

Представьте себе, что у вас идет газовая реакция в обыкновенной трубке. В этой реакции участвует некоторое количество газа, и продукты реакции, не принимающие участия в реакции, постепенно растворяются в реагирующей смеси. Спрашивается, что выгоднее: разбить эту длинную трубку на две части, взять половину трубки, отобрать прореагировавшие вещества, а затем не успевшую прореагировать газовую смесь пустить во вторую, более короткую трубку или лучше прогонять газ по длинной трубе, не производя операции разделения?

Второй пример. Что выгоднее: проводить реакцию в условиях очень быстрого потока по трубе с малой поверхностью или брать много трубок с большей поверхностью и прогонять газ с меньшей скоростью? Эти и сходные с ними вопросы ставятся в широком масштабе в современной химической технологии.

Таким образом, изучение гидродинамического поведения жидкостей и газов, участвующих в химических превращениях, оказывается тесно связанным с вопросом *оптимизации* производства. Весь комплекс исследований, которые очень быстро развиваются, создаст, мне кажется, в ближайшие годы прочную основу того, что можно было бы назвать *рациональным расчетом химической аппаратуры*.

Профессор И. И. Китайгородский

Ситаллы

Слово ситаллы появилось недавно. Это советский термин, сокращенное слово — стеклокристалл. Смысловое же значение термина «стеклокристалл» в том, что *аморф-*

ное стекло превращается в кристаллическое тело, т. е. по-новому синтезируется керамический материал. Большинство знает, что стекло и керамика — древнейшие материалы и способы их получения и обработки развивались на протяжении столетий. И стекло, и керамика с каждым столетием делали огромные успехи и находили все большее и большее применение в быту, технике и промышленности. Но оба эти материала были разделены каменной стеной: стекло рассматривалось как аморфное вещество, керамика — как кристаллическое вещество. Мало кто замечал, что керамические гонимы именно потому обладают невысокой прочностью, что слабым местом оказывалась аморфная прослойка, связывающая воедино все их кристаллические части, ибо вся керамика до последних лет производилась методом спекания. Шихты, состоящие из глины и песка или из глины и других нерудных ископаемых, формовали, пресовали, а затем подвергали обжигу. В процессе же обжига, несомненно, возникают напряжения между стекловидной и кристаллической фазой и образуется много дефектов в микроструктуре материала.

Мало обращали внимания на структуру; считали, что лишь химический состав керамического тела определяет его свойства и качества. На самом же деле *свойства определяются структурой материала, а не только химическим составом*. Из смеси одного и того же химического состава можно получить материалы совершенно различных свойств, в зависимости от того, каков будет режим обжига этого материала. Мы называем этот режим *тепловым прошлым* материала, будь то варка стекла или спекание керамического тела, т. е. обращаем внимание на тепловую историю этого материала с момента начала нагрева и до конца этого процесса.

Керамические тела спекались обыкновенно при температурах порядка 1300—1350°, и несомненно в них возникало большое количество стекловидной фазы. Фарфор, например, содержит до 60—80% стекловидной фазы; только 20—40% кристаллических веществ образуют весь скелет фарфорового изделия.

Все исследования, которые проводились за последние десятилетия в области керамики, были главным образом посвящены изучению того, какие кристаллические фазы образуются в процессе обжига, и никто не интересовался ролью стекла в этом деле. А роль стекла была немаловажной. Стекловидная составляющая могла обладать совершенно иным коэффициентом термического расширения, чем кристаллическая фаза, и по этой причине создавались *напряжения и дефекты структуры* в самом материале, которые приводили к очень плохим результатам.

Уместно напомнить, что если в стекле возникают кристаллы, то эти кристаллы являются дефектом. В первые годы ме-

ханизации стекольной промышленности, когда были установлены машины Фурко, в процессе вытягивания листа стекла, на нем возникали громадные желваки. С полгода мы трудились, пока не изжили эти недостатки.

Образование этих пороков происходило из-за спонтанной и отнюдь не предусматривавшейся кристаллизации стекла.

Несколько лет назад ученые обратили внимание на другой метод превращения стекла в кристаллическое вещество. Кристаллы тонко распределены по всей массе и заполняют всю массу. Аморфного стекла в ней остается мало. *Получается поликристаллическое тело высокой прочности, причем новый процесс кристаллизации является управляемым* процессом и этим отличается от той спонтанной кристаллизации, с которой мы сталкивались, когда впервые механизировали стекольную промышленность.

Управляемая кристаллизация стекла возможна при определенных условиях. В самом стекле могут образоваться две жидкие фазы. Они расслаиваются, и одна из фаз может выделить кристаллы при более низких температурах и образовать подложки, на которых растут кристаллы основного вещества.

Создав такую систему, мы можем сегодня утверждать, что почти все стекла, если ввести в них нуклеаторы, зародыши кристаллизации, можно превратить в кристаллические тела.

К чему мы стремимся, когда перед нами стоят задачи создавать материалы, способные работать в условиях высоких температур, высоких давлений, высоких напряжений? Эти материалы должны обладать стойкостью к высокой температуре, высокими механическими свойствами, а для специальных целей еще и специфическими электрофизическими свойствами. Этими свойствами и должны были, по нашим расчетам, обладать тела, созданные методом управляемой кристаллизации.

В 1957—1958 годах американская фирма «Корнинг» сообщила о создании нового материала, названного пирокерамом. Этот материал стеклокристаллический, авторы называли его стеклокерамикой и отметили у него интересные и многообещающие свойства.

Однако в описаниях фирмы «Корнинг» указывалось, что стекло должно при этом облучаться, что шихта довольно дорога и вся технология такова, что в массовом количестве выпускать такие материалы довольно трудно. Только для отдельных деталей, для отдельных конструкций оправдано применение такой сложной технологии, какую рекомендуют американцы.

В Советском Союзе стеклоцемент, даже стеклокерамика были впервые получены в 1943 году, когда Менделеевский институт создал стеклоцементный абразив. Потом на одной

из кафедр этого института занялись изготовлением керамических резцов. Были созданы керамические тела исключительно высокой прочности. Это был синтез корундового материала на основе мелкозернистого сырья, размеры которого составляли всего 0,6—0,2 микрона.

Керамическую шихту прессовали и обжигали при температуре 1790—1800°. При такой высокой температурной обработке удавалось получить тончайший материал, в котором кристаллики оставались почти такого же размера. Тепловой режим был задан таким образом, что никакой рекристаллизации, которая случалась раньше в обычных керамических телах, не происходило. Поэтому полученный нами корундовый микролит был сложен из тончайших кристаллов. В таком виде материал применяется с большим успехом для керамических резцов, фильер, сопел, бурового инструмента.

Помимо этого, он нашел применение и в целом ряде других областей. Корундовый микролит, который служит сейчас в машинах скоростного глубокого бурения, использовали при конструировании гидромониторов. Это очень прочные инструменты; инструмент работает много часов почти без износа.

Все эти работы на первом этапе синтеза новой керамики привели нас к мысли, что для получения материала высокой прочности надо создать в нем исключительно тонкую структуру, связанную лишь тончайшей, миллимикронной пленкой аморфного вещества. Этого стекловидного вещества должно быть очень мало — только для связи кристаллов. Если его будет больше, материал потеряет значительную часть своей прочности.

Когда мы думали о создании стеклокристаллических материалов, которые могли бы служить народному хозяйству, мы, естественно, должны были задуматься и над тем, какую взять для этого стекольную основу. Если брать дорогие вещества и создавать сложную технологию, то о массовом производстве новых материалов нечего и мечтать.

И мы обратили наши взоры на громадные запасы стеклообразного вещества, которое выбрасывается ежегодно десятками миллионов тонн на металлургических заводах. Шлаки, которые считались отбросами металлургических заводов, были нами взяты на учет, и мы решили заставить этот расплав шлаков превратиться в стекло, а затем и в ситалл, или, как мы теперь говорим, в **ш л а к о с и т а л л**.

Предыдущие работы по использованию шлаков описаны много раз в литературе. За последние сто лет не раз делались попытки утилизировать шлаки для получения строительных материалов, но никому не удалось придать шлакам способность хорошо формоваться. Отлить брусчатку было можно, но изготовить из нее изделие, сосуд, например, или тело вращения, не удавалось. Эта возможность возникла только

тогда, когда мы расплав шлака сперва превратили в расплав стекла, а затем принялись за формовку изделий так же, как это мы делаем со стеклом. *Стекло* же, как известно, *самый технологичный материал*: его можно формовать вытягиванием, прокаткой, центробежным литьем, выдуванием и т. д. Все эти методы применимы для шлаков после того, как их расплав превращен в расплав стекла.

Первые опыты по такому превращению были проведены в Туле, на конверторной установке, на которой проводились опыты по получению цемента. В этом шлаке растворялся обыкновенный кварцевый песок, и процесс взаимодействия с кварцевым песком шел самым интенсивным образом. Достаточно сказать, что уже в первом опыте мы 35 т жидкого металлургического шлака залили в конвертор, а затем ввели 18 т кварцевого песка. Через 15 минут при температуре 1350° петрографические анализы не могли обнаружить следов кварцевого песка. Реакция шла с выделением тепла, и процесс растворения песка в расплаве завершился чрезвычайно быстро и удачно. Этот опыт показал, что мы находимся на правильном пути, и, следовательно, для дальнейшего использования больших масс доменного шлака нам нужно отказаться от печей и использовать конвертор. Конвертор стал теперь основным агрегатом для производства шлакового стекла и ситалла на его основе.

Вырисовывалась следующая технологическая схема. Шлак заливается в конвертор и туда добавляется кварцевый песок в различном количестве, в зависимости от того, какой нужен состав шлакоситалла.

Помимо этого, для создания центров кристаллизации мы можем использовать сульфиды, которые являются примесью шлаков; в лабораторных условиях уже изучено влияние целого ряда добавок, в том числе фторидов и фосфоритов в качестве нуклеаторов. Все это позволяет нам направлять процесс в нужную сторону.

Подчеркнем еще раз экономику процесса. Сырьевые материалы почти даровые; металлургическая промышленность тратила миллионы рублей на то, чтобы вывозить шлак и избавляться от отходов производства. Они занимают большие площади вокруг металлургических заводов и создают там антисанитарные условия. Мы решили применять не холодный шлак, который лежит вокруг металлургических заводов, а жидкий шлак, который вывозят с температурой около 1350°. Таким образом, мы используем тепло, содержащееся в самом шлаке.

Основные статьи, из которых складывается себестоимость шлакового стекла, шлаковые отбросы и топливо, обходятся почти даром. Из такого расплава можно отливать панели длиной в несколько метров и шириной метра в полтора. Так

как процесс во многом схож с изготовлением стекла, то запроектировали первый цех в Константиновке, на заводе «Автостекло». Летом 1964 года завод выдал первую продукцию.

Помимо этого, на соседнем предприятии, на заводе имени Октябрьской революции, устанавливаются две линии, где шлакоситаллы будут перерабатываться методом литья и методом прессования. Завод будет производить раковины, ванны и другие большие емкости.

Сегодня мы можем говорить о шлакоситалле как об *универсальном материале*. Шлакоситалл заменит ряд строительных материалов — бетон, железобетон, во многих случаях керамику. Его можно использовать для покрытия шоссе и других дорог, делать из него шпалы и, по-видимому, применять в гидротехнических сооружениях.

Сегодня мы присутствуем при рождении новой области промышленности — ситаллургии. Советские ученые заложили ее основы и вместе с инженерами разработали основные технологические принципы производства ситаллов различного состава и назначения. Теперь начинается проектирование новых ситаллургических производств.

Весьма вероятно, что один цех по производству шлакоситаллов сможет ежегодно давать несколько сот тонн продукции, а если цехов, как намечено, будет три, то общая выработка сможет достигнуть полутора миллионов тонн. Это довольно большая цифра, если учесть, что вся наша стекольная промышленность выпускает ежегодно около 2 млн. т стекла. Ситаллургия займет почетное место в нашей экономике.

Не так давно архитекторы составили список строительных деталей, которые можно изготовлять из ситаллов. Многие из них уже демонстрируются на Всесоюзной строительной выставке. Там можно увидеть и многоцветные плитки, и блоки, и санитарно-техническое оборудование квартир, и схему шлакоситаллового производства. Посетители выставки могут познакомиться со схемой конвертора, с автоматической линией прокатки отливок из ситалла и со станками для шлифования и полирования ситалловых деталей.

У первых же посетителей выставки вызвали восхищение стены, выложенные плитками из ситалла, и раковины. Эти изделия были присланы в Москву из Константиновки. Многие специалисты обратили внимание на изоляторы, изготовленные методом прессования. Они вдвое легче обычных изоляторов, а по многим свойствам гораздо лучше. Там же был и **большой** сосуд, около метра в диаметре, сделанный методом центробежного формования. Этим методом уже формуруют четырехметровые емкости.

Всем известно, какими **замечательными** свойствами обладает стекловолокно. Такое же волокно можно вытягивать и

из ситалла. Все, что делается из стекла, может быть сделано и из ситалла, причем ситаллу можно придавать любую окраску и, таким образом, с успехом использовать в архитектуре и строительстве.

К этому можно добавить, что из шлакоситалла удастся получить пеноматериал для изоляции в сооружениях. Конечно, применение ситаллов не ограничится строительством. Из ситаллов будут строить аппаратуру для химии, многие детали машин и конструкционные детали.

В связи с этим, естественно, возникает вопрос о прочности ситалла и о других его свойствах. По многим своим свойствам шлакоситаллы являются великолепными материалами, особенно прочны они на истирание. Ситаллы, в первую очередь технические, созданные с более дорогими компонентами, выдерживают огромные нагрузки, очень часто не свойственные металлам. Когда удастся придать ситаллам необходимую упругость и эластичность, они смогут стать непобедимыми соперниками традиционных материалов, используемых в ответственных конструкциях. Когда химия говорит сегодня о создании материалов с заданными свойствами, она имеет в виду не только полимеры, но и ситаллы. Строгое и точное управление образованием материала из определенных веществ, чьи свойства исследованы и продуманы до конца, приводит к созданию удивительных материалов, которые будут служить людям в самых различных областях их деятельности.

Профессор В. Л. Тальрозе

Химия высоких энергий и некоторые ее проблемы

Развитие атомной промышленности, реактивной техники, космические исследования и обострившийся в связи с этим интерес к верхним, сильно ионизованным слоям атмосферы, открытие радиационных поясов — все это поставило на повестку дня вопрос о химических превращениях в полях проникающих излучений и в условиях высоких и сверхвысоких температур.

С одной стороны, речь идет о том, чтобы, поняв механизм химических превращений в этих условиях, научиться создавать конструкционные, изоляционные, смазывающие и другие материалы, способные достаточное время *выдерживать такие воздействия*.

С другой стороны, речь идет о том, чтобы использовать воздействия излучения и высоких температур для осуществления новых процессов химической технологии, для создания *в результате таких воздействий* новых веществ и материалов.

В настоящее время выкристаллизовались или выкристаллизуются новые разделы химической физики и физической химии, изучающие такие воздействия.

Радиационная химия изучает химические превращения под действием ионизирующих излучений, испускаемых радиоактивными элементами и создаваемых ускорителями.

Химия плазмы исследует превращения под действием электрических разрядов и высоких температур.

Химия ионосферы занимается превращениями в ионизированных слоях земной атмосферы, образуемых под действием излучения Солнца.

Неспециалисту эти области часто кажутся очень далекими друг от друга. На самом же деле в химизме относящихся к этим областям процессов так много общего, что мы все чаще, по мере проникновения в этот механизм, начинаем говорить о химии высоких энергий как единой области.

Что же обуславливает это единство? Перечислим некоторые основные причины.

Прежде всего укажем на огромную роль в процессах химии высоких энергий электронов и их реакций. При этом существенно, что речь идет не об электронах с энергией в миллион электроновольт, а об электронах с гораздо меньшей энергией, порядка десятков электроновольт¹ и ниже. Почему же это так? Ведь все со школьной скамьи знают, что частицы, излучаемые ядрами или получаемые на ускорителях, имеют часто энергию, равную многим миллионам электроновольт.

Для того чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим, что делает электрон с энергией, скажем, в миллион электроновольт по мере движения через вещество. Он производит на своем пути множество актов электронного возбуждения молекул и ионизации. В этих актах рождаются более медленные электроны, которые, в свою очередь, двигаясь в вещество, рожают еще более медленные. Если теперь подсчитать полное число так или иначе превратившихся молекул, то окажется, что большая их часть обязана своим превращением не первичному быстрому электрону, а вторичным, гораздо более медленным.

Очень часто в радиационной химии на вещество действует гамма-излучение — электромагнитное излучение, кванты которого имеют энергию в сотни тысяч и миллионы электроновольт. Но вещество «узнает» о том, что по нему движется

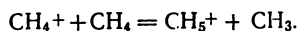
¹ Напомним, что если электрон или любая другая частица имеют кинетическую энергию 1 электроновольт, это значит, что их кинетическая температура составляет приблизительно 10 000°.

γ -квант, только после того, как γ -квант столкнется с одним из связанных электронов вещества и передаст ему долю (обычно значительную) своей энергии. Родившийся быстрый электрон во всех отношениях подобен быстрому первичному электрону, рассмотренному в предыдущем примере. А это значит, что и здесь в конце концов важную роль сыграют более медленные вторичные электроны.

Именно поэтому химический результат (глубина превращения, состав продуктов) оказывается одним и тем же, когда в единице массы одного и того же вещества поглощается одинаковое количество энергии гамма-излучения или быстрых электронов.

Общность проблем химии высоких энергий частично связана также и с наиболее вероятной величиной энергий действующих электронов. При радиационно-химических воздействиях эта величина составляет десятки и сотни электронов-вольт. Величина энергии связи атомов в молекулах составляет несколько электронов-вольт, а для основных процессов электронного возбуждения и ионизации молекулы нужно 3—15 электронов-вольт. Таким образом, энергия «действующих» на молекулы электронов много больше, чем нужно для разнообразных химических изменений молекулы. Оказывается поэтому, что сравнительная вероятность этих различных путей уже мало зависит от энергии действующих электронов.

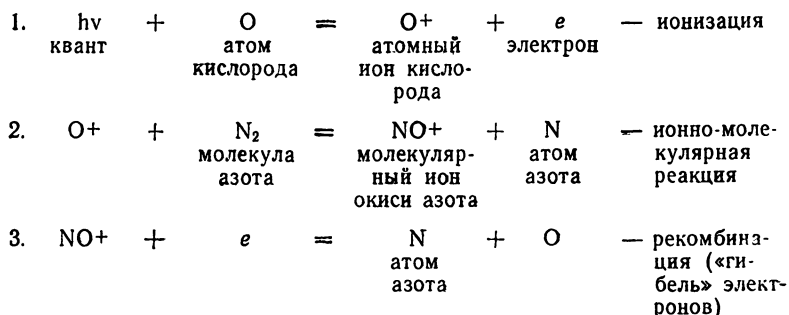
Большую роль в химии высоких энергий играют химические реакции образованных первично возбужденных частиц и ионов. Если, например, при температурах порядка сотен градусов участие ионов в обычных газовых реакциях практически исключено, то в реакциях, характерных для химии высоких энергий, реакции, скажем, ионов с молекулами играют огромную роль. Быть может, интересно привести одну цифру, характеризующую скорость этих реакций: реакции многих ионов с молекулами при атмосферном давлении проходят за одну миллиардную (!) долю секунды. При этом идут такие реакции, которые «классическому» химику показались бы невероятными. Например, при радиолизе метана огромную роль играет открытая в нашей лаборатории реакция



Химики, привыкших к «классическим» органическим веществам, иногда удивляет ион CH_5^+ . Между тем это очень устойчивый ион по отношению к распаду: сродство метана к протону близко к 120 ккал/моль. То, что мы не наблюдаем этого иона как стабильного в обычных условиях, связано со значительно большей, чем 120 ккал/моль, энергией, выделяемой при его нейтрализации.

Приведу еще один пример из близкой мне области ионно-молекулярных реакций в газах. Большинство из вас знает,

какую огромную роль играет ионосфера земного шара. Напомню, например, что только благодаря наличию ионосферы возможно дальнейшее радиовещание. Способность ионосферы отражать радиоволны определяется концентрацией в ней электронов. А сама концентрация зависит от скорости образования электронов под действием квантов излучения солнца и скоростью «гибели» этих электронов. Упрощенная схема возникающей совокупности процессов такова:



Подтверждению такой схемы, которая теперь уже твердо установлена, послужили прямые опыты в нашей лаборатории и в одной из английских лабораторий, в которых была измерена скорость реакции 2, так сказать, в наземной модели ионосферы, с помощью масс-спектрометра, прибора, ставшего теперь основным инструментом в области газовой химии высоких энергий.

В 1963 году в Москве состоялся симпозиум, посвященный совокупному рассмотрению теоретических вопросов химии высоких энергий (Симпозиум по элементарным процессам химии высоких энергий). Труды этого симпозиума, насыщенные дискуссией, скоро выйдут в свет; с кратким изложением его материалов можно ознакомиться в статьях, опубликованных в 1963 году в «Вестнике АН СССР» (В. Л. Тальрозе, № 12, стр. 12, и В. Л. Тальрозе и Е. Л. Франкевич, № 7, стр. 113).

Для того чтобы дать представление о теоретических проблемах, обсуждавшихся на этом симпозиуме, упомяну здесь о двух из них.

Образующийся в результате удара о молекулу быстрого электрона ион обычно возбужден и быстро распадается. Я сказал — быстро, но у элементарных процессов химии высоких энергий свой масштаб скорости. Нам важно в данном случае, распадается ли ион быстрее, чем прореагирует с какой-либо другой молекулой (напомню, что при атмосферном давлении для этого достаточно миллиардной доли секунды). На симпозиуме было рассказано о нескольких новых методах прямого экспериментального (!) измерения процесса распада. Интересно, что для ряда таких процессов, по-видимому, спра-

ведливо высказанное несколько лет назад в СССР профессором Н. Н. Туницким и его учениками мнение о распаде крупных молекул за время порядка 10^{-13} сек.

Одним из важнейших процессов, особенно при воздействии излучения на жидкости и твердые тела, является передача энергии возбуждения от одной молекулы к другой. На симпозиуме разгорелась и, я бы сказал, не погасла до сих пор дискуссия о том, сколь далеко может «путешествовать» эта энергия, пока не вызовет диссоциации какой-либо молекулы. Грубо говоря, речь идет о том, ограничено ли это расстояние несколькими молекулярными поперечниками или же может достигать величин в сотни раз больших.

Я уже говорил, что химики стремятся использовать полученные сведения в области химии высоких энергий в двух основных прикладных направлениях: для создания новых радиационно-стойких материалов и систем и для создания новых технологических процессов синтеза различных веществ вообще.

Приведу пример того, как может быть достигнута радиационно-химическая защита. В большинстве случаев радиолиз вызывает разложение 4—6 молекул вещества на 100 электронвольт поглощенной энергии. Однако если вы добавите в систему всего несколько молярных процентов ароматических молекул, то скорость радиолиза основного вещества уменьшится в 2—4 раза. Именно поэтому, например, такой известный полимер, как полистирол, содержащий в своем составе ароматические кольца, является одним из самых радиационно-стойких.

Одним из механизмов, обуславливающих радиационно-химическую защиту, является как раз передача энергии возбуждения более стойкой молекуле, передача, о которой говорилось выше. Легко понять теперь, что спор о «длине пробега» возбуждения носит не такой уж абстрактно-теоретический характер: ведь чем дальше может убежать возбуждение, тем меньшими концентрациями захватывающих возбуждение стойких добавок можно защитить вещество. Следует подчеркнуть, что передача возбуждения — не единственно возможный механизм защиты. Реакции первично образованных ионов и радикалов также могут в ряде случаев быть ее причиной. Однако рассмотрение подробностей этой проблемы увело бы нас слишком далеко.

Я не буду говорить сейчас подробно о процессах радиационно-химического синтеза. О них еще будет сказано в выступлении В. И. Гольданского. В нем, в частности, будет обращено внимание на существование области так называемого эндотермического синтеза, когда из исходных продуктов получают новые с большим запасом энергии. Скажем здесь лишь, что к таким процессам относится, например, окисление

азота, т. е. один из фундаментальнейших процессов получения удобрений, и крекинг углеводородов — один из важнейших способов получения исходных продуктов для создания полимеров.

Интересно, что названные эндотермические процессы можно осуществлять как радиационно-химическим путем, так и путем проведения реакции в высокотемпературной плазме, т. е. двумя методами химии высоких энергий. Оба эти способа осуществления названных процессов являются предметом широкого экспериментального изучения как в СССР, так и за рубежом. В каждом случае ответ на вопрос о широком промышленном применении этих методов, идет ли речь об их конкуренции с методами «обычной» химии или друг с другом, решится экономическими показателями.

Я перечислил выше ряд областей химии высоких энергий. Весьма тесно к ним примыкает и такая, сравнительно «старая» область, как фотохимия. Причина этого достаточно давно и хорошо известна и лежит в большом сходстве процессов, происходящих с молекулой при взаимодействии с ней электрона и фотона: в обоих случаях взаимодействие происходит за гораздо более короткое время, чем колебания атомов в молекуле. Конечно, когда энергия фотона ниже потенциала ионизации молекулы, то перестают быть возможными все ионные процессы, но когда энергия фотона выше потенциала ионизации, то разворачивающаяся совокупность процессов практически аналогична радиационно-химической (вспомните об ионосфере).

Одной из целей моего выступления было обратить внимание на большие связи между различными областями химии высоких энергий, позволяющими выделить их в единый раздел химической кинетики. Однако, конечно, не следует забывать и о различиях. Например, когда мы имеем дело с плазмой при атмосферном давлении, то часто она, как принято говорить, изотермична, т. е. температура электронов примерно такова же, как температура молекул, атомов и ионов. Это позволяет часто вести обычные термодинамические расчеты, предполагающие наличие такого равновесия. С другой стороны, в случае радиационно-химического воздействия мы имеем дело с практически «холодными» облучаемыми молекулами и действующими электронами с температурой сотни тысяч градусов.

Исследования в области химии высоких энергий связаны с использованием огромного числа физических методов и приборов. Это вызвано необходимостью наблюдать очень короткоживущие и разнообразные по свойствам частицы. Масс-спектрометрия, оптическая спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, люминесцентные методы, тонкая калориметрия — вот далеко не полный перечень этих методов.

Новые связи химии и ядерной физики

Мне хотелось бы рассказать здесь о некоторых новых связях, возникших между ядерной физикой и химией.

Известно, что и раньше каждый очередной этап в развитии физики приводил к возникновению новых областей химии, к расширению связей и взаимопомощи физики и химии. Молекулярная физика, учения о теплоте и об электричестве стимулировали появление физической химии и развитие таких ее областей, как термодинамика, коллоидная химия, электрохимия. Атомная физика и электроника вызвали к жизни новый раздел химии — химическую физику и, в частности, современную химическую кинетику. Большое количество новых направлений в химии связано и с нынешним расцветом ядерной физики; это радиохимия, радиоактивационный анализ, изотопно-индикаторные методы, радиационная химия, ядерная химия.

Мы не будем касаться здесь ни радиохимии — той области химии, которая так существенно помогла и помогает ядерной физике, ни активационного анализа и метода меченых атомов, где, наоборот, ядерная физика помогает химии. Речь пойдет лишь о некоторых примерах из радиационной и ядерной химии. В обоих этих направлениях мы имеем дело с применением изотопов и излучений, но в случае радиационной химии это применение направлено на то, чтобы вызвать химические превращения, изменить химические свойства вещества, а в ядерной химии — на исследование характера этих свойств и превращений.

Радиационная химия — это один из типичнейших и важнейших вариантов химии частиц высоких энергий, о которой здесь уже говорил профессор В. Л. Тальрозе, недавно обобщавший это понятие в своей статье в «Вестнике АН СССР» (№ 12 за 1963 г.). Чтобы пояснить специфику высоких энергий, приведем здесь несколько числовых примеров.

Известно, что доза радиации, которая воздействует на вещество, измеряется в радах. Доза в один рад отвечает введению в каждый грамм вещества 100 эрг энергии излучения. Зачастую применяются и более крупные единицы энергии — мегарады (1 мегарад = 1 млн. рад).

В таблице 1 перечислен довольно широкий круг практически важных процессов и указано, какая доза радиации достаточна для их осуществления — от 50 мегарад до 0,01 мегарад.

Для сравнения укажем, что энергия теплового движения молекул, заключенная при комнатной температуре в одном

Доза (мегарад)	Процесс
50	Полимеризация (этилен, стирол — в блоке)
30	Вулканизация резины
10—50	Сшивание полиэтилена
5	Полимеризация (стирол в эмульсии, метилметакрилат)
2	Очистка нефтепродуктов от меркаптанов
	Полимеризация твердого акриламида
1	Прививка стирола на полиэтилен
0,1	Прививка акрилонитрила на полиэтилен
	Полимеризация твердой акриловой кислоты
0,01	Сульфохлорирование ароматических органических соединений
2—5	Промышленная стерилизация
0,03	Уничтожение паразитов — носителей пищевых отравлений
0,01	Замедление прорастания лука, картофеля

грамме воды, отвечает дозе в 20 мегарад. Однако спонтанное протекание вышеперечисленных реакций при комнатной температуре, как известно, не наблюдается. Значит, при равномерном или, лучше сказать, при равновесном (описываемом уравнением Максвелла—Больцмана), т. е. тепловом распределении энергии между всеми молекулами вероятность инициирования химической реакции оказывается неизмеримо мала. Лишь наиболее быстрые («горячие») или возбужденные молекулы, а также такие активные центры, как свободные атомы, радикалы или ионы, способны вызвать химическое превращение, но концентрация их при тепловом распределении энергии ничтожна. Если же в систему вводится энергия ионизирующего ядерного излучения, то она вначале сосредоточена у сравнительно небольшого числа частиц. Вот эти-то частицы высоких энергий, количество которых оказывается при этом на много порядков больше, чем при тепловом равновесии, и оказываются химически активными, они-то и иницируют всевозможные химические реакции.

Рассмотрим еще одну характеристику радиационно-химических реакций — так называемый радиационный выход G , определяемый, как число превращаемых молекул на 100 электроновольт энергии излучения. Не будем говорить здесь о цепных реакциях, где роль излучения сводится к тому, чтобы «нажать спусковой крючок», — в таких реакциях действие излучений неспецифично, а величина G равна произведению радиационного выхода инициирования на длину цепи и может достигать многих тысяч и даже десятков тысяч. Возьмем пример непосредственного использования энергии излучений для осуществления эндотермической (требующей за-

траты энергии) химической реакции с тепловым эффектом минут 1 эв (около 23000 кал/моль). Радиационный выход для таких реакций составляет обычно $G \approx 1-10$.

Теперь снова обратимся к равновесной тепловой энергии. При комнатной температуре энергия в 100 эв заключена в движении примерно 2700 молекул. Зафиксируем это количество молекул и, мысленно заморозив их до абсолютного нуля температуры, начнем теперь вводить в систему энергию, но уже не в виде «высокой энергии» избранных частиц, а как тепловую энергию всех молекул. При каждой температуре T доля всех молекул, способных к превращению, будет тогда

равна $W(T) = e^{-\frac{Q}{RT}}$, где $R \approx 2 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$, а Q в нашем примере,

как уже сказано выше, есть 23000 кал/моль. Очевидно, что

$W(T) = 10^{-\frac{5000}{T}}$. Теперь нетрудно убедиться, что в зависимости от того, при какой температуре мы вводим в систему 100 эв тепловой энергии, величина G выражается кривой, показанной на рис. 1. При комнатной температуре энергия излучения благодаря использованию ее в реакциях частиц высоких энергий оказывается, как видно, на 5—6 порядков эффективнее тепловых энергий.

Можно было бы привести много примеров химических процессов, осуществляемых сейчас — пусть в лабораторных масштабах — с помощью радиации. Имеется два крайних взгляда по этому вопросу: одни считают, что нет таких примеров, где действие радиации не могло бы быть эффективно заменено теми или иными методами классической химии; другие, напротив, видят в радиации некую панацею, ключ к обходу чуть ли не всех трудностей в классической химической технологии. Было бы преждевременно делать столь решительные, скороспелые выводы: действие излучений на химические реакции, на свойства химических соединений еще в значительной степени составляет предмет исследований. Но что совершенно неоспоримо — это большое число специфических и весьма интересных научных результатов, уже полученных в этой области и открывающих определенные перспективы прикладного их использования.

Остановлюсь в этой связи на радиационной полимеризации твердых мономеров при низких температурах.

Как известно, зависимость скорости химических реакций от температуры обусловлена наличием препятствующего реакции потенциального барьера, который необходимо преодолеть не только при эндотермических, но и при экзотермических реакциях (рис. 2). Высота этого барьера E называется энергией активации, и число молекул «в хвосте» распре-

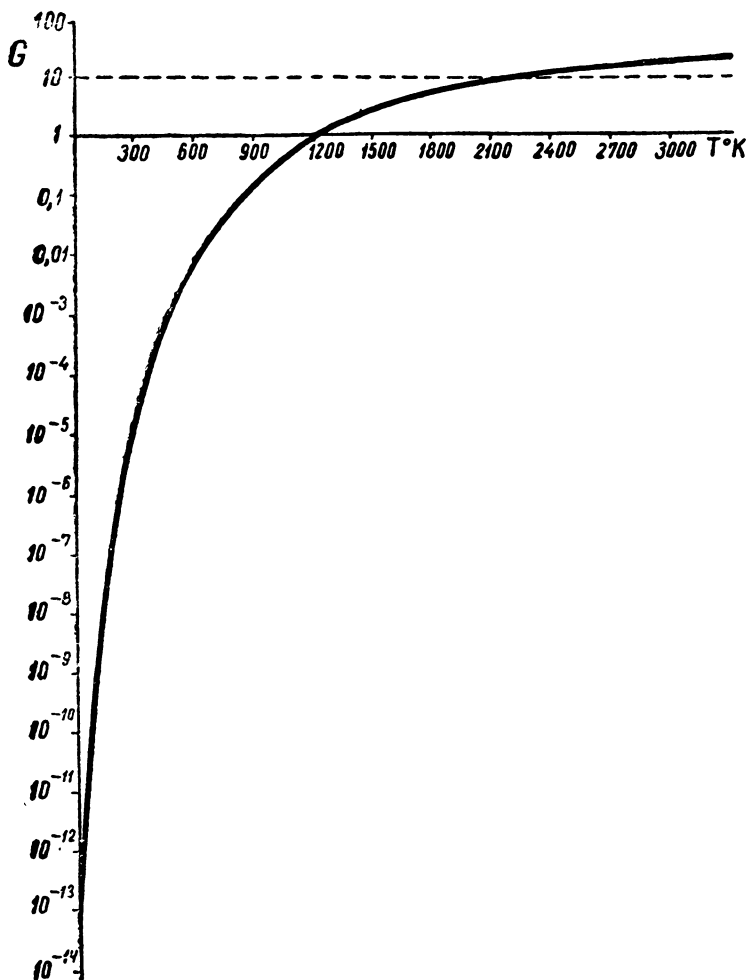


Рис. 1.

ления Максвелла—Больцмана с энергией, превышающей E , способных вступать в реакцию, пропорционально $e^{-\frac{E}{RT}}$.

В результате отношение констант скорости реакции K_1 и K_2 при температурах T_1 и T_2 должно равняться: $\frac{K_1}{K_2} = e^{-\frac{E}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}}$,

а в более общем виде зависимость скорости реакций от температуры записывается в виде так называемого закона Аррениуса: $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}$, согласно которому логарифм константы скорости реакции должен линейно убывать с ростом обратной температуры $\frac{1}{T}$.

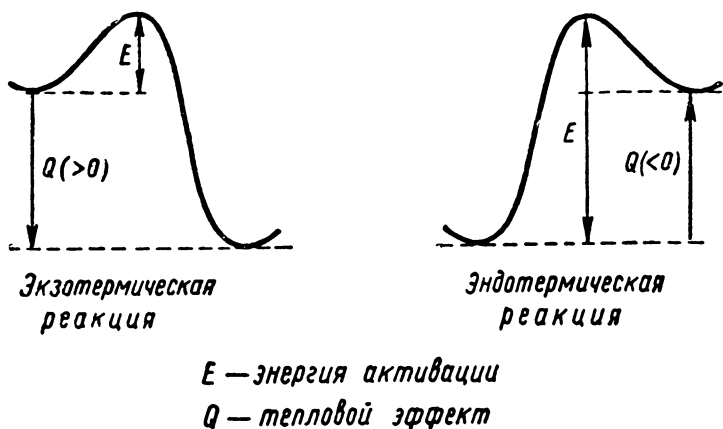


Рис. 2.

На рис. 3 изображена полученная в нашей лаборатории на опыте температурная зависимость скорости радиационной полимеризации акрилонитрила $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$.

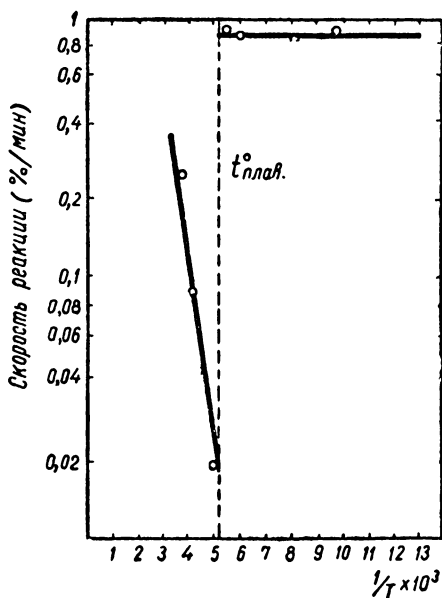
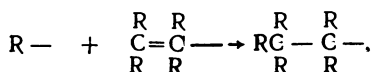


Рис. 3.

Пунктирной вертикалью отмечено положение температуры плавления этого мономера (-82°C). Слева от этой вертикали — в жидкой фазе — закон Аррениуса, как видно, выпол-

няется, причем энергия активации $E \approx 3000$ кал/моль. Предполагая, что закон Аррениуса при той же энергии активации сохраняется и ниже точки плавления, мы могли бы ожидать, что при температуре жидкого азота (78°K) скорость полимеризации будет неизмеримо мала — около 0,1% в год. На опыте эта скорость при интенсивности облучения электронным пучком, равной 0,3 мегарад/мин., оказалась около 0,8%/мин. — в 4 миллиона раз больше ожидаемой! Кроме того, как это видно из рис. 3, скорость радиационной полимеризации твердого мономера оказалась независимой от температуры, энергия активации $E=0$. Прежде чем обсуждать этот результат, надо сказать, что выход полимера определялся здесь, как и в других подобных работах, по окончании облучения, после размораживания и плавления облученного акрилонитрила. Поэтому было возможно и такое предположение, что во время самого облучения вообще никакой полимеризации не происходило, но лишь шло накопление активных центров (например, радикалов и ионов), осуществлявших полимеризацию позднее, в момент плавления, при размораживании. В этом случае отсутствие энергии активации для твердофазной полимеризации оказалось бы лишь кажущимся. Однако такое простое истолкование теперь надо отбросить: проведенные у нас прямые измерения тепловыделения в образце акрилонитрила (и некоторых других мономеров) в ходе его облучения пучком ускоренных электронов и при последующем размораживании убедительно показали, что мы имеем здесь дело со специфической полимеризацией, происходящей непосредственно во время облучения твердого мономера, даже при весьма низких температурах, и прекращающейся после выключения пучка.

Почему же такая полимеризация происходит столь быстро, почему она не требует энергии активации? Окончательного ответа на эти вопросы еще нет, но очень правдоподобной представляется гипотеза, выдвинутая академиком Н. Н. Семеновым и в известной мере возрождающая скомпрометированные когда-то для реакций в газовой фазе представления об энергетических цепных реакциях. Предположим, что образующийся за счет энергии излучения активный центр R — обладает избыточной энергией E , необходимой и достаточной для преодоления потенциального барьера в реакции продолжения цепи:



При осуществлении такой реакции суммарная энергия $E+Q$ (где Q — теплота реакции продолжения цепи) в первый момент сосредоточена, хотя бы частично, в колебатель-

ной энергии концевой активной группы, и при благоприятной пространственной ориентации молекул мономера (т. е. при наличии в твердом мономере, как их принято называть, «заготовок» структуры будущего полимера) приращение еще одного звена цепи может произойти раньше, чем рассеяние энергии $E+Q$. Поэтому энергия активации, будучи один раз введена в систему, уже не понадобится заново на каждом новом звене цепи. Если энергия E представляет собой электронное возбуждение, то и в этом случае создаются весьма выгодные условия для передачи такой энергии вдоль растущей полимерной цепи. В самом деле, при элементарной реакции активного центра с ближайшей молекулой мономера одна и та же концевая группа имеется и в исходной частице, и в продуктах реакции, то есть их электронные уровни идентичны, что и обеспечивает возможность резонансной передачи электронного возбуждения по растущей полимерной цепи, подобной рассматриваемому в теории твердого тела движению экситона. Пройдя вдоль ряда мономерных молекул, подобно застежке замка-молнии, экситон оставляет за собой «застегнутую» полимерную цепь. Немедленное прекращение полимеризации после выключения электронного пучка говорит о важной роли, которую играют в таких энергетических цепях «горячие», или короткоживущие возбужденные активные центры.

Ко всему сказанному надо добавить, что радиационная полимеризация в твердой фазе представляет далеко не один только, пусть даже и сам по себе немалый, теоретический интерес.

Широко известно внимание, проявляемое сейчас химиками к так называемым стереорегулярным полимерам, в цепях которых имеется правильное и вполне определенное пространственное чередование определенных структурных групп. Такие своеобразные полимерные кристаллы обладают повышенной термостойкостью и ценными физико-механическими свойствами.

И вот оказывается, что радиационная полимеризация в твердой фазе дает дополнительные возможности получения стереоспецифических полимеров. Существуют, например, так называемые клатратные комплексы (соединения включения) — в кристаллической решетке таких соединений, как мочевины и тиомочевина, имеются длинные каналы, в которых при совместной кристаллизации могут располагаться правильные включения молекул ряда мономеров. Радиационная полимеризация подобных комплексов приводит к получению стереоспецифических полимеров. В качестве матриц для образования соединений включения могут использоваться и некоторые минералы, например, монтмориллонит. Однако наиболее простым способом создания матрицы мономерных еди-

ниц является ориентация мономера в собственной кристаллической решетке, т. е. полимеризация кристаллических мономеров. В ряде случаев ориентация мономера способствует полимеризации, и образование полимера не сопровождается ломкой кристаллической решетки — при полимеризации образуются стереоспецифические полимеры (например, трансполиацетилен из твердого ацетилена), причем особенно эффективным способом осуществления полимеризации оказывается действие излучений.

Теперь, пожалуй, будет уместно привести пример из другой области — ядерной химии, пример, относящийся уже к исследованию свойств вещества с помощью ядерных излучений. Речь пойдет об одном замечательном открытии ядерной физики последних лет, которое находит все более широкое применение в химии, а именно об эффекте Мёссбауэра.

Эффект Мёссбауэра — это резонансное поглощение и рассеяние гамма-квантов без отдачи, т. е. без расходования части энергии излучаемых или поглощаемых гамма-квантов на отдачу ядра-излучателя или ядра-приемника кванта. Из элементарных законов сохранения энергии и импульса легко установить, что энергия отдачи ядра с массой m при излучении или поглощении им кванта с энергией E равняется $R = \frac{E^0}{2mc^2}$.

Так, для перехода ядра олова Sn^{119} из возбужденного в основном состоянии, когда $E = 23800$ электроновольт, энергия отдачи $R = 2,5 \cdot 10^{-3}$ эв, т. е. составляет около одной стомиллионной части энергии гамма-кванта. Казалось бы, совершенно ничтожная величина! Но острота необходимой резонансной «настройки» здесь составляет одну биллионную часть энергии кванта, «естественная» ширина резонанса Γ равняется всего $2,4 \cdot 10^{-8}$ эв. Поэтому наличие отдачи полностью уничтожает условие наблюдения резонанса.

Представим себе, однако, что ядра-излучатели и поглотители не свободны, но заключены в кристаллическую решетку. Энергии в тысячные доли эв не хватает, чтобы порвать химические связи, она может реализоваться лишь в процессах возбуждения фононов, т. е. квантов колебательной энергии всей решетки. Если же возбуждение фононов не происходит (что особенно вероятно при низких температурах), то отдача просто воспринимается всей решеткой, как целым, и тогда в выражение для энергии отдачи R входит уже не масса отдельного ядра, а масса всего микрокристалла, и в результате энергия отдачи оказывается намного меньше естественной ширины резонанса, т. е. возникают условия наблюдения резонансного поглощения и рассеяния гамма-квантов без отдачи. В обнаружении таких замечательных возможностей и состояло открытие Рудольфа Мёссбауэра.

Может показаться непонятным, почему мы уже второй раз

используем здесь эпитет «замечательный»; постараемся сейчас объяснить, что это вполне заслуженное определение. В самом деле, отношение энергии ядерного перехода к необходимой точности задания этой энергии, т. е. величина, аналогичная добротности резонансных радиоконтуров, оказывается исключительно высока: в приведенном примере Sn^{119} она близка к биллиону (10^{12}), а для других ядер — и того больше, например $3 \cdot 10^{13}$ для Fe^{57} , $2 \cdot 10^{15}$ для Zn^{67} . Это значит, что малейшие изменения энергии ядерных переходов резко влияют на условия резонансного поглощения или рассеяния гамма-квантов. К тому же, всякие подобные изменения легко контролируются, ибо их можно компенсировать противоположно направленным доплеровским изменением частоты (а значит, и энергии) гамма-квантов, для этого достаточно двигать излучатель или поглотитель (рассеиватель) со скоростью, составляющей лишь $1/10^{12}$ (Sn^{119}), $1/3 \cdot 10^{13}$ (Fe^{57}) или $1/2 \cdot 10^{15}$ (Zn^{67}) от скорости света, т. е. всего $0,03\text{--}1,5 \cdot 10^{-5}$ см/сек. Опыты по наблюдению эффекта Мёссбауэра сводятся поэтому к исследованию зависимости скорости счета гамма-квантов от какого-либо источника (попадающих на счетчик либо по прямой, пройдя через поглотитель, либо по ломаной траектории отразившись от рассеивателя) от скорости движения этого источника.

Уже один факт наличия каких-то изменений скорости счета от движения источника свидетельствует о присутствии в исследуемом поглотителе (рассеивателе) «резонансных» ядер. На этом простом принципе основан, например, портативный переносный «оловоискатель», позволяющий быстро и с хорошей чувствительностью и точностью обнаруживать присутствие SnO_2 в рудах и минералах. Вот наглядный пример практического использования новых теоретических открытий.

Среди тех факторов, влияние которых на энергию ядерных переходов может быть успешно исследовано с помощью эффекта Мёссбауэра, видное место занимают химические свойства соединений, используемых в качестве источников, поглотителей или рассеивателей гамма-квантов. Различные особенности строения электронных оболочек, окружающих ядра, — излучатели или приемники, приводят к сдвигу мёссбауэровских спектральных линий и к их расщеплению.

На рис. 4 показана зависимость скорости счета гамма-квантов, испускаемых источником из белого олова (содержащего возбужденные ядра) и проходящих сквозь разные тетрагалогениды олова, от скорости движения поглотителей. Смещение максимума поглощения от SnI_4 к SnF_4 обусловлено увеличением степени ионности валентных связей олова. Расщепление на две «линии» (наличие двух максимумов поглощения) для SnF_4 объясняется тем, что структура этого тетрагалогенида отличается от всех остальных. Каждый атом олова

связан здесь уже не с четырьмя атомами галогенидов, а с шестью атомами фтора, причем, как это видно из рис. 5, лишь четыре из шести связей эквивалентны — это связи в плоскости, в которой каждый атом фтора образует «мостик» между двумя атомами олова; две других Sn—F связи (по

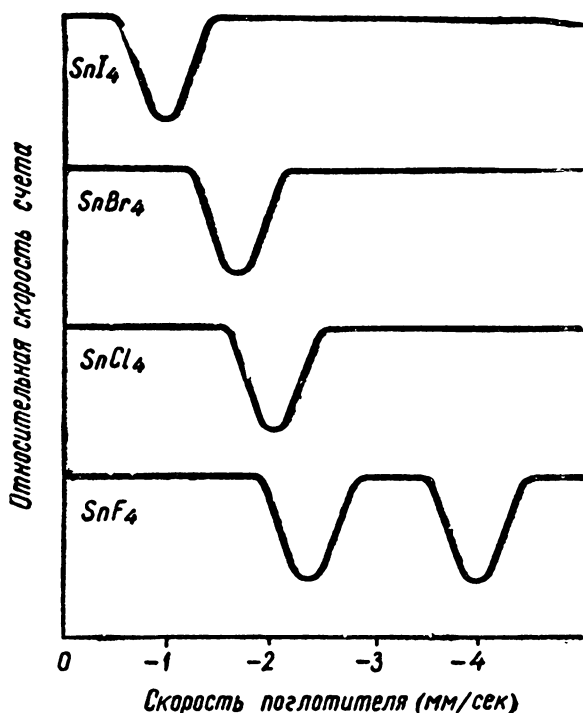


Рис. 4.

вертикали) обладают иным характером. Поэтому в молекуле SnF_4 уже нет сферической симметрии распределения электрического заряда, и в области расположения ядер олова возникает неоднородное электрическое поле, приводящее к квадрупольному расщеплению спектральной линии.

В ряде соединений железа возникает еще более сложное — магнитное — расщепление мёссбауэровских спектральных линий, по характеру которого можно определять величины внутримолекулярных магнитных полей, достигающих многих сотен тысяч эрстед.

Вряд ли есть смысл подробнее останавливаться здесь на результатах и перспективах применений эффекта Мёссбауэра в химии, тем более, что несколько месяцев назад издательст-

вом «Наука» выпущена в свет посвященная этой проблеме моя книжка, к которой я и отсылаю интересующихся. Скажу лишь, что уже после выхода в свет этой книжки нашими учеными получено много новых данных; ряд интересных работ появился за последние месяцы и за рубежом. Буквально каж-

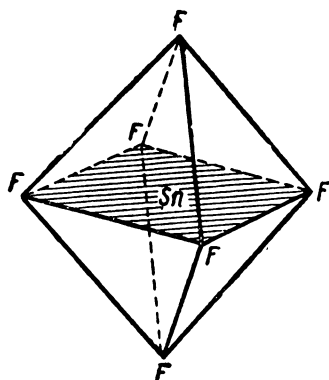


Рис. 5.

дый день измерений приносит нечто новое, поначалу часто непонятное (и тем более интересное), так что мои сотрудники и я сам непрерывно получаем от нашей работы большое удовольствие, которое можно сравнить лишь с чтением захватывающей книги с непрерывными продолжениями. И это завидный удел всех научных работников, продвигающихся по новым границам между различными областями науки.

СОДЕРЖАНИЕ

	<i>Стр.</i>
<i>А. Н. Кост.</i> Некоторые задачи органического синтеза	3
<i>Г. А. Разуваев.</i> Металлоорганические соединения	8
<i>Б. Ф. Ормонт.</i> Физическая химия полупроводников	12
<i>В. Г. Левич.</i> Макроскопическая кинетика и химическая механика сплошных сред	22
<i>И. И. Китайгородский.</i> Ситаллы	25
<i>В. Л. Тальрозе.</i> Химия высоких энергий и некоторые ее проблемы	31
<i>В. И. Гольданский.</i> Новые связи химии и ядерной физики	37

Составитель **А. Г. Чернов**

Редактор **С. М. Иванов**

Худож. редактор **Т. И. Добровольнова**

Техн. редактор **М. Т. Перегудова**

Корректор **Р. М. Коган**

Сдано в набор 21.XI 1964 г. Подписано к печати 29.I 1965 г.
 Формат бум. 60×90¹/₁₆. Бум. л. 1,5. Печ. л. 3,0. Уч.-изд. л. 2,75.
 Т-02031. Цена 9 коп. Тираж 40000 экз. Заказ 4119.
 Издательство «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.

Типография изд-ва «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.

9 коп.

**Индекс
70074**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»
Москва 1965**