

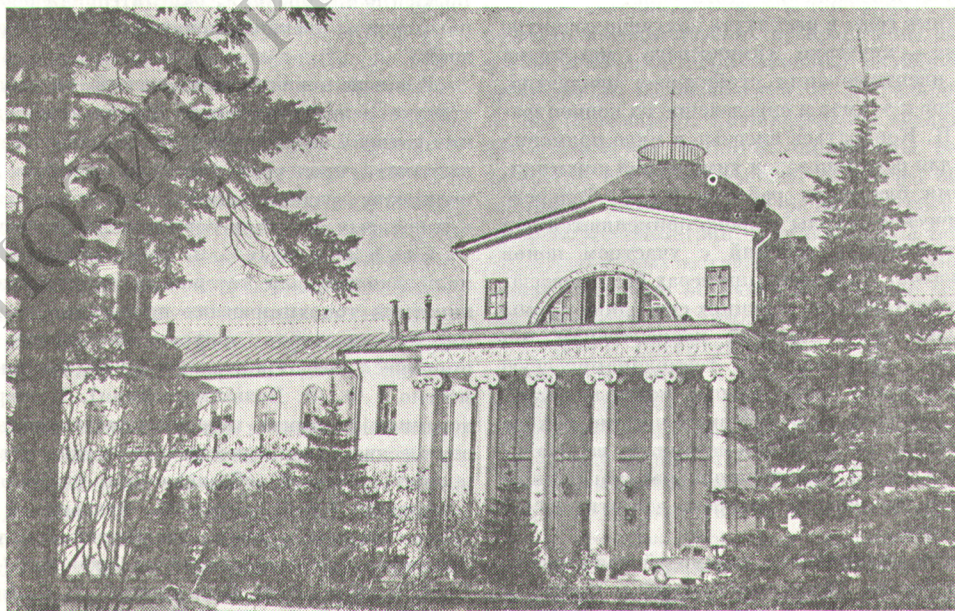
50-летие Института химической физики АН СССР

Около полувека назад благодаря распространению новых физических идей и представлений начала формироваться как самостоятельная область естествознания химическая физика, изучающая физические основы строения вещества и химического превращения и включающая в качестве важнейших составных частей квантовую химию и химическую кинетику. Первые шаги химической физики в нашей стране связаны с Ленинградским государственным физико-техническим рентгеновским институтом, возглавлявшимся академиком А. Ф. Иоффе. В этом институте в 1921 г. под руководством Н. Н. Семенова начала работать лаборатория электронной химии. В 1925 г. Н. Н. Семенов, Ю. Б. Харитон, З. Ф. Вальта и А. И. Шальников, изучая окисление паров фосфора, открыли новый класс реакций, для понимания механизма которых были развиты представления о наличии критических условий (пределов) по давлению, температуре, размерам и состоянию поверхности реакционного сосуда, при разбавлении инертным газом, присутствии активных примесей. Предельные явления были обнаружены также при окислении паров серы, водорода, окиси углерода (Ю. Н. Рябинин, А. В. Загулин, А. А. Ковальский), а позднее — этана, фосфина, арсина,

силана, сероводорода (П. Я. Садовников, П. С. Шантарович).

Идея Н. Н. Семенова о размножении активных центров (промежуточных атомов, радикалов, возбужденных молекул), ведущем к разветвлению цепей реакции, легла в основу сформулированной им теории разветвленных цепных реакций. С позиций этой теории были объяснены многочисленные экспериментальные результаты, получили ясную физическую интерпретацию характеристические признаки цепных разветвленных процессов, в частности нижний и верхний пределы воспламенения, своеобразная форма областей цепного воспламенения в виде «полуостровов» (в координатах давление — температура), был проведен математический анализ кинетических закономерностей цепных разветвленных процессов. Н. Н. Семенов предложил количественную теорию теплового взрыва, развитую и уточненную позднее О. М. Тодесом, Д. А. Франк-Каменецкий. Он обосновал два типа воспламенения и возможность перехода цепного воспламенения в тепловое при инициации последнего цепными процессами.

В октябре 1931 г. для развития работ в этих областях был создан Ленинградский научно-исследовательский ин-



Здание Института химической физики АН СССР

ститут химической физики, директором которого был назначен Н. Н. Семенов. Начав самостоятельное существование, институт развернул работу над решением своей основной научной задачи — внедрением физических теорий и методов в химию, химическую промышленность и некоторые другие отрасли народного хозяйства. Был выполнен огромный объем исследований, направленных на экспериментальное обоснование цепной теории. Подробно была изучена кинетика окисления водорода — реакции, ставшей классической моделью цепного разветвленного процесса, а также окисления фосфора, углерода, сероуглерода, сероводорода, медленного окисления и взрыва простейших углеводородов, фотохимического образования хлористого водорода. Были обработаны и проанализированы экспериментальные материалы зарубежных авторов по окислению этилена, ацетилену, бензола, альдегидов, термическому разложению озона и окислов хлора, фотохимическому разложению треххлористого азота и перекиси водорода. Детально были изучены также цепные неразветвленные процессы (по работам М. Боденштейна и В. Нернста). Для обоих типов цепных реакций были развиты теории обрыва цепей на стенках и в объеме реакционного сосуда, рассмотрен общий случай обрыва цепей как в объеме, так и на поверхности. Выведены дифференциальные уравнения и их интегральные формы для неразветвленных и разветвленных реакций, позволяющие рассчитать развитие цепей во времени, т. е. описать кинетику таких процессов. Была показана возможность существования медленно развивающихся нестационарных процессов — цепных реакций с «вырожденными» разветвлениями, характерных для многих реакций медленного окисления. Мировую известность получила фундаментальная монография Н. Н. Семенова «Цепные реакции» (1934), обобщающая результаты исследований цепных реакций в первый период их интенсивного развития и установившая канонические признаки химических превращений этого типа.

Еще в предвоенные годы в институте получило развитие новое направление — изучение химического механизма цепных реакций, идентификация стабильных продуктов, свободных радикалов и атомов и определение их концентрации. В 1936 г. В. Н. Кондратьев впервые в мире применил масс-спектрограф для решения задач химической кинетики. В настоящее время благодаря работам В. Л. Тальрозе масс-спектрометрические методы широко применяются для исследования элементарных реакций с участием ионов и свободных радикалов. На многих примерах было показано, что в цепных разветвленных реакциях свободные атомы и радикалы образуются в высокой концентрации, на несколько порядков превышающей термодинамическую равновесную. Разработаны оригинальные методы, позволяющие измерять концентрацию активных частиц в ходе реакции. Плодотворным для изучения механизма радикальных процессов стал метод электронного парамагнитного резонанса, пионером применения которого для этих целей был В. В. Воеводский.

Изучены реакции, включающие взаимодействие цепей. Недавно на новом уровне экспериментальной и вычислительной техники на примерах классических цепных разветвленных газовых реакций была показана необходи-

мость учета нелинейных реакций обрыва цепей в объеме и на поверхности, что дало возможность более строго описать кинетику разветвленных цепных процессов в газовой фазе (Н. Н. Семенов, В. В. Азатян). А. Е. Шилов, В. И. Веденеев, А. М. Чайкин экспериментально обнаружили предсказанные ранее Н. Н. Семеновым цепные реакции с энергетическим разветвлением цепи, осуществляющимися за счет реакций колебательно-возбужденных молекул, которые образуются в экзотермических элементарных стадиях цепного процесса. На основе реакции фтора с водородом, протекающей с энергетическим разветвлением цепи, был впервые создан химический лазер (В. Л. Тальрозе). Интенсивно изучались медленные реакции с вырожденным разветвлением цепи — окисление метана, пропана, альдегидов. Было открыто явление макроскопической стабильности, дающее возможность управлять процессом путем воздействия на отдельные стадии (Н. М. Эмануэль, З. К. Майзус). Эти исследования положили начало циклу работ по гомогенному катализу в газовых цепных реакциях.

Крупным направлением работ института стало изучение кинетики цепных реакций жидкофазного окисления органических веществ. Создана теория, дана общая схема автокаталитического, катализированного и ингибированного окисления, изучен механизм многих конкретных реакций органических соединений различных классов. Предложены оригинальные процессы жидкофазного окисления углеводородов и сернистого газа (Н. М. Эмануэль). В монографии Н. Н. Семенова «О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности» (1958) подведены итоги проведенных институтом исследований в области механизмов химических реакций. В настоящее время цепная теория стала научной основой для создания новых и усовершенствования имеющихся технологических процессов в химической и нефтехимической промышленности (полимеризация, окислительная переработка нефтяного сырья, крекинг, получение производных углеводородов).

В основе научных направлений, разрабатываемых в институте, лежит химическая кинетика, методы и представления которой обеспечили успех в развитии цепных реакций, катализа, процессов горения и взрыва, физико-химии полимеров, радиационной химии и фотохимии, а позднее в некоторых областях современной биологии и медицины.

Еще в 30-х годах С. З. Рогинский и сотрудники выполнили важные для гетерогенного катализа исследования кинетики топочимических процессов, теории приготовления катализаторов, природы контактных явлений, завершившиеся созданием электронной теории катализа (совместно с Ф. Ф. Волькенштейном). В современных исследованиях катализа широко используются спектральные, оптические и радиоспектроскопические методы. Изучаются процессы комплексообразования и строения поверхностных комплексов (О. В. Крылов). Открыты и изучены новые типы катализа — ионно-гетерогенный в тонких пленках, наносимых на поверхности адсорбентов (Н. Н. Семенов, Н. М. Чирков, В. И. Гольданский, С. Г. Энтелес), [кислотно-основной (М. И. Винник). Ведутся работы в области металлокомплексного (А. Е. Шилов) и ферментативного

катализа (Л. А. Блюменфельд). Изучено большое число каталитических реакций, имеющих практическое значение.

Широко известны фундаментальные работы института в области горения, детонации и взрыва, нашедшие широкое применение для создания новых технологических процессов и решения проблем новой техники. Были созданы теории самовоспламенения газовых смесей (Н. Н. Семенов, Ю. Б. Харитон, Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, А. Г. Мержанов), теплового распространения пламени, стационарного и нестационарного распространения пламени (Я. Б. Зельдович), детонационной волны. Изучены режимы горения и распространения пламени (К. И. Щелкин, Л. С. Козаченко, Я. К. Трошин), различные случаи детонации, процессы сгорания в двигателях легкого топлива (А. С. Соколик, А. Н. Воинов, Л. А. Гуссак). Важную роль играют исследования горения и взрыва в конденсированных системах (А. Я. Апин, Ф. П. Дубовицкий, К. К. Андреев, А. Ф. Беляев). Классическими стали работы по теории взрывчатых веществ (Ю. Б. Харитон). Разработаны оригинальные процессы превращения веществ в ударных волнах (А. Н. Дремин), самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (А. Г. Мержанов), с помощью которых получают ценные материалы для народного хозяйства.

С 60-х годов в институте развернулись работы по изучению кинетики процессов полимеризации, созданию теоретических основ и методов получения полимеров с заданными свойствами, исследованию физико-химических и механических свойств полимеров и полимерных материалов (Н. М. Чирков, А. А. Берлин, М. Б. Нейман, Н. С. Ениколопов, А. М. Маркевич). Была разработана кинетическая модель каталитической полимеризации олефинов, нашел применение в промышленности новый метод получения изотактического полипропилена в сжиженном пропилене (Н. М. Чирков). Изучен механизм получения полимеров с системой сопряжения, исследованы олигомеры с повышенной реакционной способностью, создано опытно-промышленное производство олигоэфиракрилатов (А. А. Берлин). Исследуются кинетика и механизм ионной, ионно-координационной, радикальной полимеризации. Открыта новая элементарная реакция полимеризации — передача цепи с разрывом, которая легла в основу кинетического описания и промышленной реализации процесса синтеза высокомолекулярного полиформальдегида, установлен факт быстрой полимеризации твердого мономера под действием высокого давления в сочетании с деформацией сдвига. Предложен новый принцип получения важных материалов — высоконаполненных полимеров (норпластов), создаются новые композиционные материалы (Н. С. Ениколопов).

Обнаружено явление полимеризации и поликонденсации ряда мономеров и неполимеризующихся в обычных условиях веществ при воздействии ударной волны (В. И. Гольданский, А. Н. Дремин, П. А. Ямпольский). Открыта и исследована аномально быстрая полимеризация в твердой фазе и в некоторых жидких системах с достаточной степенью упорядоченности молекул мономеров. Обнаружен низкотемпературный предел скорости химической реакции, что изменяет представление о полной химической инерт-

ности вещества при близкой к абсолютному нулю температуре (Н. С. Ениколопов, В. И. Гольданский, В. А. Кабанов, А. Д. Абкин).

Изучаются закономерности термической, термоокислительной, фото-, хемо-, механодеструкции полимеров, создаются принципы их стабилизации.

Оригинальным направлением исследований института стало применение представлений химической физики и кинетики к изучению таких биологических процессов, как опухолевый рост, лучевые поражения, старение организмов. Найдены новые эффективные противоопухолевые средства, радио- и геропротекторы (П. М. Эмануэль). Развиваются работы по медицинской биофизике, имеющие целью исследовать механизм биологического действия физических факторов внешней среды: магнитного поля, оптического излучения и др. (Л. А. Пирузян). Изучаются механизм и спектр мутагенного действия химических соединений, найдены эффективные химические мутагены, применяющиеся для селекции сельскохозяйственных культур и промышленных микроорганизмов (И. А. Рапопорт).

Путь создания теории цепных разветвленных реакций в химии позднее был фактически повторен в физике при создании теории цепных ядерных процессов. Еще в предвоенные годы сотрудники института Ю. Б. Харитон и Я. Б. Зельдович опубликовали первую принципиально правильную теорию цепной реакции деления урана. В институте были выполнены одни из первых в стране работы по ядерной физике частиц высокой энергии. Внедрение методов ядерной химии в химическую физику дало возможность получить интересные и практические важные результаты о взаимовлиянии превращений ядер и элементарных частиц, аннигиляции позитронов, химии позитрония, применении γ -резонансной спектроскопии (В. И. Гольданский).

Принципы химической физики нашли широкое применение в области стимулирования химических реакций физическими методами. Изучены кинетика и механизм многих радиационно-химических превращений, разработаны и освоены некоторые промышленные радиационно-химические процессы (В. В. Воеводский, В. Л. Тальрозе, Н. Я. Бубен, А. Н. Пономарев). Расшифрованы механизмы различных фотохимических реакций, определены режимы действия лазерного и СВЧ-излучения. Заложены основы квантовой кинетики. Использование радиоспектроскопии, малоинерционной калориметрии, техники низкой температуры и других современных методов для тонких химических исследований позволило получить интересные результаты о роли туннелирования в химических реакциях.

С 1939 г. институт входит в АН СССР. В годы войны он был эвакуирован в Казань, с 1943 г. работает в Москве. В 1967 г. за заслуги в развитии науки и техники и подготовку высококвалифицированных специалистов Институт химической физики АН СССР награжден орденом Ленина.

На протяжении всего периода существования института работу его ученых и инженеров характеризует высокий уровень фундаментальных исследований, результаты которых находят применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и других отраслях народного хозяйства.

ЭМАНУЭЛЬ Н. М.