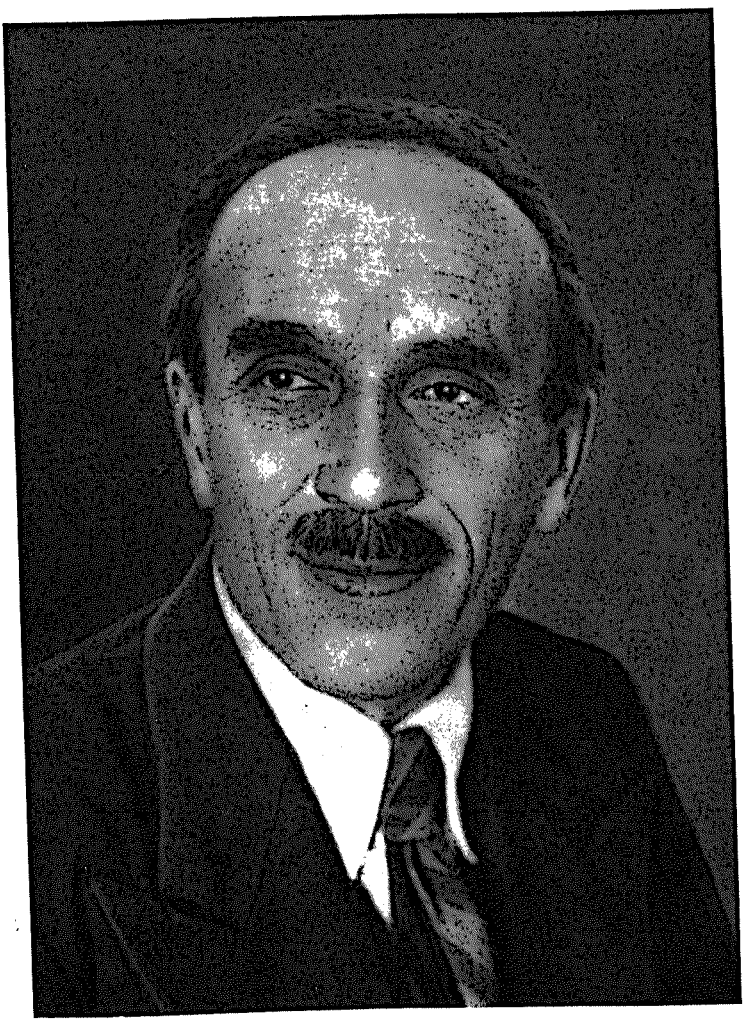


НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ
СЕМЕНОВ

Редакция Журнала физической химии
горячо приветствует и поздравляет академика

Николая Николаевича
СЕМЕНОВА,

выдающегося исследователя
в области физической химии,
в день его 60-летия
и желает ему здоровья и многих лет
плодотворной работы

НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ СЕМЕНОВ — СОЗДАТЕЛЬ ТЕОРИИ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

(К 60-летию со дня рождения)

Последние десятилетия ознаменовались рядом исключительно важных научных открытий; на их фоне выделяются несколько наиболее ярких, одновременно способствующих развитию различных областей науки. Именно к числу таких наиболее блестящих успехов науки нашего времени должно быть отнесено создание современной теории цепных процессов, соединившей в рамках единой, логически стройной концепции столь различные по своим физическим проявлениям процессы, как мгновенные взрывы и медленные химические превращения, длящиеся иногда многие часы и сутки, столь химически несопоставимые реакции, как окисление, термический распад, галоидирование и полимеризация и многие другие.

Успех и быстрое признание теории цепных процессов в мировой науке вполне закономерны. Более глубокое проникновение в истинный, реальный механизм химического превращения позволило гораздо полнее, чем это имело место в предшествующих теориях, отразить сложность и многообразие путей протекания химического процесса.

К концу прошлого века были более или менее четко сформулированы два пути подхода к теоретическому анализу механизма химического превращения. С одной стороны, Больцман, Вант-Гофф и Аррениус рассматривали химический процесс как акт непосредственного превращения того или иного числа исходных молекул в конечные с учетом энергетических затруднений, возникающих в связи с перегруппировкой связей в реагирующих молекулах. Это крупнейшее открытие до сих пор сохраняет безусловно свое значение, но только, как мы это теперь знаем, для отдельных элементарных стадий сложного процесса. Для описания всего превращения в целом эти представления применимы лишь, повидимому, в довольно редко встречающихся молекулярных реакциях. Основным недостатком этой классической концепции было представление о том, что все отклонения от нормальных простых законов следует рассматривать как нарушения, обусловленные побочными, осложняющими влияниями, от которых необходимо избавляться, но которые мало существенны для понимания истинного механизма процесса.

Другое крупнейшее направление, характерное в основном для русской школы химиков, считало необходимым рассматривать весь химический процесс как единое целое с учетом всех его особенностей и связывало эти особенности со стадийностью процесса, с участием в нем разнообразных промежуточных соединений. Образование такого рода соединений было предположено и доказано в работах Д. И. Менделеева, А. Н. Баха, Н. А. Шилова и многих других. Несмотря на то что такой подход безусловно позволил глубже проникнуть в истинный механизм сложных химических превращений, он также не смог объяснить большого числа экспериментальных данных, полученных при более детальном изучении различных процессов.

Совершенно новая точка зрения на механизм протекания большого числа реакций появилась после установления того факта, что в элементарных стадиях сложного процесса могут участвовать не только промежуточные вещества молекулярного типа, как это предполагалось ранее, а весьма активные соединения, очень быстро (практически мгновенно) реа-

гирующие с молекулами системы. Ввиду малого времени их жизни концентрации этих промежуточных образований чрезвычайно малы, но все же они оказываются достаточными для обеспечения весьма больших скоростей протекания химических превращений. Таким образом в значительном числе случаев, вместо прямого образования конечных продуктов при столкновении исходных молекул или путем стадийных превращений устойчивых промежуточных веществ, оказывается более выгодным совсем иной механизм реакции: сначала из исходных молекул, с большей или меньшей затратой энергии, образуются активные центры, которые затем, вступая во взаимодействие с молекулами системы, многократно регенерируются, приводя в конечном счете путем такой «цепной» передачи к преобразованию весьма большого числа исходных молекул в конечные. Установление того, что очень большое число из уже известных химических процессов протекает по такому цепному механизму, позволило совершенно по-новому поставить вопрос о путях управления ими. Более того, создание теории цепных процессов позволило предсказать ряд особенностей еще не изученных превращений. Основные успехи, достигнутые по настоящее время в этой совершенно новой и чрезвычайно перспективной области химии, неразрывно связаны с работами одного из крупнейших советских ученых — академика Николая Николаевича Семенова.

Первые данные, однозначно указывающие на существование в природе цепных реакций, были получены в 1913 г. Боденштейном при изучении фотохимического хлорирования водорода. Предложенный этим автором механизм реакции с участием возбужденных молекул был в 1918 г. пересмотрен Нернстом, предположившим, что активными центрами — переносчиками цепей — являются атомы водорода и хлора. Это направление исследования цепных процессов развивалось сначала в очень скромных масштабах, поскольку предполагалось, что цепной механизм характерен лишь для очень небольшого числа химических процессов.

В 1926 г. в руководимой Н. Н. Семеновым лаборатории электронных процессов Ленинградского физико-технического института Ю. Б. Харитоном и З. Вальта при исследовании тушения люминесценции паров фосфора был установлен весьма интересный и вместе с тем малопонятный факт. Вопреки существовавшим ранее представлениям, согласно которым смесь паров фосфора с кислородом при низких давлениях должна была всегда воспламеняться, было найдено, что это воспламенение имеет место в том случае, если давление кислорода превышает некоторое критическое значение. Этот удивительный результат был объяснен Н. Н. Семеновым при помощи предположения о возможности существования таких цепных реакций, в ходе которых, наряду с актами продолжения и обрыва цепей, могут осуществляться также и элементарные реакции размножения активных центров, названные им реакциями разветвления цепей. Возможность перехода от неизмеримо медленной реакции к взрыву при ничтожном изменении одного из параметров системы (давления, температуры и т. д.) оказалась вполне закономерным следствием конкуренции между процессами разветвления и обрыва цепей.

Таким образом был открыт новый весьма важный класс разветвленных цепных реакций, к которому относятся, как мы это теперь знаем, практически все разнообразные процессы окисления газообразным кислородом.

Это открытие и данное ему объяснение привели Н. Н. Семенова к более подробному анализу вопроса о том, что представляют собой цепные реакции, каким общим законам они подчиняются и как часто они осуществляются в природе. Такой анализ и привел к созданию общей теории цепных процессов, охватывающей как разветвленные, так и неразветвленные цепные процессы. Исходя из нескольких простейших положений — о большой реакционной способности активных центров, о возможности гомогенного и гетерогенного обрыва цепей и о возможности разветвления цепей, он смог объяснить, даже без детализации природы актив-

ных центров — носителей цепи, особенности протекания самых разнообразных процессов, резко отличающихся как по своим химическим характеристикам, так и по физическим проявлениям, и предсказать ряд явлений, которые были затем подтверждены прямыми опытами. Опираясь на развитый им математический аппарат цепной теории, Н. Н. Семенов рассмотрел весьма большое число самых различных исследований, посвященных кинетике сложных процессов, и весьма убедительно доказал цепной характер значительной части этих превращений. Теория цепных реакций смогла объяснить существование изотермических пределов воспламенения при окислительных реакциях, исключительно резкое влияние ничтожно малых добавок различных примесей как ускоряющих, так и тормозящих гомогенные процессы, влияние диаметра сосуда и обработки его стенок и многие другие особенности самых различных химических процессов.

Появление первых работ по разветвленным цепным реакциям и по общей теории цепных реакций вызвало бурное развитие этого направления во всем мире. Кроме работ Н. Н. Семенова и его учеников, проводившихся сначала в его лаборатории в Физико-техническом институте, а затем с 1931 г. в руководимом им Институте химической физики, необходимо отметить следующие работы в этом направлении.

Начиная с 1928 г. в Англии вопросами разветвленных цепных реакций окисления с успехом занимался Гиншельвуд с большим числом сотрудников, а несколько позже Норриш. В Америке над этими же вопросами работает Пиз. В начале 30-х годов цепная теория применяется Райсом в США и А. В. Фростом и А. И. Динцесом в СССР для объяснения кинетики и предсказания состава продуктов термического крекинга предельных углеводородов. Одним из наиболее ярких доказательств реальности цепных механизмов является установление цепной природы реакций полимеризации, при которых о прохождении цепи можно судить по оставленному ею «следу» — молекуле полимера.

Несмотря на то, что разработка теории цепных реакций потребовала от ее автора колоссального напряжения сил и огромного труда, несмотря на то что успех и признание ее были бесспорны, Н. Н. Семенов направил дальнейшие работы своей школы не только на поиски новых и новых подтверждений ее, но и на нахождение возможных отклонений и исключений. Как ученый, воспитанный в лучших традициях русской науки, Н. Н. Семенов не мог пройти мимо тех случаев, когда теория цепных реакций оказалась недостаточной или вовсе неприменимой.

Именно с одним из таких случаев столкнулись исследователи при изучении быстрых химических процессов, протекающих с воспламенением. Если при низких давлениях, когда такие взрывы протекают изотермически, они могут быть количественно описаны при помощи уравнений теории цепных реакций, то при высоких давлениях, когда скорости тепловыделения чрезвычайно велики, температура системы может изменяться по ходу процесса, и резкое ускорение, наблюдаемое при взрыве, может быть обусловлено именно этим обстоятельством. Рассмотрение таких тепловых взрывов позволило Н. Н. Семенову установить чрезвычайно простую и наглядную физическую картину этих явлений, исходя из элементарных представлений о конкуренции тепловыделения за счет реакции и теплоотвода через стенки сосуда. Эти работы Н. Н. Семенова, начатые в 1928 г., были затем продолжены и развиты его учениками в Институте химической физики и послужили основой при создании современной теории воспламенения, распространения пламени, детонации, горения и детонации в двигателях (Я. Б. Зельдович, К. И. Щелкин, А. С. Соколик, Д. А. Франк-Каменецкий, О. М. Тодес и другие).

Первый этап создания теории цепных реакций завершился в 1934 г. изданием монографии Н. Н. Семенова «Цепные реакции», в которой были подытожены как теоретические, так и экспериментальные работы, послу-

жившие основой при создании теории, и рассмотрены основные результаты, полученные многочисленными исследователями в течение 1926 — 1934 гг.

Эта книга, переизданная в 1935 г. в Оксфорде, получила полное признание со стороны всех ведущих физико-химиков и до сих пор, в течение более 20 лет, служит основой, на которой строятся все теоретические и экспериментальные исследования цепных процессов как в химии, так и в других областях науки (физика, биология и т. д.), в которых как было установлено позже, также весьма распространены процессы такого типа.

Широкие исследования в области химической кинетики с упором на изучение цепных процессов продолжались в Институте химической физики и дальше под руководством Н. Н. Семенова. Основное внимание уделялось изучению окислительных реакций. Весьма важную роль в подтверждении основных положений, высказанных Н. Н. Семеновым, сыграло экспериментальное установление существования сверхравновесных концентраций радикалов OH в низкотемпературном пламени водорода, проведенное В. Н. Кондратьевым в 1936 г.

В течение этого (второго) периода развития теории цепных реакций (1934—1945 гг.) Н. Н. Семенов опубликовал ряд теоретических работ (о положительном и отрицательном взаимодействии цепей, о приближенном методе полустационарных концентраций), позволивших крайне упростить математический аппарат теории для случая многих типов активных центров и обосновать замену первоначального, вероятностного метода расчета на метод кинетических уравнений, о точном расчете реакций гетерогенного обрыва цепей, о законах цепной кинетики при воспламенении с учетом выгорания и т. д.

В течение этого же времени Н. Н. Семеновым, А. А. Ковальским, В. Н. Кондратьевым, А. Б. Налбандяном, Н. М. Чирковым и другими был детально изучен механизм простейшего из сложных окислительных процессов — окисления водорода. Итог этому циклу работ был подведен в 1948 г. в монографии А. Б. Налбандяна и В. В. Воеводского «Механизм окисления и горения водорода». Одновременно исследовались и другие цепные процессы — окисление CO, H_2S, различных гидридов и углеводородов, на примере которых был проверен ряд выводов цепной теории (М. Б. Нейман, В. Н. Кондратьев, Н. М. Эмануэль, П. С. Шантарович и другие). В этот же период под руководством ближайшего ученика Н. Н. Семенова, В. Н. Кондратьева были начаты исследования элементарных реакций свободных радикалов и атомов — предположительных участников цепных процессов. Полученные в этих работах количественные характеристики реакционной способности этих активных частиц оказались в весьма хорошем соответствии с результатами расчетов, сделанных на основе уравнений цепной теории из данных по кинетическому исследованию сложных процессов.

При планомерном и систематическом исследовании цепных механизмов сложных процессов стало ясным, что дальнейшие успехи могут быть достигнуты только при тщательном учете всех химических изменений, происходящих в реакционной системе. На основании исследования кинетики по одному какому-либо суммарному фактору (например, по изменению давления в газовых системах) или по накоплению или расходованию одного или немногих продуктов в жидкофазных реакциях нельзя было составить сколько-нибудь законченное представление о механизме. Встал вопрос о значительно более полной, чем это было необходимо на первых порах развития теории, химической идентификации системы. Полный анализ всех компонентов реагирующей системы, подтверждаемый данными по химическому балансу, стал необходимым условием для правильного понимания химического процесса. Такая химизация исследований цепных процессов привела к более точной химической идентификации активных центров — носителей цепи. Наиболее прямым путем решения этого

вопроса является непосредственное определение природы и концентрации этих частиц в ходе химического превращения. Таким образом была доказана определяющая роль атомов водорода в реакциях окисления водорода и окиси углерода (Е. И. Кондратьева и В. Н. Кондратьев) и монокиси серы при окислении сероводорода (Н. М. Эмануэль). Другой несколько менее надежный, но зато более доступный метод идентификации характера активных частиц основан на количественном сопоставлении кинетических данных и данных химического анализа. Химическое строение продуктов, характер изменения их концентрации во времени, соотношения между выходами различных продуктов и, наконец, имеющиеся данные о химических свойствах свободных радикалов в зависимости от их строения, позволили в ряде случаев если и неоднозначно, то с большой степенью надежности установить вероятный характер активных центров. Из всей массы полученных при этих исследованиях фактов следует один совершенно бесспорный вывод — роль активных центров в цепных реакциях играют свободные радикалы и только свободные радикалы. Предположение же о возможном участии в цепных процессах возбужденных частиц не нашло себе ни одного подтверждения.

Углубление наших сведений о химии свободных радикалов и доказательство их определяющей роли в механизме цепных процессов позволили более ясно и конкретно сформулировать исходные положения цепной теории. В последних своих теоретических работах, появившихся в 1951—1954 гг., Н. Н. Семенов доказывает, что учет только лишь двух свойств, присущих всем без исключения свободным радикалам: их повышенной химической активности и неуничтожаемости свободной валентности при реакции радикала с молекулой, неизбежно приводит к возможности существования цепных процессов. Он пишет: «Поскольку два рассмотренных исходных положения неоспоримы и являются следствием всего опыта химии, то столь же неоспоримо и логично наличие цепных реакций. Если бы нам даже не были известны опытные данные по цепным реакциям, мы могли бы с полным правом предсказать, что цепные реакции должны существовать».

Это положение, выведенное Н. Н. Семеновым в результате анализа многочисленных данных, накопленных цепной теорией за 20 лет ее существования, позволило ему довести ее до логически строгого завершения. Исходя из высказанного выше положения, а также из доказанной в течение последних лет реальности существования на поверхности твердых катализаторов свободных валентностей, являющихся аналогами свободных радикалов, Н. Н. Семенов сформулировал гипотезу о возможности существования радикально-цепного механизма в гетерогенном катализе. В настоящее время в Институте химической физики развертываются работы по проверке этих представлений.

Несмотря на то, что, как было отмечено выше, цепной механизм оказался свойственным очень большому числу разнообразных химических процессов, Н. Н. Семенов никогда не считал возможным полагать, что все химические превращения следуют этому пути. Особенно четко это подчеркнуто в его последней монографии «О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности», изданной в 1954 г., где, наряду с изложением современных представлений теории цепных реакций и химии свободных радикалов, он рассматривает также вопрос о той роли, которую могут играть в химических превращениях ионный и молекулярный механизмы.

Большим успехам теории цепных реакций способствовала также вся целеустремленная организационная деятельность Н. Н. Семенова, сумевшего создать многочисленную школу химико-физиков в нашей стране.

Первостепенное значение для быстрого и успешного развития нового учения о химическом процессе также имело и то обстоятельство, что это учение оказалось лежащим на рубеже двух крупнейших областей естест-

вознания — физики и химии. В этой связи уместно вспомнить прогноз Фридриха Энгельса о том, что наибольших успехов теории следует ожидать именно в пограничных областях знания.

Еще будучи учащимся Самарского реального училища, Н. Н. Семенов (он родился в Самаре 16 апреля 1896 г.) изучал труды классиков физической химии, и уже тогда у него возникла мысль о необходимости возможно более широкого применения физических представлений и физических методов исследования для успешного развития учения о химическом процессе. Окончив в 1917 г. физическое отделение физико-математического факультета Петроградского университета, Н. Н. Семенов вместе с другими талантливыми молодыми физиками (П. Л. Капица, Я. И. Френкель П. И. Лукирский и др.) начинает работать под руководством одного из выдающихся советских физиков — академика А. Ф. Иоффе.

До 1926 г., т. е. до того года, когда были открыты реакции с разветвляющимися цепями и была начата интенсивная разработка теории цепных реакций, Н. Н. Семенов занимался главным образом решением ряда физических проблем. В этот период деятельности им была разработана тепловая теория пробоя диэлектриков и теория конденсации паров. Этот этап деятельности Н. Н. Семенова, в результате которого был сделан крупный вклад в физику, явился как бы отправным пунктом, позволившим ему в дальнейшем в наиболее совершенной форме развить теорию цепных реакций.

Начиная с 1926 г., почти вся научная деятельность Н. Н. Семенова сосредотачивается на разработке проблем химической физики и в первую очередь теории цепных реакций. Н. Н. Семенов считает, что должное развитие советской науки может быть обеспечено только большим коллективом ученых, вооруженных наиболее совершенной методикой исследований. Поэтому он всегда уделял и уделяет в настоящее время исключительное внимание подготовке высококвалифицированных кадров ученых в учебных заведениях и непосредственно в процессе научной работы, проведению широких по размаху экспериментальных работ, пропаганде достижений и идей химической физики.

Обладая исключительной энергией и работоспособностью, он организует и участвует в организации ряда исследовательских институтов и специализированных кафедр при вузах.

Совместно с акад. А. Ф. Иоффе он участвует в организации Томского, Днепропетровского и Харьковского физико-технических институтов.

При его активном участии — как заместителя директора института А. Ф. Иоффе — создается Ленинградский физико-технический институт, где Н. Н. Семенов становится руководителем физико-химического отдела и заведующим лабораторией электронных явлений (1920—1931 гг.)

Являясь в то же время профессором и заместителем декана физико-механического факультета Ленинградского политехнического института, Н. Н. Семенов вводит новую специальность, благодаря чему стало возможным обеспечить высококвалифицированными инженерами-исследователями созданную им новую отрасль науки.

Вопрос о кадрах он решает и другим путем, привлекая в аспирантуру Института наиболее способную часть молодежи из среды окончивших периферийные вузы. Уже в 1931 г. рамки физико-химического отдела в составе Физико-технического института становятся слишком тесными для решения многочисленных задач, поставленных на основе цепной теории. Со своими учениками и сотрудниками Н. Н. Семенов организует самостоятельный институт — Институт химической физики, ставший вскоре теоретическим центром, в котором разрабатываются проблемы химической кинетики, горения, взрывов, распространения пламен, детонации газовых и конденсированных систем и горения в двигателях. В составе Института созданы также лаборатории гетерогенного катализа (С. З. Рогинский), электрохимии (С. А. Щукарев) и поверхностных явлений (Д. Л. Талмуд).

Успешному развитию химической физики способствовали своими трудами ученики Н. Н. Семенова, ставшие теперь известными учеными, академики В. Н. Кондратьев и Ю. Б. Харитон, члены-корреспонденты А. И. Шальников и Я. Б. Зельдович, профессора А. А. Ковальский, А. В. Загулин, Д. А. Франк-Каменецкий, К. И. Щелкин, О. М. Тодес, М. Б. Нейман, А. С. Соколик, А. Б. Налбандян, Н. М. Эмануэль, А. Ф. Беляев, С. М. Когарко, Ю. Н. Рябинин и многие другие.

После перевода Института в Москву (1943 г.) Н. Н. Семенов продолжал заниматься дальнейшим повышением уровня исследовательской работы и подготовки научных кадров. С целью подготовки высококвалифицированных специалистов по химической физике им была организована кафедра кинетики при химическом факультете МГУ, в институтах Физико-техническом и Инженерно-физическом были образованы кафедры химической физики.

Придавая важное значение пропаганде всего нового в науке о химических процессах, приобщению к этому новому широких кругов ученых из смежных областей науки, Н. Н. Семенов всегда являлся активным организатором научных конференций, дискуссий и т. д.

С 1927 по 1955 г. им совместно с рядом других ученых было проведено одиннадцать конференций, посвященных вопросам химической физики и физической химии. Эти конференции привлекали внимание к проблемам химической физики все более и более широкие круги ученых и способствовали ее дальнейшему развитию. В этой связи должна быть также отмечена плодотворная деятельность Н. Н. Семенова как редактора научных журналов. Он был одним из инициаторов создания «Журнала физической химии» и «Acta physicochimica URSS». С момента организации Журнала физической химии Н. Н. Семенов был главным редактором журнала, а затем, до настоящего времени, членом редакционной коллегии.

Научная деятельность Н. Н. Семенова началась в первые годы советской власти, когда советская наука еще только создавалась. Именно в этих новых исключительно благоприятных условиях он и смог полностью проявить свои способности и создать теорию цепных реакций, являющуюся одним из крупнейших достижений советской науки.

Значение этой теории для познания динамики перехода одной формы материи в другие в конкретных системах (химических, биологических, физических и т. д.) далеко еще не осознано и не исчерпано. Предстоит еще большая работа для того, чтобы выявить все возможности этой теории.

За создание научных трудов первостепенного значения Н. Н. Семенов был избран в 1928 г. членом-корреспондентом, а в 1932 г. действительным членом Академии наук СССР. Советское правительство высоко оценило научную деятельность Николая Николаевича Семенова, дважды присудив ему Сталинскую премию первой и второй степени и наградив четырьмя орденами Ленина, орденом Трудового Красного Знамени и двумя медалями.

Свой шестидесятилетний юбилей академик Н. Н. Семенов встречает в расцвете творческих сил и полный энергии. Его замечательный талант ученого и организатора советской науки, его неиссякаемая энергия и горячая любовь к своей Родине являются залогом того, что им будет создано еще многое в науке на пользу нашей славной Родины.

Все советские ученые горячо поздравляют академика Н. Н. Семенова в день его славного 60-летия.

Н. М. Чирков и В. В. Воеводский