

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

539+541.124.7

**О СВЯЗЯХ ЯДЕРНОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ \*)****В. И. Гольданский**

С давних пор установилось представление о своеобразной иерархии естественных наук: математика — физика — химия — биология, в которой «старшая» в ряду наука обогащает «младшую» методами и представлениями, стимулирует ее развитие.

Одним из наиболее ярких примеров обратной связи в этой иерархии, иллюстрацией огромного и разветвленного влияния химического открытия на развитие физики может служить период расцвета новых теоретических представлений и экспериментальных методов в исследованиях строения вещества, последовавший за открытием Д. И. Менделеевым Периодического закона.

На долю Менделеева выпало, как известно, всемирное прижизненное признание. Но громадная значимость главного творения Менделеева — Периодического закона — еще полнее раскрылась потомкам.

Открытие атомного ядра Резерфордом и исследование рентгеновских спектров Мозли привели к раскрытию физического смысла номера элемента в менделеевской системе как величины положительного заряда ядер атомов этого элемента. Теория Бора связала планетарную модель атома с квантовой теорией, дала теоретическое истолкование периодичности химических свойств элементов, позволила предсказать структуру шестого периода менделеевской системы и свойства не известных в то время гафния и рения. Но особое, неизмеримо важное значение приобрело другое следствие сопоставления Периодической системы с квантовой теорией — выдвинутый в 1925 г. Паули «принцип исключения». От Менделеева — через принцип Паули — пролегла дорога к статистике Ферми — Дирака и далее к теории всех многообразных явлений, связанных с особыми свойствами фермионов, в том числе теории химической связи, атомных ядер, металлов и полупроводников.

Таким образом, на границе физики и химии возникла и получила сильнейшее развитие современная наука о строении вещества, нашедшая к тому же в последние двадцать лет принципиально новые важнейшие приложения и продолжения в молекулярной биологии.

\*) Данная статья в основных чертах воспроизводит текст доклада, который был прочитан автором на торжественном заседании Ученого совета Института химической физики (ИХФ) АН СССР, посвященном 250-летию Академии наук СССР. Целью доклада был не всесторонний обзор наиболее актуальных проблем строения вещества, а лишь анализ некоторых новых возможностей и задач, возникших на грани физики элементарных частиц, ядерной и химической физики. Соответствующие примеры и иллюстрации выбирались главным образом из работ советских ученых.

В ряду физических и химических проблем строения вещества можно выделить четыре основных класса, основных уровня объектов исследования: элементарные частицы — ядра — атомы — молекулы.

До недавнего времени существовало довольно четкое разграничение этих четырех классов между физикой и химией: элементарные частицы и ядра — целиком, атомы и молекулы — применительно к глубинным электронным оболочкам были достоянием физики, тогда как химия занималась поведением наружных, валентных электронных оболочек, определяющим реакционную способность атомов и молекул, изучала образование и перестройку связей между ними, скорости и равновесия ведущих к этому процессов.

Однако для современных путей развития науки о строении вещества, пожалуй, наиболее характерно именно перекрытие и взаимное проникновение всех названных четырех уровней, обогащение каждого из них идеями, методами и представлениями других. Возникли ядерная химия и химия элементарных частиц, были открыты и легли в основу многих современных экспериментальных методов исследования строения вещества так называемые сверхтонкие взаимодействия.

Структурно-химические и кинетические исследования существенно обогатились благодаря таким новым направлениям физики, как радиоспектроскопия, квантовая электроника, криогеника, благодаря применению ядерно-физических приборов и установок.

Вместе с тем ряд достижений физики атомных ядер и элементарных частиц оказался непосредственно связан с описанием их свойств по аналогии с атомами и молекулами, с применением пришедшего из химии менделеевского метода.

Последние десятилетия ознаменовались, как известно, не только открытием множества новых элементарных частиц, но и первыми большими успехами в их систематизации и предсказании на этой основе существования новых частиц. Автор первой систематики элементарных частиц, основанной на введении нового квантового числа — странности — и на использовании представлений теории групп, Меррей Гелл-Манн (США) прямо указывает на аналогию своих работ с менделеевским открытием регулярностей в свойствах химических элементов и говорит о будущем возникновении из системы частиц теории, объясняющей их взаимодействия, подобно возникновению принципа Паули и квантовой механики, объяснивших найденные Менделеевым регулярности и свойства атомных систем.

Еще более непосредственная связь проблем строения вещества на разных уровнях проявляется в плодотворном применении в новейшей физике элементарных частиц представления о мезонах, как своеобразных квазиатомных системах, и о барионах, в том числе — протонах и нейтронах, как квазимолекулах, состоящих соответственно из двух или трех частиц с дробным электрическим зарядом, так называемых кварков.

Широко известно, что в течение последнего года как за рубежом, так и у нас в стране (группой Ю. Д. Прокошкина на серпуховском ускорителе) было открыто еще несколько новых элементарных частиц — мезонов. Некоторые свойства новооткрытых мезонов удается описать по аналогии с наилегчайшим из всех известных атомов мироздания — атомом позитрония, о котором еще пойдет речь в данном докладе, — с той разницей, что позитроний состоит из позитрона и электрона, т. е. частиц, хорошо известных и в индивидуальном свободном состоянии, а новые мезоны — из так называемых очарованных (язык современной физики элементарных частиц весьма поэтичен) кварка и антикварка, которых пока, правда, в «чистом» виде никто не видел.

Другие новые факты физики элементарных частиц удачно истолковываются с помощью предложенной в московском Институте теоретической и экспериментальной физики — ИТЭФ (И. С. Шапиро) модели атома, состоящего из нуклона и антинуклона (представим себе, например, обычный атом водорода, в котором электрон замещен на антипротон, и соответственно между двумя составляющими частицами действуют не только электростатические, кулоновские, но и превосходящие их на много порядков величины ядерные силы). Такой квазиатом может существовать, как и обычный атом водорода, в виде целого спектра дискретных возбужденных состояний, способных переходить друг в друга с испусканием  $\gamma$ -квантов больших энергий.

Наглядным примером возможностей приложения к элементарным частицам представлений о свойствах атомно-молекулярных систем служит также предсказание и открытие в нашей стране явления электромагнитной поляризуемости элементарных частиц, т. е. способности этих, казалось бы, простейших объектов мироздания к деформации под действием внешних электрических и магнитных полей, к приобретению наведенных (динамических) электрических и магнитных дипольных моментов. Возможность проявления и для элементарных частиц поляризуемости, столь привычной для физико-химиков в качестве характеристики молекул, была впервые детально проанализирована на примере протона теоретиками Физического института им. П. Н. Лебедева (ФИАН) — А. М. Балдиным, В. А. Петрунькиным — и Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) в Дубне — В. С. Барашенковым, Л. И. Липидусом, В. К. Федяниным — в конце 50-х — начале 60-х годов. Экспериментально явление электрической и магнитной поляризуемости протона было обнаружено О. А. Каргухиным, А. В. Куценко, В. В. Павловской и автором этих строк в 1960 г. в выполненных на 265 Мэв синхротроне ФИАН экспериментах по наблюдению комптон-эффекта на протоне, в 1974 г. там же была завершена новая большая серия соответствующих прецизионных экспериментов (Н. А. Баранов, Г. А. Сокол, Л. Н. Штарков и др.). Таким образом, было продемонстрировано существование фундаментальных постоянных физики элементарных частиц — их электрической и магнитной поляризуемости — и численно определены эти постоянные на примере протона. Это послужило еще одной демонстрацией того, что элементарные частицы — отнюдь не бесструктурные объекты, а сложные, пространственно-протяженные и динамически-деформируемые системы.

Переходя от элементарных частиц к атомным ядрам, мы и здесь видим продолжение менделеевского метода систематизации элементов в завоевавшей всеобщее признание систематизации атомных ядер, основанной на представлениях о наличии в ядрах многих нейтронных и протонных оболочек. Следует напомнить, что создание и развитие оболочечной модели ядра было обусловлено достижениями в исследовании радиоактивности и, в частности, изучением открытого в 1935 г. в СССР И. В. Курчатовым с сотрудниками явления изомерии искусственных радиоактивных изотопов и обнаружением так называемых «островов изомерии» близ магических значений числа протонов ( $Z$ ) и нейтронов ( $N$ ) в ядрах.

Советские ученые внесли в исследования радиоактивности чрезвычайно весомый вклад. Как известно, из числа ныне известных или предполагаемых основных элементарных типов радиоактивного распада лишь два — альфа- и бета ( $\beta^-$ )-распад были известны еще с конца XIX — начала XX столетия. В 30-е годы XX века были обнаружены две новые разновидности бета-распада —  $\beta^+$ -распад и электронный захват. Следующий, третий по счету, основной тип радиоактивности — спонтанное деление — был открыт в 1940 г. в СССР К. А. Петражом и Г. Н. Флеровым. Четвер-

тый тип — протонная радиоактивность — предполагался еще Резерфордом, но на современном уровне знаний был предсказан лишь в 50-е годы Б. С. Желеповым и другими советскими учеными, а в 1970 г. обнаружен на опыте в США на примере изомера кобальта-53. Еще два типа самопроизвольного распада ядер — двупротонная и двунейтронная радиоактивность — также были впервые теоретически обоснованы и подробно описаны в нашей стране (соответственно в 1960 г. и 1971 г.), хотя пока не наблюдались на опыте. (В ряде лабораторий мира, где исследуются ядра с сильным недостатком или избытком нейтронов, сейчас вплотную подошли к ожидаемым границам этих явлений.) Предсказанная нами возможность двух названных типов радиоактивного распада ядер, т. е. способность ряда ядер испускать сразу пару протонов или нейтронов с противоположными спинами, но не одиночные нуклоны, имеет своим химическим аналогом образование координационных связей, в которых, как известно, один из атомов предоставляет сразу пару электронов.

Известны или предсказаны также несколько двустадийных радиоактивных процессов, первым актом которых является тот или иной вариант  $\beta$ -распада, а за ним уже практически мгновенно следует вылет из возбужденного промежуточного ядра какой-либо другой частицы или его деление. Подобные процессы и испускаемые в них частицы называются запаздывающими, причём «запаздывание» обусловлено здесь медлительностью первого акта —  $\beta$ -распада, т. е. не распадом возбужденного ядра, а его возникновением.

Наши ученые внесли большой вклад и в изучение запаздывающих радиоактивных процессов.

До работ советских ученых были известны только запаздывающие  $\alpha$ -частицы и нейтроны.

В Дубне, в Лаборатории ядерных реакций (ЛЯР) ОИЯИ в 1962 г. В. А. Карнауховым с сотрудниками было открыто испускание запаздывающих протонов, а несколькими годами позднее Г. Н. Флеровым с сотрудниками — так называемое запаздывающее (т. е. следующее за  $\beta$ -распадом) деление атомных ядер. Ученые Ленинградского института ядерной физики им. Б. П. Константинова предсказали еще две возможности двустадийных радиоактивных процессов — испускание запаздывающих ядер трития и гелия-3, которые ждут сейчас экспериментального обнаружения.

В настоящее время известно около 2000 изотопов ста шести химических элементов, из коих лишь 15% — стабильные изотопы. Однако систематизация энергий связи нуклонов в ядрах приводит к выводу о возможности обнаружения еще почти 4000 радиоактивных изотопов с сильным дефицитом или сильным избытком числа нейтронов в ядрах. Исследование подобных изотопов особенно интересно, конечно, не само по себе, а благодаря ожидаемому при этом обнаружении принципиально новых свойств и явлений, которые предстоит изучить.

Современный этап поисков и исследований нейтронодефицитных и нейтроноизбыточных изотопов начался с 1959—1960 гг., когда в работах советских ученых (Я. Б. Зельдович, А. И. Базь, автор доклада) были предложены простые, но достаточно точные способы определения границ устойчивости ядер на основании оболочечной теории ядер и одного из основных свойств ядерных сил — их независимости от электрических зарядов. С тех пор у нас и за рубежом найдены многие десятки новых изотопов даже самых легких элементов, и их свойства оказались в прекрасном согласии с предсказаниями. Приведу здесь особенно интересный пример предсказания существования и свойств сверхтяжелого гелия  $\text{He}^8$ , который вдвое тяжелее обычного. Образование и распад ядер этого изотопа непосредственно наблюдались в фотоэмульсиях в Лаборатории ядерных

проблем (ЛЯП) ОИЯИ в Дубне В. М. Сидоровым, В. А. Ярбой и др. Гелий-8 — своеобразный рекордсмен среди атомных ядер, на каждый протон здесь приходится по три нейтрона. В результате трех последовательных радиоактивных превращений: двух бета- и одного альфа-распада — каждый атом сверхтяжелого гелия превращается в два атома обычного гелия.

В ряду поисков новых радиоактивных изотопов наиболее широкую популярность приобрели работы по синтезу новых трансурановых элементов, далеко расширившие границы менделеевской периодической системы.

Хорошо известно, что первый трансурановый элемент — нептуний был синтезирован в 1940 г. и что фундаментальный вклад в расширение менделеевской системы был внесен группой ученых Радиационной лаборатории им. Лоуренса в Беркли (США), возглавляемой Г. Сиборгом.

Наряду с отмеченным Нобелевской премией открытием плутония хотелось бы упомянуть работы этой группы по синтезу первого элемента второй сотни — элемента 101, которому американские ученые дали название «менделеевий» — «...в знак признания приоритета великого русского химика Дмитрия Менделеева...», чей Периодический закон явился «ключом при открытии почти всех трансурановых элементов».

С начала 60-х годов в ряду ведущих центров синтеза и изучения трансурановых элементов почетное место заняла лаборатория, возглавляемая Г. Н. Флеровым, в Дубне, которая стала подлинной фабрикой открытий. Работы этой Лаборатории (ЛЯР ОИЯИ) заставили пересмотреть массовые числа, приписанные ранее в Беркли ряду изотопов элементов 102 и 103, и благодаря этому позволили дубнинским ученым поставить по-новому вопрос о приоритете открытия этих двух элементов. В 1964 г. было объявлено о новом замечательном достижении коллектива ЛЯР ОИЯИ — получении первого из изотопов следующего элемента — 104, названного курчатовием (Ku) в честь И. В. Курчатова. В феврале 1970 г. последовало сообщение о синтезе в Дубне еще одного, 105-го элемента, для которого было предложено наименование нильсборий (Ns). Наконец, в июле 1974 г. стало известно о получении в Дубне элемента 106. Несколько других изотопов элементов 104—106 были синтезированы в дальнейшем и в Беркли.

К настоящему времени Лаборатория ядерных реакций ОИЯИ числит в своем активе шестнадцать изотопов элементов 102—106, для которых ныне принятые характеристики были впервые найдены в Дубне, и в том числе первые такие изотопы этих пяти новых элементов, свойства которых не подвергались впоследствии ревизии (с массовыми числами, соответственно равными для  $Z = 102-106$ ,  $A = 256, 256, 260, 261, 259$ ). Вдобавок надо подчеркнуть, что установленные в Лаборатории ядерные свойства изотопов курчатова и элемента 106 оказались существенно иными, чем это ожидалось из ранее принимавшейся систематики спонтанного деления самых тяжелых ядер, и это позволило пересмотреть систематику и наметить пути продвижения к еще более далеким трансурановым элементам.

Остановимся теперь хотя бы коротко на том, что представляет в новых элементах основной интерес для химиков, — на их химических свойствах.

Факторы, влияющие на реальные свойства элементов в химических соединениях, на большую или меньшую устойчивость разных их валентных состояний, весьма многообразны. Модельные расчеты вряд ли способны решить проблему. В реальных растворах и твердых соединениях надо учитывать еще энергию сольватации, межмолекулярное взаимодействие, а для радиоэлементов — и различные эффекты ауто-радиолиза. Здесь решающее слово принадлежит опытам — они должны подготовить почву для будущих расчетов, и всякие новые, особенно неожиданные, факты закладывают фундамент для теоретических обобщений.

Весьма широкую известность приобрели опыты дубнинских радиохимиков (Иво Звара с сотрудниками), доказавших с помощью разработанной ими экспрессной методики в опытах со считанными долями атомов курчатовия и нильсборгия, что по своим химическим свойствам эти элементы аналогичны гафнию и танталу и что, таким образом, в соответствии с актинидной теорией Сиборга элементом 103 завершается заполнение четырнадцатиелектронной  $5f$ -оболочки. Вместе с тем особый интерес представляют всякие различия свойств актинидов и лантанидов, и в этом заключается большое значение исследований химии трансурановых элементов, выполненных в последние 8—9 лет в Институте физической химии (ИФХ) АН СССР и приведших к обнаружению экстремальных валентных состояний — семивалентных нептуния, плутония и америция (А. Д. Гельман, Н. Н. Крот и др.), двухвалентных калифорния, эйнштейния, фермия и одновалентного менделеевия (В. И. Спицын, Н. Б. Михеев и др.). Эти результаты свидетельствуют об определенном родстве дальних актинидов с переходными  $d$ -элементами, они заставляют предположить возможность обнаружения восьмивалентного плутония, пяти- и шестивалентного кюрия, пятивалентного берклия.

Успехи в синтезе и в изучении свойств далеких трансурановых элементов повысили интерес к вопросу о пределах, до которых может быть расширена периодическая система. Всего десять лет назад считалось, что спонтанное деление ограничивает возможности синтеза элементов значениями  $Z \approx 110$ — $112$ . Однако расчеты советских (В. М. Струтинский) и зарубежных теоретиков-ядерщиков указали на возможность существенного упрочнения ядер благодаря заполнению ядерных оболочек, содержащих 114, 126 и 164 протона, 184 и 258 нейтронов. В результате не исключается появление своеобразного «перешейка стабильности», куда могут попасть многие изотопы элементов в окрестностях 114-й, 126-й и даже 164-й клеток менделеевской системы.

Каковы ожидаемые химические свойства этих элементов? Использование данных о ныне известных элементах и их экстраполяции приводят к выводам, что элемент 114 находится вблизи конца седьмого, а элемент 164 — близ конца восьмого периода, оба они — аналоги свинца. Элемент 126 попадает во впервые появляющуюся в 50-элементном восьмом периоде группу из восемнадцати элементов — «октадеканидов», видимо, схожих с актинием — в их атомах будет заполняться  $5g$ -оболочка.

В последние годы у нас и за рубежом предпринималось немало попыток разыскать в природе или получить на ускорителях какие-либо сверхтяжелые элементы, но пока не удалось этого сделать с достаточной определенностью. Однако возникшие в последнее время связи между химией и физикой элементарных частиц открыли совершенно иные перспективы обогащения и расширения наших представлений о химических элементах — за счет так называемых «новых атомов», в которых протон замещен другой положительной частицей или электрон — другой отрицательной частицей. Наиболее известным «новым атомом», легчайшим из всех мыслимых изотопов водорода, является позитроний (химический символ — Ps), который состоит из позитрона и электрона и в 920 раз легче водорода. Ввиду равенства масс позитрона и электрона позитроний — это единственный атом вообще без тяжелого ядра. Все характеристики его гибели, обусловленной взаимной аннигиляцией позитрона и электрона, зависят от свойств окружающей среды, что позволяет совершенно по-новому исследовать эти свойства. Ничтожное время жизни позитрония ( $10^{-10}$  —  $10^{-7}$  сек) исключает накопление его в концентрациях более нескольких атомов в  $1 \text{ см}^3$ , и поэтому никакие классические методы химии не применимы к изучению реакций позитрония. Это удается сделать лишь с помощью

ядерных методов, позволяющих заметить образование и гибель каждого единичного атома позитрония по регистрации сопутствующих этим процессам  $\gamma$ -квантов. Сочетание таких методов с широким варьированием внешних условий — состава среды, концентраций, температуры, давления и т. п. — позволило осуществить в Институте химической физики (ИХФ) АН СССР за последние 12 лет всесторонние количественные исследования всех классов химических реакций позитрония: окисления, донорно-акцепторного взаимодействия, замещения, присоединения, конверсии. Таким образом, впервые в истории радиохимии удалось детально изучить химию атомов, живущих не более  $10^{-7}$  сек, включая кинетику и механизм реакций с их участием. Но при всем самостоятельном интересе химии позитрония более существенны те результаты, которые удалось получить новым, позитронным, методом для химии в целом. Так удалось измерить скорость ряда сверхбыстрых химических реакций, происходящих за десятимиллиардные доли секунды, и время жизни промежуточных продуктов порядка триллионных долей секунды, создать метод разграничения кинетических и диффузионных факторов в кинетике жидкофазных реакций, сделать общий вывод о механизме переноса электрона при окислении ионами переменной валентности в растворах, найти электронную проводимость разных групп по сравнению с проводимостью бензольного кольца.

Большим достоинством применения позитронных методов в структурной химии является возможность исследования с их помощью — по виду угловых и энергетических распределений аннигиляционных  $\gamma$ -квантов — импульсного распределения электронов в атомах и молекулах (особенно валентных электронов). Это относится и к обычным химическим связям, когда позитрон служит лишь зондом для исследования связи, и к таким своеобразным связям, в которых позитрон выступает в качестве участника. В работах ИХФ АН СССР показаны, например, возможности образования позитронных связей между двумя атомами гелия, связей позитронов с анионами, с нейтральными атомами и молекулами, с дефектами кристаллических решеток.

Методически близок к прецизионным наблюдениям углов вылета и энергий аннигиляционных  $\gamma$ -квантов и очень перспективен для квантовой химии предложенный недавно В. Г. Неудачиным и Ю. Ф. Смирновым (Московский государственный университет) и уже успешно апробированный на опыте остроумный метод квазиупругого рассеяния электронов ( $e$ ,  $2e$ -метод), когда изучаемые образцы бомбардируются пучками медленных монохроматических электронов и при этом измеряются как углы между рассеиваемым и выбиваемым электронами, так и их кинетические энергии.

Этот метод является, пожалуй, наиболее информативным для получения совокупности данных о геометрии и энергетике химических связей, о том, какие именно электронные оболочки и в какой степени участвуют в образовании валентных связей, т. е. как раз тех данных, которые являются экспериментальной основой структурной квантовой химии.

Химия позитрония уже прошла этап «примерки» ее возможностей к известным фактам и стала поставщиком новых ценных сведений для химии. Химия других новых атомов, называемая иногда обобщенно мезохимией, находится еще на первом этапе. Но и уже полученные результаты весьма многообещающие. Пионерские работы в области мезохимии проведены на синхроциклотроне Лаборатории ядерных проблем (ЛЯП) ОИЯИ в Дубне — сотрудниками как самой Лаборатории (Ю. Д. Прокошкин, А. И. Мухин, В. Г. Зинов, В. С. Евсеев и др.), так и других институтов (И. И. Гуревич, Б. А. Никольский и др. — Институт атомной энергии (ИАЭ) им. И. В. Курчатова, В. Г. Фирсов и др. — ИТЭФ).

Наблюдения образования и превращений мезомолекул позволили предложить известную «модель больших мезомолекул» (Л. И. Пономарев), привели к ряду выводов о свойствах валентных связей в этих молекулах и об электронных эффектах разных функциональных групп. Вместе с тем подобные наблюдения позволяют установить определенную корреляцию между мезохимическими и радиационно-химическими реакциями и определить константы скоростей химических реакций с участием мезоатомов и мезорадикалов.

Мы уже неоднократно упоминали о четырех уровнях в строении вещества и следовали от частиц — через ядра — к атомам и молекулам. Но столбовая дорога современных исследований основана на синтезе представлений о строении ядер и электронных оболочек, на единстве квантово-механического описания свойств тех и других.

Благодаря открытию и истолкованию периодического закона Менделеева химия и физика располагали двумя типами зависимостей свойств электронных оболочек от заряда ядер. Применительно к наружным, валентным оболочкам это — периодическая зависимость, хорошо известная, например, для атомных объемов; применительно к внутренним, глубинным оболочкам это — степенная, монотонная зависимость, известным примером которой является линейный закон Мозли.

Следующий, современный этап, в становление и развитие которого внесли огромный вклад советские ученые, характеризуется обнаружением, исследованием и использованием в химии, да и в других естественных науках, взаимодействий между наружными и внутренними электронами, наружными электронами и ядрами, т. е. как бы взаимосвязей между периодическими и степенными функциями атомного номера элементов (как частный случай — самими значениями  $Z$ ).

Первый пример таких взаимодействий, объединяемых теперь под названием сверхтонких взаимодействий (СТВ), был открыт в 1928 г. А. Н. Терениным и Л. Н. Добрецовым в СССР и, независимо, Г. Шюлером в Германии в результате прецизионных исследований оптических спектров паров натрия.

К числу основных видов СТВ относится взаимодействие монополярных электрических, дипольных магнитных и квадрупольных электрических моментов ядер с зарядом электронов и внутримолекулярными магнитными и неоднородными электрическими полями. Эти СТВ используются в электронном парамагнитном резонансе (ЭПР) и в других методах радиоспектроскопии, в частности ядерном магнитном и ядерном квадрупольном резонансах (ЯМР и ЯКР). СТВ играют решающую роль и в  $\gamma$ -резонансной, или мёссбауэровской, спектроскопии (ГРС), поставленной на службу химии работами советских ученых. Во всех случаях энергия СТВ между ядрами и валентными электронами на много порядков меньше, чем даже для наиболее слабых химических связей.

Взаимодействие между электрическими зарядами внешних и внутренних электронных оболочек сказывается в изменениях — на доли электрон-вольта и даже на электрон-вольты — энергии электронов, вырываемых из внутренних оболочек атомов, а также приводит к появлению специфической тонкой структуры рентгеновских спектров.

На этом основаны так называемая фотоэлектронная спектроскопия, созданная в ее рентгеновском варианте К. Зигбаном с сотрудниками в Швеции \*), а в ультрафиолетовом варианте — А. Н. Терениным с сотрудниками в СССР, а также прецизионная рентгенохимическая спектроскопия,

---

\*) Подобная спектроскопия называется зачастую ESCA или ЭСХА, — электронная спектроскопия для химического анализа.

созданная сотрудниками Академии наук СССР: в Институтах геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ) — Э. Е. Вайнштейн, минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ) — Р. Л. Баринский, общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова (ИОНХ) — В. И. Нефедов — и особенно успешно развиваемая в последние годы О. И. Сумбаевым (Ленинградский институт ядерной физики (ЛИЯФ) им. Б. П. Константинова), который существенно повысил точность метода и обеспечил возможность его использования даже для тяжелых элементов.

Приведем здесь несколько примеров крупных успехов советских ученых, связанных с использованием сверхтонких взаимодействий в разнообразных химических задачах.

Начнем с ЭПР — явления, которое само было открыто в нашей стране Е. К. Завойским, в 1944 г., в Казани и для которого там же спустя четыре года С. А. Альтшулером и Б. М. Козыревым впервые наблюдалась сверхтонкая структура спектров.

Как известно, химическая ЭПР-спектроскопия во многом обязана своим становлением В. В. Воеводскому, сделавшему ее мощным оружием структурно-кинетических исследований, в частности наблюдений свободных радикалов, образующихся непосредственно в ходе облучения разных веществ, а также исследований так называемых химических слабых взаимодействий, энергия которых несравненно меньше обычной тепловой энергии, но близка к энергии СТВ. Подобные взаимодействия слишком слабы для наблюдения такими методами, как оптическая спектроскопия, измерения дипольных моментов и т. п., тем не менее именно они часто определяют важнейшее химическое явление — взаимное влияние реакционной способности удаленных друг от друга разных функциональных групп и сказываются в различной (пространственной или временной) делокализации электронов в молекулах. Метод ЭПР обеспечил возможность прямого наблюдения подобной делокализации, обмена электронами между двумя удаленными друг от друга одинаковыми функциональными группами на примере стабильного азотокисного бирадикала, в котором частота такого обмена превышает  $10^8$  —  $10^9$  сек<sup>-1</sup>.

Среди других интересных недавних применений метода ЭПР в химии можно назвать прямые наблюдения туннельного переноса электронов при низких температурах, когда расстояние туннелирования исчисляется десятками ангстрем. Рекомбинационно-кинетический метод с использованием ЭПР позволил наблюдать чрезвычайно медленные движения парамагнитных центров — с линейными скоростями до  $10^{-7}$  см/сек и коэффициентами диффузии до  $10^{-17}$  —  $10^{-18}$  см<sup>2</sup>/сек.

Чрезвычайно широкое распространение получил в работах химиков нашей страны ЯМР. Советские ученые внесли фундаментальный вклад в формирование теоретических основ нового метода. В получивших всемирную известность работах Б. Н. Провоторова были соединены представления о спиновой температуре и резервуаре диполь-дипольных взаимодействий и даны общие уравнения, которые описывают превращения в системах ядерных спинов при любых значениях насыщенного поля.

Настольной книгой специалистов в области ЯМР повсюду стала книга И. В. Александрова «Теория ядерного магнитного резонанса», в которой дана полная теория магнитного экранирования ядер.

В последние годы в ряде работ Института элементоорганических соединений (ИНЭОС) АН СССР метод ЯМР нашел плодотворные применения в такой интереснейшей проблеме, как диссимметрия в органическом и биоорганическом мире.

Напомню — в краткой и упрощенной форме — существо этой проблемы. Известно, что если в обычных лабораторных условиях оптически активные вещества образуются в виде смесей равных количеств их левой и правой (*L*- и *D*-) изомерных форм, т. е. в виде так называемых рацемических смесей, или рацематов, то в мире живого это равноправие двух форм сменяется резким неравноправием. Так, природные белки включают лишь *L*-изомеры оптически активных аминокислот, природные сахара — лишь *D*-изомеры асимметрических звешев. В чем причина такого неравноправия, каковы его происхождение, его проявления, его возможные следствия?

Обнаружение явления диссиметрии и возникновение перечисленных вопросов восходит еще к раннему периоду научного творчества Луи Пастёра. Одним из вариантов объяснения была чисто статистическая гипотеза, объяснявшая резкое преобладание одной из изомерных форм волей случая, к примеру, тем, является ли первый микрокристаллик, выпадающий в пересыщенном растворе (который становится затем центром кристаллизации), лево- или правовращающим плоскость поляризации света.

Почти 70 лет назад Якоб Вант-Гофф высказал предположение о возможности асимметрического фотохимического синтеза под действием циркулярно поляризованного света, экспериментально подтвержденное через два десятилетия. Вопросы диссиметрии занимают видное место в классических трудах А. И. Опарина о происхождении жизни. Советским химикам-органикам принадлежат многие остроумные эксперименты по синтезу оптически активных соединений с помощью асимметрических адсорбентов или катализаторов, по разделению *L*- и *D*-изомеров на оптически активных ионообменниках.

Но сейчас хотелось бы оттенить другое важнейшее обстоятельство: почти 20 лет назад проблема диссиметрии оказалась новой гранью между структурной химией (особенно биоорганической химией) и физикой элементарных частиц. Мы снова сталкиваемся здесь с ярким примером и подтверждением взаимосвязи и единства представлений о строении вещества на различных уровнях сложности.

Дело в том, что в 1956 г. было теоретически постулировано, а вскоре и экспериментально доказано несохранение четности в так называемых слабых взаимодействиях, к числу которых принадлежит и  $\beta$ -распад, иными словами — неравноправие левого и правого направлений, события и его зеркального отображения во всех случаях проявления слабых взаимодействий, хотя бы как ничтожной примеси к сильным (ядерным) или к электромагнитным взаимодействиям.

Для современной физики элементарных частиц характерны довольно сложные представления о пространственной, зарядовой и временной симметрии их взаимодействий, о связи зарядовой и пространственной четности частиц и античастиц. К примеру, нейтрино рассматривается как своеобразный винт с левой резьбой, а антинейтрино — с правой резьбой. Точно так же испускаемые при  $\beta$ -распаде электроны поляризованы против направления своего движения («левая резьба»), а позитроны — по этому направлению («правая резьба»). Подобные свойства характеризуются такими терминами, как «chirality» и «helicity» — в переводе «спиральность», «закрученность», менее удачно — принятые теперь в нашей химической литературе выражения «киральность» или «ручность».

Но киральность элементарных частиц, в принципе, может иметь своим прямым следствием возникновение диссиметрии в структуре молекул.

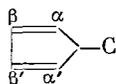
Мыслим, например, такой механизм. Продольно поляризованные электроны  $\beta$ -распада испускают на своем пути циркулярно поляризованное тормозное излучение, спектр которого простирается и в фотохимиче-

ски активную область. В результате осуществляется асимметрический синтез типа предсказанного Вант-Гоффом. В 1959—1961 гг. в литературе даже появились сообщения об экспериментальном обнаружении различия действия  $\beta$ -электронов на *L*- и *D*-оптические изомеры, однако тщательные опыты, проведенные как у нас в стране (ИХФ, 1962 г.), так и за рубежом, не подтвердили этих сообщений — хотя, в принципе, такой эффект возможен, но количественно он должен быть слишком слаб — уже за пределами точности реальных наблюдений.

Гораздо интереснее другая возможность, впервые отмеченная и подробно проанализированная в теоретических работах советских физиков. Чесохранение четности в постулированных еще в 1959 г. Я. Б. Зельдовичем и недавно обнаруженных на опыте так называемых нейтральных токах слабых взаимодействий уничтожает абсолютное равенство энергий левой и правой форм молекул или кристаллов даже в оптически неактивной среде (в том числе в вакууме), создает ничтожное различие в энергии, а, следовательно, и в реакционной способности оптических изомеров. Действуя в течение многих миллиардов лет, подобные ничтожные различия могут в итоге приводить к резкому неравноправию разных диастереомеров в биоорганической химии.

В работах, выполненных в 1972—1975 гг. в ИНЭОС развиваемым там Э. И. Фединым методом ЯМР, получены качественные доводы в пользу возможностей различия реакционной способности даже одинаковых оптически неактивных групп в случае общей диссимметрии молекул, включающих такие группы.

Весьма интересное явление было обнаружено, к примеру, в лаборатории, руководимой Д. Н. Курсановым. При наличии в циклопентадильном (*Cr*) кольце



какого-то заместителя с симметрическим атомом  $C_{\text{симм}}$  в непосредственном соседстве с кольцом ЯМР спектры двух  $\alpha$ -атомов  $C^{13}$ , как и спектры двух  $\beta$ -атомов  $C^{13}$ , попарно одинаковы. Но если с *Cr*-кольцом соседствует асимметрический атом  $C_{\text{асимм}}$ , то возникает различие спектров между  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -, между  $\beta$ - и  $\beta'$ -атомами  $C^{13}$ . Таким образом удалось обнаружить внутримолекулярное ближнее и дальнее влияние асимметрических атомов.

В цикле работ М. И. Кабачника с сотрудниками продемонстрированы еще более слабые эффекты различия межмолекулярного взаимодействия зеркальных антиподов, что стало возможным лишь благодаря исключительной абсолютной чувствительности метода ЯМР и прекрасной точности воспроизведения результатов. Для раствора «левых» молекул биологически активных фосфорных депсипептидов в оптически неактивном растворителе (хлороформе) наблюдается определенный химический сдвиг в синглетном ЯМР-спектре  $P^{31}$ . Точно такой же сдвиг наблюдается, естественно, и для раствора «правых» молекул. При равенстве количества левых и правых молекул наблюдается тоже синглет ЯМР, но уже смещенный. В общем же случае, т. е. в лево-правой смеси, имеется две линии ЯМР, положения и интенсивности которых зависят от соотношения концентраций левых и правых форм. Таким образом, «гомоконтакты» и «кросс-контакты» левых и правых молекул в инертном растворителе различны, их взаимное экранирование неэквивалентно. Пара из левой и правой молекул образует ассоциат-диастереомер, короткоживущий в ЯМР-шкале времени ( $\tau \lesssim 10^{-3}$  сек).

Продолжение и развитие подобных исследований представляется фундаментально важным для широкого круга проблем строения вещества — от физики элементарных частиц до молекулярной биологии.

Среди современных методов, использующих сверхтонкие взаимодействия для изучения строения вещества, нельзя не упомянуть и мёссбауэровскую или  $\gamma$ -резонансную спектроскопию (ГРС). К числу достижений наших химико-физиков в этой области относятся открытие и объяснение эффекта асимметрии  $\gamma$ -резонансных спектров, позволяющего обнаруживать и количественно описывать анизотропию связей и колебаний атомов в молекулах и кристаллах по виду спектров для изотропных поликристаллических порошков, подобно тому как в рентгенографии дебаевский метод дает структуру монокристаллов из опытов с порошками. Этому эффекту за минувшие годы было посвящено более сотни публикаций в зарубежной и отечественной научной литературе.

Богатые новые возможности получения как структурной, так и радиохимической информации открыло использование нового варианта ГРС — эмиссионной спектроскопии, когда исследуемые атомы берутся не в стабильной форме поглотителей, а в радиоактивной форме излучателей резонансных  $\gamma$ -квантов.

Как известно, по относительной точности измерений ГРС не имеет себе равных — здесь уже фиксировались изменения энергии спектральных линий на долю  $10^{-15}$ — $10^{-16}$ , что на 5—6 порядков превосходит относительную точность ЯМР. Но энергии используемых в эффекте Мёссбауэра переходов между двумя ядерными уровнями исчисляются десятками килоэлектрон-вольт, что почти в триллион раз превосходит характерные величины энергий ЯМР-переходов. Кроме того, из-за разброса локальных электрических и магнитных полей и наличия всевозможных дефектов, дислокаций и т. п. в условиях, когда в резонансном переходе участвуют два разных ядра — излучатель и поглотитель  $\gamma$ -квантов, возникает сильнейшее неоднородное уширение спектральных линий. Поэтому до сих пор не удавалось наблюдать в мёссбауэровских спектрах абсолютной ширины линий меньше  $\sim 10^{-10}$  эв, что на семь порядков шире рекордных линий ЯМР. Это обстоятельство сыграло решающую роль в неудачах всяческих замыслов создания  $\gamma$ -лазера, оставленных еще 10 лет назад. Однако в последние 3—4 года в работах Р. В. Хохлова, Ю. М. Кагана и автора данного доклада появились принципиально новые идеи, позволяющие надеяться на создание  $\gamma$ -лазеров — как на линиях с большой естественной шириной (т. е. на короткоживущих ядрах) с импульсной нейтронной накачкой, так и путем устранения разных вариантов уширения линий сочетанием методов ГРС и ЯМР. Кроме того, В. С. Летоховым в Институте спектроскопии АН СССР предложен оригинальный лазерный метод отделения ядер, возбужденных на необходимые для стимулирования  $\gamma$ -излучения мёссбауэровские уровни, от таких же ядер в основном состоянии. Работы, направленные на создание  $\gamma$ -лазера, представляют чрезвычайный интерес для физики, химии и биологии в связи с задачей непосредственного получения голографических трехмерных изображений молекул.

Как известно, одной из самых интересных и важных проблем современной физической химии, имеющих большое и теоретическое и прикладное значение, является установление связи строения молекул с их реакционной способностью. В физико-химической биологии сходную с этой проблемой роль играет задача раскрытия на электронном и молекулярном уровнях возникновения и сущности того, что В. А. Энгельгардт объединяет под общим названием «молекулокинеза», т. е. всякого функционального движения молекул.

Надо понять, почему и каким образом изменение электронного состояния того или иного атома может вызвать вступление молекулы в химическую реакцию, либо конформационный переход в молекуле биополимера, либо возникновение других видов движения на молекулярном, надмолекулярном и клеточном уровнях, — какая существует тут причинная связь и каковы пути и механизмы передачи сигнала, включающего эту причинную связь, от первичного приемника к рецептору. Для решения подобных важнейших проблем строения вещества становится недостаточно чисто структурных, статических данных, оказываются необходимыми и динамические наблюдения. Для таких наблюдений может, кстати, особенно пригодиться  $\gamma$ -лазер или даже обычная рентгенография, но с чрезвычайно короткими экспозициями, которая станет, видимо, доступной при замене рентгеновских трубок мощными источниками синхротронного излучения.

Ценность методов, основанных на наблюдениях сверхтонких взаимодействий, также особенно возрастает именно по той причине, что они обеспечивают получение совокупности электронно-структурной и динамической информации. Такую богатую информацию дает, в частности, введение в исследуемые системы, например в сложные биополимеры, специальных парамагнитных меток в виде стабильных радикалов и наблюдение за движением этих радикалов с помощью метода ЭПР (А. Л. Бучаченко, Г. И. Лихтенштейн, Э. Г. Розанцев).

Весьма высокой структурно-динамической информативностью обладают и два других уже упоминавшихся резонансных метода — ЯМР и мёсбауэровская спектроскопия.

Чрезвычайно четкий и фундаментальный результат, позволяющий понять картину прохождения молекул специфически сложных биополимеров (так называемых ионофоров) сквозь биологические мембраны, был получен методом ЯМР Ю. А. Овчинниковым с сотрудниками. С помощью фурье-спектроскопии ЯМР  $C^{13}$  были продемонстрированы конформационные перестройки антибиотика — валиномицина при комплексообразовании с катионом калия. Комплексообразование сопровождается сильными сдвигами сигналов карбонильных групп в сторону меньших магнитных полей, что объясняется как влиянием водородных связей, так и участием самих карбонильных групп в слабом ион-дипольном взаимодействии, удерживающем катион  $K^+$  в закрытой бутанообразной форме структуры комплекса валиномицина.

Проведенные опыты вскрыли картину конкуренции между внутри- и межмолекулярными водородными связями, обуславливающими связывание ионов в центральной полости этих красивых, похожих на цветок, циклических молекул и освобождение ионов при конформационном раскрытии бутона, когда влияние среды разрывает внутримолекулярные водородные связи. Значимость полученных результатов особенно велика по той причине, что именно изученные конформационные перестройки обеспечивают такой важнейший молекулярно-биологический процесс, как транспорт ионов через клеточные мембраны.

К числу важнейших проблем молекулярной биологии, разрабатываемых сейчас в АН СССР, относится также изучение механизма фоторецепции, природы воздействия света на зрительные пигменты и фоторецепторные мембраны (так называемый проект «родопсин»).

Весьма интересный результат в этом направлении получен недавно в ИХФ М. А. Островским, Г. Р. Каламкаровым, Р. А. Стуканом и др. с помощью эффекта Мёсбауэра — опять благодаря уникальной возможности одновременно выявлять как электронно-структурные, так и динамические свойства вещества.

Оказалось, что уже первая стадия фотоллиза пигмента, превращение родопсина в прелюморородопсин, сопровождается не только фотизомеризацией хромофора (II-*цис*-ретиаль  $\rightarrow$  *транс*-ретиаль), но и обратимой конформационной перестройкой всей фоторецепторной мембраны, происходящей даже при температуре жидкого азота и приводящей к резкому возрастанию скорости спин-решеточной релаксации.

Широкие возможности открывает гамма-резонансная спектроскопия и для наблюдения пространственной и временной делокализации электронов в молекулах и более сложных системах. Недавно в ИХФ удалось наблюдать пространственную делокализацию уже не одиночного электрона, а электронной пары — вследствие ее очень быстрой миграции между атомами трех- и пятивалентной сурьмы в многофункциональных соединениях этого элемента. Подобная делокализация приводит к обезличиванию индивидуальности этих двух атомов, к тому, что оба они выступают, как обладающие одинаковой эффективной валентностью, равной четырем.

Сочетание методов эмиссионной ГРС и запаздывающих  $\gamma\gamma$ -совпадений позволило недавно впервые непосредственно измерить в этом же институте скорость внутримолекулярного переноса электрона — на примере внутри- и внешнесферного железа в ферри-ферроцианидных комплексах. Представляется весьма интересной задачей осуществить подобные наблюдения для органелл типа митохондрий или хлоропластов.

Получение комплексной структурно-динамической информации для систем разной степени сложности — это и есть сегодня генеральное направление исследований строения вещества в химической и биохимической физике.

Подобные исследования служат ярчайшим доказательством единства и неразрывности всего современного естествознания, в первую очередь, физики, химии и биологии, теснейшей взаимосвязи представлений о структуре материи — от элементарных частиц до сложнейших молекул и клеток. В самом деле, сегодня найденные и объясненные на путях развития физики и химии свойства элементарных частиц, взаимодействия между ядрами и электронными оболочками становятся основой методов, обещающих не только раскрыть строение молекул, но и объяснить их реакционную способность (а это значит — решить ключевые задачи и теоретической химии, и химической промышленности будущего), а также понять молекулярную сущность движения биологических объектов. Роль химии в этой триаде физика — химия — биология, вопреки бытующему иногда мнению, отнюдь не стала второстепенной, напротив, она является в каком-то смысле центральной, причем исполнителем этой центральной роли стала химическая физика, которая, как известно, решает физическими методами проблемы химии — в первую очередь, вопросы строения химических соединений, кинетики и механизма химических превращений. Возникнув и развившись на базе атомной физики и электроники, химическая физика испытывает в настоящее время новый расцвет благодаря использованию методов, идей и представлений физики элементарных частиц и атомных ядер. Вместе с тем достижения химической физики, как это видно из ряда приведенных выше примеров, становятся достоянием ядерной физики и основой многих успехов биохимии и биофизики, так что с известным правом можно говорить сейчас о появлении и биохимической физики.

Институт химической физики  
АН СССР