

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ИНСТИТУТ ИСТОРИИ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ТЕХНИКИ

Им. С.И.ВАВИЛОВА

УДК 543.064 + 930.24(09)

А.М.Смолеговский, А.Н.Харитонова

КРАТКИЙ ОЧЕРК ИСТОРИИ ХИМИИ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Москва 2013

Рукопись депонирована в ВИНТИ 11.03.2013, Рег.№ 64-В 2013.

Рукопись 70 стр., библиогр. 69 назв.

Аннотированный Указатель ВИНТИ №5 за 2013 г.

Введение

Как известно, наука – система с рефлексией. Атрибутом любой науки и, в частности химии высокочистых веществ (ВЧВ), является перманентное внимание к ее истории, выраженное в издании аналитических работ в виде монографий, очерков, специальных статей. Естественно, что рефлексия научного социума, предметом изучения которого служит ХВЧВ, с точки зрения глубины анализа, профессионализма в обсуждении деталей, видения взаимосвязей с перспективными исследованиями, например в области нанохимии, а также стилистики изложения (и это сразу бросается в глаза) реализуется в форме, существенно отличной от традиционного историко-химического подхода.

Эволюция понятия «химия высокочистых веществ» естественным образом включает развитие представлений о химии, веществе, степени его чистоты, способах ее достижения и выражения, движущих силах этого процесса, а также об открытии новых свойств высокочистых веществ и ярких проявлений свойств известных.

По вопросу зарождения химии как науки мнения расходятся: одни считают основоположником научной химии Р.Бойля, другие – А. Лавуазье, третьи – Д. Дальтона. Но все историки признают классическими соответственно монографии «Химик – скептик» (Лондон, 1661), «Начальный курс химии» (Париж, 1789) и «Новая система химической философии» (Манчестер, 1810).

В последние годы предпринимаются попытки переосмыслить традиционное представление о содержании химии. Во-первых,

менделеевское определение химии как науки о веществах и их превращениях сместилось в сторону химического взаимодействия, поскольку изучение вещества скорее прерогатива физики. Во-вторых, как отмечает профессор П.М.Зоркий [1], самостоятельность химии и не превращение ее в физику связаны с отсутствием «очень хорошей модели» нашего мира (т.е. абсолютно адекватного отображения мира или вся совокупность фундаментальных физических законов), в противном случае химия оказалась бы разделом физики. В-третьих, полагает академик А.Л.Бучаченко [2], химия стала фундаментальной наукой лишь в начале XX в., когда ее прочный и надежный фундамент составили три главных постулата квантовой механики, а именно - уравнение Шредингера - наследник уравнений классической механики Гамильтона-Якоби; принцип Паули, организующий электроны по спиновым состояниям и энергетическим уровням; волновая функция – носитель информации о плотности распределения заряда и спина. Он же указывает на «три кита» современной химии - энергию, фазу (фазовый портрет) и спин. Однако, хотелось бы заметить, что в химии существуют и свои законы, не вытекающие из фундаментальных положений физики. Завершим перечисление новейших суждений о содержании химии небесспорным мнением соровского профессора П.М.Зоркого о периодическом законе. Поскольку, говорит он, химические закономерности, будучи эмпирическими, всегда являются приближенными, то «с этой точки зрения не относится к числу фундаментальных законов природы и периодический закон Д.И.Менделеева, несмотря на его неоспоримую важность» [1, С.7].

В методологическом плане иногда говорят о философском, физическом и химическом понятиях вещества. В этом аспекте фигурируют такие признаки вещества, как: быть объективной реальностью и видом материи, в отличие от излучения, обладающим массой покоя; иметь двойную корпускулярно–волновую природу; отличаться химической индивидуальностью.

В результате развития трех научных направлений – минералогии, кристаллографии и физических методов исследования в минералогии в конце XVIII в. появилось понятие «минералогического вида». В первой четверти XIX в. оно перешло в химию, став понятием «химического индивида». В этом сыграли существенную роль признание атомного веса и химическая атомистика Д.Дальтона. Определение «химического индивида» в начале XIX в. дал М.Шеврель (Chevreul M.E.), предполагая, что оно относится к химически чистому веществу.

Принципиальными в этой области являются исследования создателя физико-химического анализа академика Н.С.Курнакова, в частности работа [3]. Вот какое определение химического индивида дает Н.С.Курнаков в 1914 г.: «Химический индивид, принадлежащий определенному химическому соединению, представляет фазу, которая обладает сингулярными, или дальтоновскими, точками на линиях ее свойства. Состав, отвечающий этим точкам, остается постоянным при изменении факторов равновесия системы» [4].

Укажем на известную монографию Жана Тиммерманса [5], где бельгийский ученый впервые, как считает Г.А.Каржина [6], совместно анализирует проблемы индивидуальности и чистоты веществ. В древние века в качестве критерия индивидуальности, или чистоты, использовали вкус, растворимость и удельный вес. Тиммерманс приводит в качестве примера определение примеси серебра в царской золотой короне, сделанное в III в. до н.э. Архимедом с помощью удельных весов [5, С.53]. Отметим серию отечественных работ, вышедших в 1956–1963 гг. [7–10]. Здесь же выделим важную цитату, приводимую Г.А.Каржиной из книги В.Оствальда [11] об аналогии понятий индивидуальности в химии и вида в естественных дисциплинах. Как показала дальнейшая история мировой науки, значителен эвристический вклад в нее с использованием понятия вида, в особенности вида биологического, ибо именно на его основе в 1937 г. Людвиг фон Берталанфи впервые изложил свои идеи которые, теперь

широко известны как «Общая теория систем» (1968) [12]. (Хотя некоторые наши соотечественники связывают создание последней с работами А.А.Богданова (Малиновского) по «тектологии» - науки об общих принципах организации).

Историко-химический анализ проблемы мы находим в трудах академика Б.М.Кедрова (1948, 1949), профессоров С.А.Щукарева (1947), Р.Б.Добротина (1947), В.И.Кузнецова (1964, 1967) и других. Более подробно эти идеи освещены в диссертации З.И.Шептуновой, выполненной под руководством В.И. Кузнецова, и в основанной на ней монографии [13]. В.И.Кузнецов указал также на различие понятий химического индивида и химического соединения, которое (различие) было уточнено П.М.Зорким. Простейшие примеры: «алмаз и лонсдейлит (гексагональный алмаз), - пишет Зоркий, - это разные вещества, которые представляют одно и то же соединение. Вместе с тем, алмаз и графит - это не только разные вещества, но и разные соединения» [1, С. 24] . Однако в Химическом энциклопедическом словаре [14], опубликованном спустя 11 лет после монографии [13], отсутствуют статьи «Химическое вещество», «Химическое соединение», «Химический индивид». Но это же основополагающие химические понятия! Не случайно академик М.Ф.Чурбанов во втором десятилетии третьего тысячелетия, говоря о получении моноизотопных простых веществ, отмечает, что тем самым «углубляется понятие индивидуального вещества, ключевого в химии» [15].

История проблемы

Многотысячелетняя проблема человечества – получение чистых веществ – и сегодня стоит в ряду актуальных. Она обозначена во многих древних источниках, включая 37-ми книжную «Естественную историю» Плиния Старшего, жившего в 23, 24–79 гг. н.э. Современный историк стремится проследить эволюцию решения проблемы получения чистого

вещества в сфере трех обычно рассматриваемых состояний - жидкого, твердого и газообразного.

Для нашего подхода особого внимания заслуживают работы А.Лавуазье с обязательным и тщательным взвешиванием реагентов на весах собственной конструкции. Конечно, нельзя забывать о более ранних и многочисленных опытах М.В.Ломоносова с использованием созданных им весов, ныне хранящихся в Санкт-Петербурге на столике под стеклянным колпаком вкупе с расположенным в нише телескопом. Созерцая их, известный профессор-химик заметил о весах: «Прибор, который положил начало современной химии» [16].

Отметим в этом контексте, что ни М.В.Ломоносов, ни А.Лавуазье никакого закона сохранения веществ в процессе химического взаимодействия не открыли. Этот факт оба признавали как изначально существующий, как аксиому природы. Не случайно при всем понимании основополагающей роли этого закона М.В.Ломоносов, всегда отстаивавший приоритет собственных достижений, ни словом не упомянул о нем в списке своих открытий. В 1952 г. в США вышел английский перевод книги Б.Н.Меншуткина о жизни и деятельности М.В.Ломоносова [17]. Всемирно известный английский историк химии Дж.Р.Партигтон в рецензии на эту книгу, воздав должное русскому гению, все же был вынужден заметить, что «бездоказательные суждения о заслугах М.В.Ломоносова произведут неблагоприятное впечатление на тех, кто знаком с некоторыми фактами из истории науки» [18]. Увы, даже в университетских курсах до сих пор ошибочно пишут о великом открытии Ломоносова (краткий анализ ситуации см. в [19, С. 94–96]).

Задолго до деятельности основоположников научной химии кропотливо и неустанно «химически» трудились те, кого современные химики в значительном большинстве воспринимают полуиронически. А вот великий М.Бертло в содружестве с филологами, владевшими «золотой» (I-ый век до н.э.) и «серебряной» (I-ый век н. э.) латынью, древнегреческим,

древнееврейским и арамейским языками, посвятил описанию деятельности алхимиков несколько томов [20, 21]. Эти фолианты – лучшее из всего, что написано об алхимиках. В погоне за принципиально недостижимым (поиск философского камня, эликсира бессмертия, всеобщего растворителя; превращение неблагородных металлов в золото) они существенно обогатили химический эксперимент и даже самый перечень веществ. Не говоря уже о широком распространении весов.

Недавно появилась статья норвежского профессора химии, специалиста в области органической химии, биохимии и истории химии Эстелле К. Мейслих «Канун химии» (перевод А.М.Смолеговского) о трех женщинах-алхимиках древности: Марии-еврейке (Марии Пророчице), Клеопатре и Теосебии. В известной книге д.ф.н В.Л.Рабиновича [22], как и в предшествующих отечественных публикациях, ничего не говорится о Теосебии и весьма поверхностно сказано о двух других женщинах алхимичках. Мейслих полагает, что Теосебия была сестрой одного из основателей алхимии Зосимы из Панополиса, жившего в III – IV вв. н. э., и соавтором нескольких из 28 томов его энциклопедии алхимии. Фрагменты этого труда присутствуют в манускрипте Св.Марка. Не владея древнегреческим, с ними можно ознакомиться по совместному труду М.Бертло и Ч.Руэля, упомянутому выше. Все три женщины – алхимики уделяли внимание и очистке веществ.

Свою «алхимическую» лепту внесли и отечественные историки химии [22-24], хотя одни из них (например, профессор Н.А.Фигуровский) считают алхимию «совершенно бесплодной ветвью химии» [25, С. 79], а другие видят в ней несомненное рациональное зерно (Юстус Либих: «Алхимия есть не что иное, как химия» [26, С. 83]). Очевидна роль алхимиков в создании инструментария для очистки веществ. Разработанные ими методы в соединении с эмпирически развитыми ремесленниками способами химической и физико-химической (как сказали бы мы сегодня) очистки веществ несомненно послужили прогрессу

экспериментальной химии. Но только совсем недавно обратили внимание на другой его (прогресса) источник. В 1968 г. в Париже на XII Международном конгрессе по истории науки Р.Долби сделал доклад «Возникновение физической химии как специальной дисциплины», в котором указал этот источник – аптекарское искусство, или, пользуясь современной терминологией, фармацевтическая деятельность. Именно в этом русле систематически в течение многих столетий вырабатывались практические приемы (кристаллизация, перекристаллизация, песчаная баня, перегонка с эфиром, открытие некоторых кислот и обработка ими веществ и др.) получения чистых препаратов. Понятно, что функцию движущих сил неуклонно выполняла возрастающая потребность в скрупулезно очищенных лекарствах, составленных из чистых ингредиентов.

Многообразны химические приемы достижения требуемой чистоты вещества. Особая роль здесь принадлежит специфическим реактивам. Так с помощью органических реактивов научились не только определять примеси в растворах, но и переводить их в не растворимые в воде соединения. Выдающийся русский химик Л.А.Чугаев [27] открыл в начале XX в. органический реактив диметилглиоксим, быстро осаждающий ничтожные количества никеля. С его помощью уже тогда определяли содержание одной стомиллионной грамма никеля в одном миллилитре раствора.

Применение физических методов стало популярным с 1930-х гг. Внимание химиков к ним очевидно. Ибо уже в 1868 г. с помощью спектроскопического способа в протуберанцах Солнца была обнаружена яркая желтая линия, принадлежащая неизвестному элементу, позднее названному гелием («гелиос», по- греч. – солнце).

О создании ИРЕА, Гиредмета, Института химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых РАН и ведущей научной школы в области исследований высокочистых веществ в нашей стране

Естественное стремление химиков работать с чистыми веществами, а химической промышленности иметь дело с чистыми продуктами мгновенно возросло скачком в обстоятельствах либо критических, либо связанных с фундаментальными открытиями. В условиях мирного времени и отсутствия принципиальных прорывов в области химии и физики, прямо указывающих на возможность резкого повышения уровня очистки вещества, процесс целенаправленно развивался в рамках специальных учреждений. В России в предреволюционные годы и позднее таким центром стал ИРЕА (изначально – Институт чистых химических реактивов), основанный 1 января 1917 г. по инициативе Военно-химического комитета при Русском физико-химическом обществе с участием известных российских химиков И.А. Каблукова, А.Е. Чичибабина, С.С. Наметкина, А.В. Раковского. Разрешение на его создание подписал император Николай II. ИРЕА справедливо называют «собирателем» промышленности химических реактивов, создателем специфических технологий получения химически чистых веществ [28]. Интересно, что в первые годы советской власти Институт возглавляли члены Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии. Первым советским директором Института стал В.В. Логинов. Примечательно, что именно под его редакцией впервые была переведена на русский язык монография Жана Тиммерманса [5], наиболее цитируемая в книгах и многочисленных статьях по истории химии, в частности, в работах химиков ИХВВ РАН.

Задачи и соответственно структура института существенно изменились в свете разработки в 1958 г. при непосредственном участии ИРЕА генеральной перспективы развития промышленности химических реактивов и особо чистых веществ на 1959 – 1965 гг. с учетом

производства перспективных видов продукции: монокристаллов, сцинтилляционных материалов, люминофоров, биохимических реактивов и др. Для реализации поставленных задач в 1955 – 1970 гг. были созданы филиалы ИРЕА, позднее преобразованные в самостоятельные специализированные научно - исследовательские учреждения: ВНИИ монокристаллов, ВНИИ люминофоров, ВНИИ реактивэлектрон, ВНИИ прикладной биологии. Был также организован опытно-экспериментальный завод - ОЭЗ ИРЕА. В 1961 г. в связи с возложением на институт задач выполнения и координации научно- исследовательских работ в области синтеза и анализа особо чистых веществ он был преобразован во Всесоюзный научно – исследовательский институт химических реактивов и особо чистых веществ (ИРЕА).

В 1992 г. ИРЕА был переименован в Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно–исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ. В 2008 г. в Институте был создан Научно-образовательный центр ФГУП «ИРЕА».

Наука – открытая система. Однако ее развитию в некоторых странах в разное время мешали различные вненаучные обстоятельства. В XX в. научная солидарность стала необходимостью. В атмосфере этой мировой тенденции оказалось стремление ученых в нашей стране к объединению усилий в решении проблемы высокочистых веществ. Наряду с ИРЕА этим вопросом, начиная с 1940-х гг., занимались (в основном) ученые Гиредмета и ИХВВ им. Г.Г. Девярых РАН, а также ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МГУ им. М.В.Ломоносова, позднее ИНХ им. А.В.Николаева РАН, некоторые из 9 академических институтов Подмосковского научного центра Российской академии наук в Черноголовке (НЦЧ РАН). В частности, в Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН в Черноголовке функционирует аналитико-сертификационный центр, разрабатывающий

новые методы анализа высокочистых веществ, используемых в технологии микроэлектроники, а также сверхпроводников сложного состава с применением атомно- и масспектроскопических, ядерно-физических методов анализа. Кстати, отметим, что предложенная Ю.А.Карповым (Гиредмет) и признанная за рубежом система сертификации веществ и материалов по химическому составу, и ныне действует в нашей стране. А сам ученый параллельно с работой в Гиредмете с 1982 г. до настоящего времени заведует кафедрой сертификации и аналитического контроля (до 1992 г. кафедра аналитической химии) Московского института стали и сплавов. С 2002 г. Ю.А.Карпов – член Международного Комитета по единству измерений в аналитической химии (СИТАС).

История Гиредмета – поистине волнующая и значительная тема и для историка химии, и для гражданского историка. Поэтому мы не можем ни сказать необходимые слова о его деятельности.

Современные определения

1. ГИРЕДМЕТ - Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (ОАО «ГИРЕДМЕТ» ГНЦ РФ) является ведущей координирующей научно-исследовательской и проектной организацией материаловедческого профиля, специализирующейся на разработке новых материалов на основе редких металлов, их соединений и сплавов, высокочистых веществ, полупроводниковых материалов, наноматериалов и нанотехнологий.

2. ГНЦ РФ «ГИРЕДМЕТ» (Государственный научный центр Российской Федерации «ГИРЕДМЕТ») – является единственной научно-исследовательской, проектной и производственной организацией материаловедческого профиля.

Немного истории. Созданный в 1931 г. Институт редких и малых металлов (первоначальное название «ГИРЕДМЕТА») первоначально занимался проблемами тугоплавких материалов и сплавов исключительно

для цветной металлургии. А под «малыми металлами» тогда понимали триоцу – ртуть, сурьму и висмут.

Организатором и первым директором института была российский химик и металлург, доктор естественных наук Вера Ильинична Глебова (1885–1935), окончившая в 1911 г. Лозаннский университет (Швейцария). Звучит необычно, но для тех лет ordinarily, учитывая ее прошлое. Участница революции и гражданской войны, в 1921–1930 гг. бывшая на руководящей работе в системе ВСНХ СССР и в 1922 г. организовавшая при научно-техническом Отделе ВСНХ Бюро по исследованию и промышленному применению редких элементов (БЮРОЭП), иначе говоря – первую в СССР научно-исследовательскую организацию по редким элементам. Она внесла большой вклад в освоение месторождений редких элементов в восточных районах страны. Бывшая глава директоратов радиевой (1925) и химической (1926) промышленности В.И.Глебова выдвинула в 1931 г. идею создания Государственного научно-исследовательского института редких элементов Всесоюзного объединения редких элементов и тонкой металлургии ВСНХ СССР (Гиредмет). В 1931–1934 гг. была его директором.

Имя еще одной женщины скорее необходимо, чем уместно назвать, говоря о предвоенном, военном и послевоенном этапах деятельности Гиредмета. Мы имеем в виду «русскую мадам Кюри», как звали Зинаиду Васильевну Ершову (1904–1995) сослуживцы по Гиредмету и коллеги по атомной отрасли. Профессор, доктор технических наук, трижды лауреат Государственной премии СССР (1949, 1951, 1954) и премии АН СССР им. В.Г. Хлопина (1968) З.В. Ершова по окончании в 1929 г. физфака МГУ им. М.В.Ломоносова поступает по совету одного из основоположников советской радиохимии и радиевой промышленности В.Г.Хлопина на работу на Московский завод редких элементов. Там было организовано первое в нашей стране промышленное производство радия из урановой руды, добываемой в местечке Тюя–Муюн близ Ферганы, обнаруженном

В.И.Вернадским (эта добыча хорошо описана в кн. проф. С.А.Погодина и Э.П.Либмана Как добыли советский радий. – М.: Атомиздат, 1971. – 232 с.). В конце 1931 г. при ее участии осуществлен первый выпуск радия, а в декабре 1936 г. З.В.Ершову командируют в Париж для научной стажировки в Институте радия. Там в лаборатории Марии Кюри под руководством Ирэн Жолио-Кюри она самостоятельно выполнила и опубликовала (1937 г.) в *Journal de Physique* работу по теме: «Определение отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в UУ». Кстати, на материале, полученном в Институте радия, была в 1943 г. защищена кандидатская диссертация.

В 1938 г. по рекомендации В.Г.Хлопина З.В.Ершову направляют в Гиредмет, где она становится начальником лаборатории радия. Это существенно новый этап в ее жизни.

А дальше – война, вызов из эвакуации в 1943 г. для работы по заданию И.В.Курчатова по получению карбида урана и металлического урана. Затем во многом по ее инициативе и личном участии в проектировании был создан Институт специальных материалов, впоследствии НИИ-9, ВНИИ неорганических материалов им. академика А.А.Бочвара. В начале 1946 г. З.В.Ершова во главе группы сотрудников переходит из Гиредмета на работу в НИИ-9. Следует заметить, что в начале «советского атомного проекта» только два института работали с радиоактивными веществами – РИАН и Гиредмет. В 1946–1949 гг. крайне ответственная и напряженная деятельность ВНИИНМ (новое место исследований З.В.Ершовой) связана с созданием атомной бомбы. Конкретно – разработка методов получения весовых количеств соединений плутония из облученного урана. В лаборатории З.В.Ершовой 18 декабря 1947 г. поздней ночью впервые в СССР было получено 73 микрограмма препарата плутония!

В 1948 г. З.В.Ершова переключается на полониевую тематику и организует новую лабораторию. На созданной в новой лаборатории полупромышленной установке для получения полония и изготовления нейтронных Po-Be источников был получен полоний, использованный в

отечественной атомной бомбе, которая была испытана в 1949 г. Более того, разработанная в лаборатории З.В.Ершовой технология была применена для создания в 1952 г. крупного промышленного производства полония в Арзамасе-16. Отметим также, что первая советская водородная бомба, испытанная 12 августа 1953 г., содержала тритий, полученный по технологии, разработанной в НИИ-9 под руководством З.В.Ершовой.

Объем и тематика статьи не позволяют продолжить перечисление выдающихся достижений З.В.Ершовой. Но хотелось бы отметить, что исключительно военный аспект применения полония (атомная бомба) и трития (водородная бомба) не был ее уделом. В 1968, 1970 и 1972 гг. в лаборатории З.В.Ершовой созданы три тепловых блока для обогрева аппаратуры «Лунахода-1» и «Лунахода-2». В начале 1960-х гг. З.В.Ершова, основываясь на собственном уникальном опыте прошлых лет, проводила в своем отделе исследования по тритиевому топливному циклу термоядерных установок, ставших предшественниками ОТР и ИТЭР (соответственно отечественный опытный термоядерный реактор и Международный термоядерный экспериментальный реактор). И она же инициировала разработку и создание офтальмологических аппликаторов, используемых при лечении онкологических глазных заболеваний и ряд других мирных исследований.

Сотрудники Гиредмета академики Н.П.Сажин (1897–1969) (Герой Социалистического Труда, 1967; лауреат Ленинской премии, 1961, и Государственных премий СССР, 1946, 1952) и А.В.Елютин (1937–2012) (лауреат Государственной премии, 1976; премии Совета Министров СССР, 1986; премии Правительства РФ, 1998; Государственной премии РФ, 2002), члены-корреспонденты Б.А.Сахаров (1914-1973) (лауреат Ленинской премии, 1964; Государственной премии СССР, 1975) и Ю.А.Карпов (лауреат премии Правительства РФ, 2001) руководили разработкой особо чистых материалов (Si, Ge, PЗЭ, тугоплавкие металлы).

Во многих справочниках даются близкие по содержанию определения, включая деятельность вновь вошедших в состав Гиредмета структур. Так, в 1958 г. в недрах этого образования оказались Государственный проектный институт, Специальное конструкторское бюро по проектированию оборудования, опытные технологические заводы в Подольске и Верхней Пышме, опытный машиностроительный завод «Геоприборцветмет». В итоге Институт обрел сегодняшнее название - Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности. Однако наименование главной продукции Института почти никем не выделяется (исключение – директор ФГУП Гиредмета, член-корреспондент Ю.Н.Пархоменко). А она, «изюминка» Гиредмета, – технологии. Важны, конечно, научные исследования и особенно деятельность проектного института: спроектировано, построено и введено в эксплуатацию свыше 65 объектов и в их числе около 50 химических комбинатов (горно-обогатительных, комбинатов по редкоземельным и тугоплавким материалам и др.).

В разрезе нашей узкой темы 1958 г. знаменателен тем, что именно в Гиредмете был выращен первый отечественный германий электронной чистоты, а в 1959 г. – кремний той же кондиции. В дальнейшем разработка подавляющего большинства полупроводниковых материалов для электронной промышленности закрепилась за Гиредметом. Не менее существенно, что абсолютно все предприятия по производству полупроводников были созданы по проектам Гиредмета.

Параллельно предпринимались попытки обобщить и классифицировать методы очистки веществ и теоретически осмыслить сам процесс. А следовательно, произошло некоторое сближение химических, физических, физико-химических и биологических представлений о веществе. Разумеется, этот контакт был исторически ограничен знаниями тех свойств вещества, которые были известны.

Обращал внимание хаос в обозначениях чистых веществ. Так, профессор Б.Д.Степин, считал необоснованными многие градации («ультравысокочистые», «эталонной чистоты», «спектрально чистые», «сверхособо чистые», «сверхчистые», «ультрачистые» и др.), сопровождающие рост числа исследований [29]. Он объяснял это отсутствием четкого различия между понятием особо чистого состояния вещества и системой показателей его действительной чистоты. В рамках термодинамического подхода Б.Д. Степин рассматривает все вещества как твердые, жидкие и газообразные растворы примесей в основном компоненте. При этом особо чистые вещества он относит к термодинамической категории предельно разбавленных растворов. Чистые же вещества и технические продукты - к категории реальных растворов. Для отличия одного особо чистого вещества от другого Б.Д. Степин рекомендует свою систему индексов (1968). Эти соображения были высказаны автором на Всесоюзной конференции в г. Горьком по методам получения и анализа веществ особой чистоты. Надо заметить, что в этом докладе, как и в более поздней монографии Ю.И.Александрова [30], присутствуют оценочные суждения о «верности» или «неверности» того либо иного термина и понятия. А.П.Чехов однажды заметил, что не существует национальной науки, как не существует национальной таблицы умножения. В итоге понятие чистоты вещества стало общепринятым, но классификация веществ может осуществляться разными путями в разных странах. При классификации веществ по степени чистоты применяют такие определения. Высокочистые – вещества с наименьшей суммарной концентрацией примесей, для которых число свойств, не зависящих от состава, будет наибольшим. Высокочистые материалы – смесь нескольких особо чистых веществ. «Абсолютно чистое вещество» – идеальное состояние вещества без примесей, поскольку реальное состояние всегда содержит примеси, которые на данный момент не могут быть идентифицированы по техническим причинам. В СССР, как

и в других странах, важную роль в классификации особо чистых веществ сыграли аналитики, в частности, «три кита отечественной аналитической химии» – академики И.П.Алимарин ((1903–1989), И.И.Тананаев (1904–1993) и Ю.А.Золотов (род. 1932). Особо чистым веществам присваивали определенные марки в зависимости от природы и числа лимитируемых примесей. При лимитировании примеси только неорганических веществ марка обозначается индексом «осч» и следующими двумя цифрами, первая из которых показывает число примесей, а вторая представляет собой отрицательный десятичный логарифм их суммарного процентного содержания. Например, марка «осч 10-5» информирует, что в веществе количественно определены 10 примесей, сумма которых не превышает 10^{-5} % по массе. При определении только органических примесей марка вещества обозначается буквами «оп», после которых пишут число, соответствующее отрицательному десятичному логарифму их суммарного процентного содержания, и добавляют индекс «осч», например «оп-3 осч». В случае лимитирования и неорганических, и органических примесей марка вещества имеет вид: «оп-3 осч 10-5». Бывает и иначе: указывают цель применения – «О.ч.в. для электронной техники».

В 1969 г. Б.Д.Степин с соавторами опубликовали монографию «Методы получения особо чистых неорганических веществ» [31], где, в частности, Б.Д.Степин обсуждает проблему классификации особо чистых веществ [31, С. 15–29]. Отметив появившиеся в довоенный период такие градации особо чистых веществ как «оптически чистый», «люминесцентной чистоты» и др., он, как и А.П.Виноградов, связывал этот факт с характером аналитической службы. Его анализ способа квалифицирования веществ по чистоте в Англии, Германии и Японии завершается рассказом об отечественных подходах, в котором говорится о первом варианте систематизации особо чистых веществ и новой системе классификации особо чистых веществ, разработанной в ИРЕА в 1965 г.

Там же с докладом «Современное состояние методов получения веществ особой чистоты» [32] выступил крупнейший специалист в данной области член-корреспондент АН СССР Г.Г.Девярых. Об авторе этого сообщения и созданной им школе в области химии высокочистых веществ в системе мирового химического социума специалистов по ХВВ следует сказать особо.

Григорий Григорьевич Девярых (1918–2005) с 1956 г. стал заниматься исследованиями по получению и анализу высокочистых веществ на химическом факультете Горьковского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Кстати, само понятие «химии высокочистых веществ» было введено именно им. Работы проводились на кафедре неорганической химии и в лаборатории разделения смесей Научно-исследовательского института химии при этом университете до 1963 г. Со следующего года данная тематика развивалась и в открытой в Горьком Лаборатории стабилизации полимеров АН СССР, преобразованной в 1968 г. в Институт химии АН СССР. В 1988 г. по инициативе Г.Г.Девярых в Горьком (затем – Нижнем Новгороде) на базе Отдела веществ особой чистоты и летучих соединений металлов Института химии АН СССР был создан Институт химии высокочистых веществ АН СССР. Естественно, появление нового института в системе академических научных учреждений стало следствием замечательных успехов признанной в научном мире Нижегородской школы по получению и анализу высокочистых веществ. Первым директором Института стал инициатор и организатор его создания академик АН СССР (в дальнейшем – РАН), Герой Социалистического Труда, лауреат Ленинской и Государственной премий Григорий Григорьевич Девярых. Очевидна и формальная логика событий – организованный в 1979 г. по инициативе Г.Г.Девярых Научный Совет по химии высокочистых веществ при Отделении физико-химии и технологии неорганических материалов РАН в 1988 г. завершил период своей деятельности (1979–1988) как Научный Совет АН СССР по физико-химии

и технологии высокочистых веществ. Структура и действующий в настоящее время состав Научного Совета утверждены Постановлением Бюро Отделения химии и наук о материалах РАН (Постановление № 51 от 12 апреля 2010 г.).

Конечно, с организацией в 1988 г. Института химии высокочистых веществ АН СССР последний обрел статус центра исследований по получению и анализу высокочистых веществ и материалов в г. Горьком. Но он также становится и признанным научным центром исследований в данной сфере в масштабе всей страны. Главная причина несомненна – лидер нового направления создал новую научную школу в мировом научном социуме. Вот лишь ограниченный перечень учеников академика Г.Г.Девярых, составивших эту школу и получивших мировое признание: академик РАН, директор ИХВВ с 1998 г. М.Ф.Чурбанов, заведующий лабораторией химии высокочистых бескислородных стекол; член-корреспондент РАН А.Н.Гурьянов, заведующий лабораторией технологии волоконных световодов; доктора химических наук А.В.Гусев, В.А.Крылов, И.Д.Ковалев, А.Н.Моисеев, Е.М.Гаврищук и другие. Причем уровень развития научного фундамента исследований здесь таков, что подчас объекты изучения становятся их предметами. А вот каковы современные научные направления деятельности ИХВВ им. Г.Г. Девярых РАН: 1) Разработка физико–химических основ и методов получения высокочистых веществ; 2) Теория процессов глубокой очистки веществ; 3) Разработка особо чувствительных методов анализа высокочистых веществ; 4) Получение высокочистых веществ и исследование их свойств; 5) Получение высокочистых материалов для микро– и наноэлектроники, волоконной и силовой оптики, оптоэлектроники; 6) Получение и исследование свойств высокочистых моноизотопных веществ.

Понятие научной школы - фундаментальное в современном науковедении. В 1977 г. крупнейшие ученые в области науковедения СССР и ГДР, соответственно из Института истории естествознания и

техники АН СССР и Института теории, истории и организации науки АН ГДР подготовили и опубликовали труд «Школы в науке» [33]. Позднее бывший сотрудник ИИЕТ им. С.И.Вавилова РАН, а в настоящее время научный сотрудник Высшей школы социальных наук Франции Д.Ю.Гузевич в 2003 г. поместил в журнале ВИЕТ РАН пространную обобщающую статью «Научная школа как форма деятельности» [34] на основе своей монографии. Анализ более 900 работ, где используется понятие «школа», послужил автору монографии базой для вывода о существовании пяти общепризнанных инвариантов (элементарных признаков). Примечателен исторический диапазон рассмотрения: Диоген Лаэртский (2200 лет назад) – наши дни. Не детализируя критерии, отметим, что школа академика Г.Г.Девярых отвечает им полностью.

Выше мы говорили о разном понимании проблемы веществ особой чистоты, в частности о докладе Б.Д.Степина « О термодинамической классификации чистых веществ».

Более правильным, по мнению признанных лидеров в этой области Г.Г.Девярых и М.Ф.Чурбанова, является подход к этому феномену (многообразии характеристик чистоты вещества) как к отражению «длительной и сложной истории развития проблемы изучения и анализа веществ с малым содержанием примеси и многогранности, многопараметричности связи состав–свойство, лежащей в основе проблемы» [35, С. 5]. Иными словами, надо выяснить, когда возник тот или иной термин, какое понятие он обозначал и каково его современное содержание [Там же]. Авторы полагают изначальным понятие «однородный», связанное с визуальным определением цветовой одинаковости всех частей объекта (например, самородные медь и золото). По свидетельству профессоров И.Р.Селимханова и В.В.Иванова [36], таковыми были куски медной руды, добытые в V тысячелетии до н.э. в меднорудном месторождении на Синайском полуострове. Простейшие процедуры в древности (отстаивание мутной воды, изменение цвета золота

при добавлении серебра и т.д.) не только устанавливали связь между составом и свойствами веществ, но и связь между составом вещества и каким-либо действием над ним. В арсенал будущей химии и химического производства издревле вошли такие операции как фильтрация (разделение смесей), отстаивание, упаривание, декантация (способ промывания осадка и извлечения растворимых соединений из твердых веществ), способствующие очистке. В итоге очистка веществ стала необходимостью для многих производственных процессов и опытов алхимиков. Последние недооценены из-за характерной для них ритуальности проведения процедур и засекречивания описаний своих экспериментов. Ритуальность же была связана, если так можно сказать, с «очеловечиванием» (т.е. приписывание металлам, как людям, способности заболеть, излечиваться и т.п.) и мистикой.

Естественное желание экспериментировать с чистыми веществами постепенно перешло в осознание чистоты как явления в условиях становления научной химии. А это означает, что на все обнаруженные свойства всего многообразия известных веществ распространялось представление об их зависимости от чистоты веществ.

Существенно новым стало установление количественных закономерностей в связи состав–свойство. Первоначально такими свойствами являлись плотность, температура фазовых переходов, осмотическое давление. В дальнейшем были установлены физико-химические свойства всех определенных в XIX и в первой четверти XX вв. химических элементов и их важнейших соединений, а также все возможные для конкретного вещества примесные элементы. Как свидетельствуют Г.Г.Девярых и М.Ф.Чурбанов [35, С. 7], «степень чистоты веществ оказалась достаточной для надежного установления их многих физико-химических характеристик». Они считают названный выше период (XIX – первая четверть XX вв.) самостоятельным этапом в научном развитии проблемы высокочистых веществ.

Видимо, необходимо сделать одно замечание в связи с периодизацией. В 1989 г. вышла монография профессора В.И.Кузнецова [37], в которой как бы подводился итог всей его деятельности в области истории химии в аспекте периодизации и классификации ее развития. Конечно же, здесь излагались его любимые «концептуальные системы» (вспомним их родоначальника - «концептуальные системы» в физике в работах нобелевского лауреата В.Гейзенберга в 1950-е гг.). Несогласные (а в их числе были академики-химики и академики-философы) отрицали хронологизацию событий в химии в соответствии со сменой парадигм: учение о составе, структуре, химическом процессе, эволюционной химии. По их мнению, нередко исследования типа состав–свойства, структура–свойства и различных видов самоорганизации протекали одновременно.

Вернувшись к предшествующему абзацу, отметим в свете сказанного, что в первой четверти XX в. уже устанавливалась связь чистоты вещества с его кристаллической структурой. А это стало возможным благодаря созданию в 1913 г. У.Г. и У.Л. Брэггами (соответственно отец и сын; Нобелевская премия по физике - 1915 г., см. [38]) принципиально нового метода исследования вещества – рентгеноструктурного анализа (РСА). «С самого начала рентгеноструктурный анализ произвел революцию в неорганической химии», – писал Дж.Д.Бернал [39, С.401]. В нашем случае с помощью РСА обнаружена важная зависимость чистоты и свойств вещества от дефектов кристаллической структуры.

Понимание роли чистоты вещества усилилось в свете мощного развития ядерной физики, физики твердого тела, ядерной энергетики и полупроводниковой техники. Для последней требовались вещества с содержанием примесей до 10^{-6} ат.%. И в 1950–1960-х гг. некоторые из них получили. Были введены представление и термин «лимитируемые примеси», т.е. такие примеси, наличие которых делало невозможным или ограничивало целевое применение вещества. Соответственно вещества, очищенные от лимитируемых примесей, получили название «особо

чистых». И это не формальное наименование, ибо содержание лимитируемых примесей было значительно ниже, чем в веществах, квалифицируемых как «чистые» и «химически чистые», считающиеся наиболее чистыми среди химических реактивов. Г.Г.Девярых и М.Ф.Чурбанов отмечают, что «особо чистые вещества получали дополнительной, особой очисткой веществ реактивной квалификации» [35, С. 7]. Более того, авторы указывают на высокое значение первой производной свойства вещества по концентрации данной примеси и подчеркивают, что именно это позволило говорить об особо чистых веществах как о веществах, находящихся в особо чистом состоянии. 7 лет спустя, вновь вспоминая 1960-е гг. в рамках обсуждения динамики индекса развития химии высокочистых веществ, Г.Г.Девярых и С.В.Яньков заметят: «В 60-е годы, когда из множества химических реактивов начинают выделяться вещества особой чистоты различного целевого назначения... *можно отсчитывать современную историю химии высокочистых веществ*» [40, С. 25].

Однако, не следует забывать о том, что отдельные не лимитируемые примеси могут иметь концентрацию порядка 10^{-2} – 10^{-3} % при концентрации лимитируемых примесей 10^{-6} – 10^{-7} % и поэтому общая сумма примесей может достигать до 10^{-2} – 10^{-1} %. Так Г.Г.Девярых и М.Ф.Чурбанов писали о особо чистых веществах в 1987 г. Посмотрим, что говорилось Г.Г.Девярых о тех же объектах в статье, опубликованной в 1975 г. *Вещества «могут быть, по-видимому, названы особо чистыми, если суммарное содержание примесей в них не превышает 10^{-2} – 10^{-3} %, содержание лимитируемых примесей лежит на уровне 10^{-6} – 10^{-7} % и ниже*» [41]. Это одно из первых определений особо чистого вещества.

А в брошюре, опубликованной в 1976 г. [42], те же авторы говорят о методах получения веществ особой чистоты, которые, по их мнению, могут быть разделены на три категории: глубокой очистки данного вещества; выделение особо чистого вещества из более сложного вещества

особой чистоты с последующей очисткой от побочных продуктов реакции; синтез сложного вещества особой чистоты из простых особо чистых веществ. И резюмируют: «глубокая очистка является неременной, а часто и единственной стадией всех методов получения веществ особой чистоты» [42, С. 6-7]. В основе ее – способы, использующие какой-либо разделительный эффект. В приводимой ими таблице описаны возникшие в разное время методы разделения смесей в соответствии с явлениями, положенными в их основу и группой веществ, для которых эффективен данный способ. Вот эти методы: химические, дистилляционные, кристаллизация из расплава, сублимация, кристаллизация из раствора, экстракция, адсорбционные, ионообменные, электрохимические, магнитная сепарация, диффузионные, термодиффузионные. Данный перечень не исчерпывает полный набор методов, но именно он, по мнению авторов, наиболее распространен при глубокой очистке веществ и как раз с его помощью были получены наиболее чистые вещества. Существен вывод авторов: «Весь предыдущий опыт получения веществ особой чистоты показывает, что предоставленные природой возможности были использованы достаточно успешно» [42, С. 63]. Ну, а как можно видеть сегодня, в ходе последующего опыта при прямом участии авторов были успешно реализованы эти возможности.

В вышедшей в 1993 г. статье Г.Г.Девярых и С.В.Янькова [40] говорится об интервале 1950–1970-х гг. как о периоде, в течение которого резко возросли требования к содержанию лимитируемых примесей при монотонном изменении общего содержания примесей. Примечательно, как прошедшие почти 40 лет позволяют взглянуть на прошлые события в истории особо чистых веществ. Мировой ассортимент высокочистых веществ превышает три тысячи наименований. Особый интерес вызывает сообщение авторов о свойствах недавно полученных изотопно чистых веществ. Так, в отличие от природного алмаза с 99% содержанием изотопа ^{12}C изотопно чистый алмаз (содержание ^{12}C 99,93%) имеет

теплопроводность на 50% выше [43]. С помощью изотопно чистых монокристаллов решаются фундаментальные физические проблемы. Так, фундаментальное физическое взаимодействие между электронами и нейтронами оказалось возможным исследовать, наблюдая дифракцию нейтронов на изотопно чистом монокристалле ^{186}W [44]. Авторы публикации [40] сообщают также о работе по получению монокристаллического изотопно чистого ^{28}Si , измерение периода решетки которого позволит определить число Авогадро с наибольшей точностью по сравнению с другими методами.

Графическое представление о развитии требований к множеству контролируемых в высокочистых веществах примесей можно получить из рис. 3 на С. 21. Рис. 5 (оба рисунка помещены в работе [40]) дает представление о динамике изменения суммарного содержания примесей в простых твердых веществах в сопоставлении образцов 1970-х и 1980-х гг. В заключении статьи авторы говорят о трех факторах, характеризующих развитие химии высокочистых веществ. Первый – число веществ, получаемых в высокочистом состоянии (N); второй – среднее число контролируемых в них примесей (n); третий – средний уровень содержания примесей (C). Собственно оценку развития химии высокочистых веществ авторы рекомендуют производить с помощью индекса – $\text{Ind} = N \cdot n / C$. Возрастание индекса, как следует из формулы, связано с увеличением числа веществ, полученных в высокочистом состоянии, увеличением числа контролируемых примесей и понижением средних концентраций примесей. Видеть поведение индекса за столетие можно по рис. 11 на С. 25. [40]. Детальную картину динамики повышения степени чистоты веществ в 1982–1990 гг. можно узнать из анализа материалов постоянно действующей Выставки – коллекции веществ особой чистоты, где собраны и проанализированы образцы всех высокочистых веществ, полученных в нашей стране.

Как следует из названия статьи [40], ее целью является показать динамику процессов зарождения и развития до 1990-х гг. химии высокочистых веществ. Они связывают появления научного представления о степени чистоты вещества и коммерческое понимание ее практической важности во второй половине XIX в. в частности с классическим трудом (учебником) Д.И.Менделеева «Основы химии» (1869–1871) и основателем известной фирмы Эмануэлем Мерком в начале 1850-х гг. [40, С. 19]. Не все знают, что первая часть «Основ химии» появилась в 1868 г.

1970-е и последующие годы характерны развитием волоконной оптики и микроэлектроники, для которых необходимы материалы с содержанием лимитируемых примесей 10^{-7} – 10^{-10} %. Дополнительно заметно возросло число самих лимитируемых примесей. Решить новые проблемы можно было, только используя комплекс способов глубокой очистки вещества при доминировании противоточных многоступенчатых методов. При этом для каждой типической группы примесей надо было подобрать один, адекватный ей метод. В итоге из-за содержания целого «букета» лимитируемых примесей в особо чистых веществах ощутимо снизилось содержание суммы примесей.

Уменьшение суммы всех, а не только лимитируемых примесей привело к принципиально новой ситуации, соответствующей внутренней логике развития проблемы, когда исследователи решили задачу получения особо чистых веществ с минимальным содержанием всей совокупности примесей при значительном уменьшении содержания каждой примеси в отдельности. Как свидетельствуют авторы, к середине 1970-х гг. были обнаружены многочисленные примеры зависимости свойств вещества от концентрации ранее не лимитируемых примесей. Осмысление этих фактов привело ученых к пониманию кардинальной роли снижения концентрации примесей в обнаружении неизвестных свойств вещества или, как пишут авторы, «более яркому проявлению известных» [35, С. 7]. Итак, малое содержание суммы примесей становится важной характеристикой особо

чистого вещества. Общепринятыми стали ее значения порядка 10^{-4} – 10^{-5} ат. %, в то время как концентрация отдельных примесей – 10^{-7} – 10^{-8} %. Все сказанное о сумме примесей и ее количественном выражении было отражено в понятии и термине «высокочистое вещество». А отсюда рукой подать до идеи об особом состоянии высокочистого вещества. И она оформилась в обоснованное представление. Ввиду того обстоятельства, что именно на нем базируется новая область химической науки – химия высокочистых веществ, приведем полностью его трактовку, предложенную основоположниками этого направления. **«Высокочистые вещества – это индивидуальные простые и сложные вещества, подвергнутые при их получении целенаправленному освобождению от всех присутствующих в них примесей; высокочистое вещество имеет меньшее содержание суммы примесей по сравнению с особо чистыми образцами этого же вещества. У высокочистого вещества максимально по сравнению со всеми другими образцами этого же вещества число примесно-чувствительных свойств, не меняющихся при дальнейшем снижении концентраций примесей»** [35, С. 9].

Г.Г.Девярых и М.Ф.Чурбанов, ссылаясь на Д.И.Менделеева, объясняют также первоначальное значение выражения абсолютно чистое вещество: термин «абсолютно чистый» при своем возникновении был эквивалентен термину «совершенно чистый» и использовался для характеристики реальных веществ.

Авторы работы [35] определяют понятие абсолютно чистых веществ и с позиции середины 1980-х гг. как индивидуально чистые вещества, в которых равно нулю содержание суммы примесей и постоянны все примесно-чувствительные свойства. Они обращают внимание на то, что в развитии терминологии и классификации чистых веществ отражена двойственная возможность установления чистоты веществ: с одной стороны, исходя из их состава, а с другой, из зависимости макросвойства вещества от примесей. По мнению авторов, современный подход должен

объединять оба направления. Существенно их замечание, что второй признак в принципе ограничивает размер образца, подпадающего под определение абсолютно чистого и даже высокочистого вещества. Простой пример: длина пробега электрона в наиболее чистых металлах может достигать при гелиевых температурах 1 см. А если длина образца меньше? Тогда нельзя удостовериться в отсутствии примесного вклада в измеряемое свойство. Иными словами, размеры образца абсолютно чистого вещества должны удовлетворять измерению всех примесно – чувствительных свойств. В силу приведенных определений чистых, особо чистых и высокочистых веществ очевидно, что между этими классами существуют иерархические отношения. В самом деле, каждый следующий класс является частью предыдущего.

Бросая ретроспективный взгляд на развитие представлений об индивидуальности вещества, авторы отмечают, что такие свойства как температура фазовых переходов, плотность и т.п. определяли как раз первоначальное суждение об индивидуальности. Эти и другие, а по сути, все известные на данный период свойства вещества при определенной концентрации примесей и определяли его индивидуальность. При данных условиях свойства не менялись и такие вещества были охарактеризованы как «чистые индивидуальные вещества». Но вещества с ограниченным набором простейших свойств имели малую примесную чувствительность. Во всяком случае при понижении концентрации примесей до определенного уровня свойства их не менялись. Главное – при этом примеси не влияли на химические свойства вещества. Поэтому, как считают авторы [35, С. 10], и возникли представление и термин «химически чистые» вещества.

А если снизить на несколько порядков содержание отдельных групп примесей, то, как показывает эксперимент, у химически чистых веществ обнаруживаются новые свойства. Далее была зафиксирована ограниченность области зависимости определенного свойства от

концентрации примеси. В свете этих обстоятельств опять появилась необходимость введения новых понятия и термина, связав слово «чистый» со словом, обозначающим конкретное свойство вещества. Пример – «люминесцентно чистый», «спектрально чистый» и т. д. Понятно, что каждую такую группу (спектрально, люминесцентно чистых ...) веществ можно считать подклассом (частью множества) в классе особо чистых веществ. С другой стороны, получение высокочистых веществ как продукта повышения степени чистоты вещества по примесям должно вновь увеличивать общее число свойств вещества и число примесно-чувствительных свойств с постоянными значениями. Но, таким образом, увеличивается набор определительных свойств индивидуального вещества, а значит расширяется содержание самого понятия «индивидуальное вещество».

Конечно, вышеприведенное определение понятия «абсолютно чистого вещества» ассоциируется с идеальным представлением. Реальным, по мнению авторов [35], оно должно мыслиться как бесконечно длинный во времени путь получения высокочистых веществ с учетом бесконечного числа свойств индивидуального вещества. В своем размышлении во второй половине 1980-х гг. классики учения о химии высокочистых веществ предполагают, «что с увеличением объема сведений о влиянии примесей на свойства веществ могут обнаружиться качественные и количественные закономерности в распределении областей примесной чувствительности отдельных свойств по концентрации» [Там же, С. 10]. Например, они пишут о возможном ожидании, что «свойства с примесным вкладом, пропорциональным относительно, либо абсолютному содержанию примесей, будут группироваться на разных участках оси концентраций». В итоге авторы полагают, что выяснение закономерностей такого рода дополнит число характерных признаков веществ с малым содержанием примесей и, следовательно, будет способствовать эволюции

представлений в области химии высокочистых веществ, существующих во второй половине 1980-х гг.

Скажем теперь несколько слов о методе, сыгравшем важную роль в очистке многих веществ, находящихся в твердой и жидкой фазах и, главным образом металлов. Это способ обработки железа, предложенный в 1927 г. и позднее вошедший в энциклопедии и справочники под названием кристаллофизического метода рафинирования материалов. Он составил целую эпоху в очистке материалов для полупроводниковой техники и в настоящее время применяется для очистки всех технически важных металлов, полупроводников, диэлектриков, неорганических и органических соединений (более 120 веществ). Широкую известность метод получил в 1952 г. после работ В.Пфанна (сотрудник фирмы «Белл телефон лабораторис», США), применившего его модификацию (контейнерная зонная плавка) для получения германия высокой чистоты. Суть: при прохождении стержня (трубка с образцом) через печь примеси отходят в расплав, а основной материал рекристаллизуется после расплавления [45]. Существуют две ее функциональные разновидности – зонная очистка и зонное выравнивание. Зонная очистка основана на многократной фракционной рекристаллизации, зонное выравнивание применяется для легирования и равномерного распределения примесей по слитку. Зонная очистка позволила получить так называемый «сверхчистый» германий в качестве полупроводникового материала с содержанием примесей менее 0,0001%, а также и другие полупроводниковые материалы.

Но именно в это время резко возросли требования к чистоте материалов в связи с появлением и развитием атомной энергетики, радиоэлектроники и связанных с ними областей. Химическая технология, также в связи с потребностями возникновения и становления волоконной оптики, отреагировала на данные факты, обособив в русле своего развития направление по получению особо чистых веществ – тонкую химическую

технологии. Ретроспективно, т.е. зная исторический ход дальнейших событий в области, которую позднее назовут химией высокочистых веществ, можно предположить, что именно в период 1960-х гг. стал формироваться ее фундамент.

Науковеды середины прошлого века связывали с появлением новой дисциплины следующие обстоятельства: создание специальной кафедры в вузе, около 12 учреждений, разрабатывающих ее проблемы, и специальный научный орган – журнал. На кафедре предполагалось развивать научную идеологию – теоретический фундамент. В нашем случае речь идет о превращении экспериментального искусства получать особо чистые вещества в научно обоснованные методы. К 1960-м годам был уже накоплен значительный опыт по способам получения особо чистых веществ. Встал вопрос о его систематизации, обобщении, о практическом значении и определении потенциальных возможностей отдельных методов. Отчасти эта проблема была решена в коллективной монографии, опубликованной в 1969 г. [31] и в сборнике докладов на Всесоюзной конференции по методам получения и анализа веществ особой чистоты, прочитанных в 1968 г. в Горьком [46].

О развитии химии высокочистых веществ в России (по мотивам Всесоюзных конференций в Нижнем Новгороде в 1961 – 1995 гг.)

Академики Г.Г.Девярых, М.Ф.Чурбанов и другие представители Нижегородской (Горьковской) школы химии высокочистых веществ неоднократно высказывались о развитии понятий «высокочистое вещество» и «химия высокочистых веществ» [6, 35, 40, 47, 48, 49, 69].

Выше говорилось о приоритете Г.Г.Девярых в формулировке термина и трактовке понятия «высокочистого вещества», в обосновании их выделения из группы характеристик веществ особой чистоты. Еще раз повторим слова Г.Г.Девярых и М.Ф.Чурбанова о том, что «вещества с малым содержанием суммы примесей стали называть высокочистыми» [35,

С. 7]. В этой фразе примечательно выражение – «стали называть», т.е. введенные термин и понятие вошли в химический лексикон и признаны всем химическим социумом. Статья [6] напоминает о том, что о химии высокочистых веществ как о самостоятельном научном направлении начали говорить в конце 1950-х–начале 1960-х гг. Автор имеет в виду работы типа «Методы получения и анализа веществ особой чистоты» [46]. Исследования данного профиля, конечно, можно считать прародителем химии высокочистых веществ, но путь к истинно химическим работам предстоял немалый. При этом, пожалуй, главным была необходимость разработать фундаментальные вопросы чистоты вещества. Автор, видимо, прав, когда он пишет о середине 1960-х гг. как о важном этапе одновременного обособления технологии особо чистых веществ в виде так называемой тонкой химической технологии и постепенном формировании предмета химии высокочистых веществ. Заметим, сказано это в 1988 г., т.е. с достаточным интервалом для современного ускоренного научного прогресса. Кстати, сам 1988 г. служит скорее рубежом формирования предмета химии ВЧВ как научной дисциплины, а не образованного ранее русла исследовательских устремлений.

В работе [6] автор, говоря о проблеме индивидуальности вещества, приводит характерное для Д.И.Менделеева высказывание о самостоятельности химических элементов, которая, как он (Д.И.Менделеев) полагает, очень важна для философской мысли. Уместная цитата. Ибо Д.И.Менделеев даже сожалел, что великий философ И.Кант не был знаком с периодической системой химических элементов, поскольку в противном случае он (по мнению Д.И.Менделеева) к двум наиболее поразившими его явлениям (звездное небо над нами и нравственный принцип внутри нас) несомненно присоединил бы третье.

Автор правомерно констатирует наличие прямой и обратной связи классического закона Пруста (1800–1808) с химией высокочистых веществ. Как раз последняя показала, что закон Пруста о постоянстве

свойств индивидуального вещества строго соблюдается именно для высокочистых веществ. И обратно, выполнение этого закона в химии служит критерием выделения особого состояния вещества – высокочистого.

Всесоюзные конференции по химии высокочистых веществ как зеркало ее развития в нашей стране

Существенную роль в понимании разных аспектов эволюции химии высокочистых веществ играет лаконичная по форме (4 страницы) и на редкость емкая и конкретная по содержанию (анализ 10 конференций по химии высокочистых веществ) статья основоположника данной области химической науки академика Г.Г. Девярых [49].

Работа [49] написана в 1995 г. – не самый лучший период в экономической жизни страны. Проецируя его на жизнь научную, на сферу собственной деятельности, автор сетует на уменьшение доли докладов по анализу высокочистых веществ на X научной конференции и на «уменьшение возможностей заниматься в настоящее время исследованиями по продвижению в область более чистых веществ». В то же время он подчеркивает, что «развитие цивилизации и внутренняя логика развития науки требует расширения и углубления исследований в области химии высокочистых веществ». Ученого-патриота остро тревожит вопрос: «Какое участие могут принять в этой работе химики России» [49, С. 8]. Им и заканчивается статья. Ныне, спустя 7 лет после ухода из жизни академика Г.Г.Девярых, деятельность ИХВВ им.Г.Г. Девярых РАН под руководством его ученика академика М.Ф.Чурбанова позволяет позитивно ответить на этот вопрос. Иллюстрацией сказанного служит недавно опубликованная работа академика М.Ф.Чурбанова «Актуальные задачи химии высокочистых веществ» [15].

Но вернемся к событиям, описанным в статье [49]. В сентябре 1961 г. состоялась Первая конференция в Нижнем Новгороде (тогда в г. Горьком)

по химии высокочистых веществ и материалов. Фактически это была первая Всесоюзная конференция, из числа тех, которые вплоть до 1995 г. неизменно проводились в Нижнем Новгороде. Член-корреспондент, а затем академик Г.Г.Девятых стремился к объединению всех коллективов и исследователей страны, работающих над проблемой высокочистых веществ и материалов. Время, социальный заказ, логика развития области, успехи фундаментальных наук как сопряженных, так и непосредственно не связанных с данной сферой исследований, определяли тематику докладов конференций.

На первой научной конференции в Горьком было сделано 47 докладов, из которых получению особо чистых веществ посвящено – 10 %, а анализу – 78%. Главный метод получения – процессы перекристаллизации (вспомним зарождение экспериментальной химии – аптекарское искусство, о котором сказано выше). Основная тематика докладов – глубокая очистка солей, металлов, элементарных полупроводников и методы их анализа. Несколько докладов отнесены к калориметрическому и объемно–весовому методам. Как и другие специалисты, автор рассматривает в качестве «катализатора» прогресса химии высокочистых веществ развитие атомной энергетики и сопутствующей ей радиохимии. Интересно, что в способах определения примесей доминировал спектральный анализ. Увы, ни одно из фигурирующих в докладах веществ нельзя было отнести к классу «С». Г.Г. Девятых подчеркивает, что и в момент завершения десятикратного цикла конференций, т. е в 1995 г., также невозможно назвать такое вещество. Конечно, речь идет о разработанной в 1959 г. профессором Б.Ф.Ормонтом первой классификации высокочистых веществ по степени чистоты. Согласно ей вещества подразделялись на классы А, В и С. Класс А составили вещества с суммарным содержанием примесей 10^{-1} – 10^{-2} % ; класс В – 10^{-3} – 10^{-6} % ; класс С – 10^{-7} – 10^{-10} %. Даже в 1995 г. класс С представлял «пустое

множество». Но академика Г.Г.Девярых это не смущало, так как, по его мнению, «классификация являлась выражением большой веры в возможности методов глубокой очистки и анализов» [49, С. 5].

В 1963 г. произошли два важных события в жизни АН СССР и истории химии высокочистых веществ. По постановлению Общего собрания Академии наук было организовано Отделение физикохимии и технологии неорганических материалов АН СССР (позднее РАН). В декабре того же года в Горьком состоялась Вторая конференция по химии высокочистых веществ. Число зачитанных на ней докладов (97) вдвое превосходило число сообщений на Первой конференции. Возросла и доля докладов по получению высокочистых веществ (17,5 %). Аналитическая тематика составила 73 %. Как показали доклады, интенсивно развивались многоступенчатые методы глубокой очистки. А именно: ректификация и зонная перекристаллизация, а также химические транспортные реакции. (Историю и развитие теории транспортных реакций с 1925 г. до 1960-х гг. см. в монографиях [50, 51]). Кстати, в докладе Г.Г.Девярых речь шла о методе транспортных реакций и о проблемах глубокой очистки вещества другими способами – химическими, дистилляцией и ректификацией. Сообщения аналитического профиля свидетельствовали о начальном применении радиоактивационного метода и газовой хроматографии. Расширился круг «именитых» участников конференции, естественно, повысивший ее рейтинг. Наряду с академиком–секретарем Отделения физикохимии неорганических материалов АН СССР Н.М.Жаворонковым в работе конференции принял участие член-корреспондент АН СССР И.П. Алимарин, прочитавший доклад на тему «Современные успехи и проблемы определения микропримесей в полупроводниковых материалах». Содержание его доклада апеллировало к необходимости повышения чистоты вещества, ибо именно в 1960-е гг. происходил переход от материалов атомной энергетики к полупроводникам, что выдвигало новые задачи перед химией высокочистых веществ.

Расширение проблематики нашло отражение в тематике исследований – с 1964 г. она развивается и в открытой в Горьком Лаборатории стабилизации полимеров АН СССР, которая в 1968 г. была реорганизована в Институт химии АН СССР.

29 мая–1 июня 1968 г. состоялась III-я конференция по химии высокочистых веществ. Из 165 докладов 47,9 % относились к анализу и 16% к получению высокочистых материалов, 17,5 % – к технике эксперимента и 9,6 % – к теории процессов разделения, теории разбавленных растворов. В числе главных тенденций исследований оказались, как показала конференция, многоступенчатые противоточные процессы очистки, особенно ректификация; радиоактивационные и электрохимические методы анализа. Как и ранее, приняли участие в работе конференции академик Н.М.Жаворонков и теперь уже академик И.П.Алимарин, ставший председателем Научного совета АН СССР по веществам особой чистоты.

Четыре года спустя в Горьком прошла IV Всесоюзная конференция по химии высокочистых веществ. Было заслушано 182 доклада. Доля исследований, посвященных проблемам получения высокочистых веществ, составила 19,7 %; анализу – 42 %; материалам – 10,4 %; технике эксперимента и оборудованию – 17,6 %; теории – 9 %. Дальнейшее повышение степени очистки материалов помимо внутренней логики развития химии диктовалось и внешними факторами – требованиями бурно развивающейся микроэлектроники с ее многослойными структурами, выращиваемыми из газовой фазы. Отсюда значительный удельный вес докладов по получению и анализу летучих веществ и процессам осаждения из газовой фазы. А в связи с повышением требований к чистоте веществ появились доклады по загрязняющему действию материала аппаратуры и борьбе с загрязнениями в процессах получения, хранения и анализа. Отмечены Г.Г.Девятых и доклады по методикам спектрального анализа с использованием полого катода.

Интересно упоминание им кинетических методов, «которые впоследствии практического применения не нашли» [49, С. 6]. Невольно вспоминаются слова В.И.Вернадского из брошюры «О значении трудов М.В.Ломоносова в минералогии и геологии» [52], где автор говорит о необходимости излагать не только прагматическую историю научных достижений, но и реальную историю событий в науке, которые и способствовали ее прогрессу, и остались втуне.

252 доклада было заслушано на V-ой Всесоюзной конференции в Горьком в мае–июне 1976 г. Как и ранее, большая их часть посвящена анализу – 37,8 %. Доля докладов, в которых сообщается о получении веществ – 32,4 %; оборудованию, технике эксперимента выделено – 13,9%; доклады о высокочистых материалах составляют – 6,6 %; на вопросы теории отведено – 5,4 %; свойствам высокочистых веществ уделено – 3,6%. Как отмечалось, предыдущая конференция продемонстрировала интенсивное развитие исследований в области микроэлектроники. На V-ой конференции это направление также было отмечено серией работ, главным образом в области получения и анализа летучих веществ. Более того, они заняли доминирующие позиции. Увеличение доли докладов по получению высокочистых веществ было связано с расширением их ассортимента и ростом практического использования. Значительную часть составляли доклады по масс-спектрометрическому и газохроматографическому методам, анализу поверхностных загрязнений.

Со времени предыдущей конференции в Горьком произошли знаменательные события. В 1974 г. решением Президиума АН СССР при Отделении физикохимии и технологии неорганических материалов АН СССР создана постоянно действующая Выставка – коллекция веществ особой чистоты на базе Института химии АН СССР в Горьком. В настоящее время она работает при Отделении химии и наук о материалах РАН и является научным подразделением Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН.

Выставка - коллекция – предмет заслуженной гордости РАН, являющаяся уникальным научным проектом по охвату материала и полноте представленных данных по проблемам химии высокочистых веществ. По определению Комитета Выставки – коллекции «ее главная задача – получение объективной картины состояния проблемы получения и анализа высокочистых веществ у нас в стране и за рубежом, информационное обеспечение координационной деятельности Научного совета РАН по химии высокочистых веществ». Возможности Выставки – коллекции позволят решить фундаментальную проблему химии высокочистых веществ – исследование их примесного состава и достигнутого уровня чистоты. Потенциал Выставки – коллекции используется для изучения и описания **высокочистого состояния вещества**, выявления закономерностей, связывающих состав и свойства веществ и позволяющих прогнозировать истинные свойства элементов, прототипами которых являются высокочистые простые вещества [53]. Первое сообщение о работе Выставки – коллекции высокочистых веществ и представление первой таблицы степени чистоты простых веществ, полученных в СССР, также состоялись на V-ой конференции. Степень чистоты металлов характеризовалась еще так называемым остаточным электросопротивлением.

Важным событием в истории химии высокочистых веществ стала опубликованная в 1975 г. в промежутке между IV и V конференциями статья академика Г.Г.Девярых «Вещества особой чистоты. Проблемы и перспективы» [41]. В конце ее автор пишет: « По–видимому, настало время и для изменения номенклатуры веществ особой чистоты... пора изменить номенклатуру таким образом, чтобы учитывались как содержание в веществе лимитируемых примесей, так и суммарная степень его чистоты» [41, С. 42]. Посмотрим, как автор пришел к такому выводу. Констатировав установление в химии в начале XIX в. понятия об индивидуальном веществе как химическом соединении постоянного

состава, автор подчеркивает определяющую роль степени его чистоты на свойства вещества. Уже к 1940–м гг. были разработаны принципиальные основы всех известных в настоящее время (т.е. к 1975 г.) методов очистки веществ, а также весовой и объемный способы анализа с чувствительностью до 10^{-2} % (весовых) и спектральный анализ с чувствительностью до 10^{-3} % (весовых). Что же это дало в аспекте получения веществ с фиксированным *суммарным содержанием примесей*? «Это позволило получить ряд веществ с суммарным содержанием примесей на уровне 10^{-1} – 10^{-2} % и отдельных примесей на уровне 10^{-3} – 10^{-4} % », - пишет Г.Г.Девярых. В 1940-е–1950-е гг. многократно упомянутое бурное развитие атомной энергетики и полупроводниковой техники обнаружило факт большей чувствительности ядерных и электрофизических свойств вещества к его чистоте, чем физико-химические. Главное же - они необычайно сильно зависят от природы примеси. При этом зависимость от одних примесей, названных лимитируемыми, может оказаться неизмеримо большей, чем от других. Именно данное обстоятельство, подчеркивает Г.Г.Девярых, на длительный период определило пути развития химии веществ особой чистоты. Возникла необходимость и появилась возможность получать и анализировать не просто чистые вещества, но вещества, чистые в отношении конкретных примесей. Понятно, что требования к степени чистоты по лимитируемым примесям заметно (на несколько порядков) возросли. Рефлексия очевидна – усовершенствование методов очистки и повышение чувствительности методов анализа. Итог – одноступенчатые способы очистки были в основном заменены многоступенчатыми, чувствительность определения отдельных примесей поднялась до 10^{-5} – 10^{-6} %, а в некоторых случаях до 10^{-7} – 10^{-8} % . Было налажено производство многих веществ с общим содержанием примесей 10^{-2} – 10^{-3} % и лимитируемых примесей 10^{-6} – 10^{-7} %. Уменьшение содержания примесей до этого уровня нередко сопровождалось резким изменением ядерных и

электрофизических свойств. Такие вещества и получили название «особо чистых».

Вещества в особо чистом состоянии, отмечает Г.Г.Девярых, используются для создания принципиально новых приборов или технологических процессов, т.е. только обладая достаточной степенью чистоты по лимитируемым примесям, такие вещества годны для этих целей. Но есть и прагматическая сторона уникальности особо чистых веществ. Меньшую доступность и более высокую стоимость веществ нужно рассматривать как проблему материаловедения «от прогресса которого зависит само существование и развитие отрасли – потребителя» [41,С.38]. Говоря о запросах, например, радиоэлектронной промышленности, автор подчеркивает, что научно обоснованные требования к чистоте используемых материалов неизбежно должны восприниматься как совокупность двух функций – относительно известной функции концентрации лимитируемых примесей и неизвестной функции концентрации не лимитируемых примесей. Он указывает допустимый уровень концентрации лимитируемых примесей (на 1975 г.) 10^{-6} – 10^{-8} % .

Говорит Г.Г. Девярых и о другой ипостаси веществ особой чистоты – о том, что они «имеют непреходящее самостоятельное значение в сугубо научном плане» [Там же]. Речь об открытии новых свойств и новых явлений, связанных с повышением степени чистоты и отражающих новый уровень знаний о веществе как форме существования материи. В этой связи он апеллирует к понятию «абсолютно чистого вещества» как субстанции, состоящей из атомов одного сорта. В самом деле: содержание примесных атомов всего на 5-6 порядков меньше числа частиц основного вещества. И хотя автор не продолжает цепь своих рассуждений, можно же вспомнить и об изотопах – (об атомах с разными массами ядер - «классическая изотопия» и атомах с разными магнитными моментами ядер – «новая изотопия»). А вот и иные выводы: «развитие многих разделов современной физики непосредственным образом определяется успехами в

получении веществ особой чистоты»; «вещество особой чистоты можно рассматривать как вещество в экстремальных условиях, ибо состав – такой же фундаментальный параметр состояния вещества, как температура и давление» [Там же]. Разумеется, автор идет дальше, говоря про «оптимизм в отношении обнаружения новых свойств при повышении степени чистоты вещества» [Там же]. Примечательно, что автор дает оценку всего фронта исследований в области особо чистых веществ, соотнося их с потребностями страны. Последние, пишет автор, удовлетворяются как промышленными предприятиями, так и лабораториями научно – исследовательских институтов. При этом, отмечает Г.Г.Девятых, большинство производимых промышленностью особо чистых веществ соответствует своему названию. Содержание в них лимитируемых примесей 10^{-5} – 10^{-7} % , в то время как суммарная чистота редко бывает ниже 10^{-3} %. Но из всех промышленно выпускаемых веществ полупроводниковые кремний и германий имеют сумму примесей, близкую к 10^{-4} %. Десятки граммов в год веществ особой чистоты, т.е. наибольшее их количество, выпускают исследовательские институты АН СССР, Министерства высшего и среднего специального образования СССР и отраслевых министерств на основе разрабатываемых в данных учреждениях методов глубокой очистки того или иного конкретного вещества. Роль исследовательских институтов – приоритетная, поскольку именно там получают вещества рекордной очистки и по отдельным примесям (10^{-6} – 10^{-8} %), и по их сумме (10^{-4} %). Но, подчеркивает автор, они производятся только для научных целей и эпизодически.

Автор отмечает, что «существует определенный разрыв между производством веществ особой чистоты, и спросом на них, а также предъявляемым к ним требованиям» [41, С. 39]. Причину он видит в отсутствии долгосрочной скоординированной программы научных исследований по получению особо чистых веществ и их выпуска. Констатирует Г.Г.Девятых и «известное несоответствие между

теоретическим и практическим развитием методов глубокой очистки и требованиями к чистоте вещества, которых можно ожидать в недалеком будущем» [Там же]. В данный момент времени, т.е. в 1975 г., автор говорит о ближайших десятилетиях, когда, как он полагает, потребуются вещества с содержанием лимитируемых примесей 10^{-10} – 10^{-12} %, а суммарных - 10^{-7} – 10^{-9} %. Увы, замечает Г.Г.Девярых, потребители, с решимостью финансирующие работы по очистке конкретных веществ, не проявляют большой готовности содействовать развитию поисковых и теоретических исследований, что немедленно отразилось на публикациях основополагающего характера. И вот результат: в период 1963–1972 гг. количество и ассортимент веществ особой чистоты увеличились, а чистота по сумме примесей не изменилась даже на порядок.

Касаясь методов получения веществ особой чистоты, автор подразделяет их на три группы: глубокая очистка; выделение особо чистого вещества из другого, более сложного вещества особой чистоты; синтез сложного вещества особой чистоты из простых особо чистых веществ. Первая – атрибут всех методов получения веществ особой чистоты, реализуется с помощью химических и физико-химических методов, тогда как физические методы, используемые, например, в сепарации изотопов, здесь (пока) не востребованы. Химические способы очистки основаны на различии в константах равновесия или константах скорости реакции основного вещества и примеси. Хотя в случае резкого различия свойств очищаемого вещества и примеси степень очистки химическими методами может быть чрезвычайно высокой, они применяются только на отдельных стадиях глубокой очистки. При близости свойств названных реагентов использование химических способов нецелесообразно из-за отсутствия рациональных схем в реализации данных методов в многоступенчатом варианте. Самостоятельным способом очистки служат химические транспортные реакции, происходящие в замкнутом объеме с малым количеством

реагента. Преимущественно распространенные физико-химические методы – дистилляция и кристаллизация (еще раз вспомним доклад историка физической химии Р.Долби в 1971 г. на XII Международном конгрессе по истории науки в Париже). Наиболее действенный дистилляционный метод глубокой очистки – ректификация, отмечает автор.

Термораспад и восстановление водородом из особо чистых сложных веществ осуществляется для получения тугоплавких и имеющих высокую температуру кипения элементов. Как пишет Г.Г.Девярых, из летучих гидридов можно получать в особо чистом состоянии 11 элементов, из галидов – 27, из летучих металлоорганических соединений – около 50.

В разобранной части статьи Г.Г.Девярых дан анализ событий в истории химии высокочистых веществ, свершившихся к 1975 г. Свои размышления о дальнейшей судьбе теоретических и экспериментальных исследований он помещает во второй части, которая композиционно выделена фразой: «Каковы же основные пути дальнейшего совершенствования методов получения веществ особой чистоты?» [41, С. 40]. Здесь много конкретики и суждений обобщающего и прогностического характера. Например, автор полагает, что применение ЭВМ и успехи термодинамики разбавленных растворов решат проблему перехода от экспериментального определения коэффициента распределения примеси между жидкостью и паром к его вычислению. Он также считает, что именно на научной основе будут выбираться конструкционные материалы для изготовления аппаратуры и сам режим очистки для предотвращения загрязняющего действия этих материалов, что нередко имеет место. Вновь повторены слова о преимущественном развитии противоточных многоступенчатых методов (колонная кристаллизация из расплава и из раствора) и о целесообразности бесконтейнерного варианта зонной плавки с использованием сверхглубокого вакуума (10^{-11} – 10^{-12} торр.). Автор говорит о правомерности ожидания, что кроме кремния, германия и бора методом выделения особо

чистых металлов из их летучих соединений будут получены многие вещества. Указывает автор и на важность хранения веществ особой чистоты.

Г.Г.Девярых отмечает возрастание трудности получения веществ особой чистоты с глубиной очистки и делает вывод о необходимости комплексного подхода. Иначе говоря, лаборатория, исследующая данную проблему, должна разрабатывать теоретические вопросы глубокой очистки, иметь мощную аналитическую группу, поскольку без анализа самого высокого уровня нельзя совершенствовать способ глубокой очистки вещества. Кроме того в составе лаборатории должна находиться специальная группа для измерения ряда физических параметров полученных веществ, так как результаты химического анализа иногда не позволяют сделать заключение о пригодности вещества особой чистоты для некоторых физических исследований. Отсюда – вывод о необходимости проведения будущих исследований в крупных специализированных учреждениях. Но для этого нужно определить круг таких учреждений, которые предстоит специализировать в области получения веществ особой чистоты и укрепить их материально-техническую базу.

Главная проблема промышленного выпуска веществ особой чистоты – низкий уровень специализации соответствующих предприятий. Следствие – медленное внедрение в производство научно-исследовательских разработок по получению веществ особой чистоты. К 1975 г. созданы методики глубокой очистки около 500 веществ. И если бы они были реализованы на промышленных и полупромышленных установках, то «практически полностью обеспечила бы сегодняшние запросы производств, потребляющих вещества особой чистоты» [Там же, С. 42].

Автор приводит убедительные аргументы в пользу создания опытно-экспериментальных заводов. Но, продолжает Г.Г.Девярых, оно должно обязательно сопровождаться проведением мероприятий общего характера.

И, прежде всего, организацией при Отделении физико-химии и технологии неорганических материалов Академии наук постоянно действующей выставки – коллекции рекордно чистых элементов и их летучих соединений, полученных в нашей стране. Понятно, что она нужна прежде всего для контроля за состоянием дел в данной области в стране. И на этом «государственный ум» ученого не останавливается – он ратует за организацию на ВДНХ СССР постоянно действующего раздела «Вещества особой чистоты в науке и технике». А закачивается статья академически – предложением изменить существующую номенклатуру таким образом, чтобы «учитывалось как содержание в веществе лимитируемых примесей, так и суммарная степень его чистоты» [Там же, С. 42].

Вернемся к хронологии Всесоюзных конференций. VI-ая состоялась в мае–июне 1981 г. По сравнению с V-ой число докладов уменьшилось на пятьдесят. Причина ясна: летом в Баку проходил очередной Менделеевский съезд, на котором впервые была поставлена проблема высокочистых веществ. Часть докладов по химии высокочистых веществ обсуждалась там в работе специальной секции. Распределение материала докладов на VI Всесоюзной конференции было таково: по получению – 21,3 %; по анализу – 28,7 %; по материалам – 10,9 %; по теории – 14,3 %; по оборудованию и технике – 22,7 %. Почти вся таблица Менделеева была представлена в форме образцов на Выставке – коллекции. В докладе о ее работе продемонстрированы функции распределения примесей по концентрации в простых веществах, из чего следовала нецелесообразность деления веществ по степени чистоты на классы А, В и С. Снова было показано, что остаточное электросопротивление не позволяет однозначно судить о степени чистоты металла.

Кстати, вопрос о рациональной классификации освещался Г.Г.Девятым и В.М.Степановым тремя годами ранее [53]. Новой воспринимается мысль авторов положить в основу классификации «только последовательно выраженную потребность в той или иной чистоте вещества, а не

возможности их получения и анализа» [53, С. 3]. Авторы называют «примесно чувствительными» свойства, отражающие изменение концентрации. Важно, что такими свойствами могут быть не только непосредственно измеряемые, но и **вычисляемые** из измерений. Авторы дают также математические определения понятий «эталонного вещества», «чистого вещества», «особо чистого вещества», «абсолютно чистого вещества» и «сверхчистого вещества». Закljučают статью слова о том, что и с теоретической точки зрения, и с экспериментальной «в основу классификации веществ по степени чистоты удобно положить зависимость различных свойств вещества от состава».

За год до начала VI-ой конференции появилась важная теоретическая статья Г.Г.Девярых, В.М.Степанова, М.Ф.Чурбанова и др. [54], в которой предполагалось и рассматривалось существование статистических закономерностей в распределении примесей в высокочистых веществах. Предположение было основано на том, что концентрация каждой примеси в чистом веществе зависит от одновременного или последовательного воздействия комплекса фактов. А именно: от исходного содержания примесей, их химической и агрегатной формы, числа, последовательности и эффективности процессов глубокой очистки и вспомогательных операций, конструкционных материалов аппаратуры, адсорбционных-десорбционных процессов и т. д. По статистическим данным о распределении примесей можно, как пишут авторы, судить о некоторых особенностях процесса получения чистых веществ. Так, «сдвиг среднего значения ($\ln x$) является обобщенной характеристикой процесса очистки, причем величина дисперсии отражает его селективность» [54, С. 674].

В мае–июне 1985 г. прошла VII Всесоюзная конференция по химии высокочистых веществ. Представленные 297 докладов распределились по тематике следующим образом: по получению – 36,3 %; по анализу – 28 %; по материалам – 15 %; по теории – 11 %, по оборудованию и технике эксперимента – 5,7 %. Отмечено значительное повышение доли летучих

соединений вследствие интенсивного развития в 1980-е гг. микроэлектроники и волоконной оптики. Г.Г.Девярых отмечает повышение чувствительности методов анализа и появление докладов по получению и анализу высокочистых тугоплавких металлов. И еще – на основе результатов Выставки – коллекции впервые представлены функции распределения примесей по концентрации в летучих веществах. Отмечено, что как и в простых веществах, распределение подчиняется логарифмическому нормальному закону (отдельно для летучих и нелетучих примесей). По мнению Г.Г.Девярых, это подтверждение вывода – полнее проанализирован образец – надежнее его характеристики.

В 1988 г. состоялась VIII Всесоюзная конференция Нижнем Новгороде. 629 докладов, зачитанных на конференции, составили следующий тематический перечень: получение – 25,2 %; анализ – 38,8 %; материалы – 17,9 %; теория – 8,1 %; аппаратура и техника эксперимента 9,5 %. В докладе о работе Выставки – коллекции сообщалось о создании банка данных по высокочистым веществам, в который вошли результаты анализа выставочных образцов и данные из каталогов иностранных фирм. Было проведено сопоставление уровня чистоты выставочных и отечественных промышленных образцов с данными иностранных фирм. Отмечено, что выставочные образцы проанализированы полнее и степень чистоты их в целом выше, чем у аналогов, произведенных западными фирмами. Следует дежурная концовка: «Как обычно, уровень науки в стране был высокий, промышленное производство отставало» [49, С. 7].

Важно отметить, что в годы, предшествующие Восьмой конференции, и в 1988 г. были опубликованы статьи о становлении новой дисциплины – химии высокочистых веществ [15–17]. Выше говорилось об авторстве этого термина и о содержании данных статей. В 1989 г. на семинаре по проблеме «Химия ВЧВ» Г.Г.Девярых отметил: «Развивается новая область науки – химия высокочистых стекол» [50]. Значительный вклад в прогресс этого раздела науки внес ученик Г.Г.Девярых академик М.Ф.Чурбанов,

создатель собственного научного направления – исследования высокочистых неоксидных стекол и волоконных световодов на их основе для среднего ИК – диапазона. Ему удалось не только разработать, но и реализовать технологию многомодовых и одномодовых волоконных световодов из высокочистых халькогенидных стекол с минимальными оптическими потерями 20–100 дБ/км в среднем инфракрасном диапазоне. Им (с сотрудниками) получены халькогены; их гидриды; мышьяк; фториды циркония, гафния, алюминия; фторидные, халькогенидные и теллуритные стекла с рекордно низким содержанием примесей. И при этом выявлены закономерности процессов их получения в высокочистом состоянии.

Мы неоднократно называли эту фамилию по ходу изложения очерка. Как и исследовательская, и руководящая деятельность его учителя, обе ипостаси научной жизни академика М.Ф.Чурбанова, разумеется, предполагают содержательный анализ и адекватное освещение. Поэтому здесь, как и в предыдущем случае, мы отметим лишь некоторые «научно-карьерные факты». По окончании химфака ГГУ (1963), после защиты кандидатской (1969) и докторской (1981) диссертаций он становится профессором (1993), членом-корреспондентом (1994) и академиком (2008) РАН, являясь с 1998 г. по с. г. директором ИХВВ им. Г.Г.Девярых РАН. В 1998 и 1999 гг. М.Ф.Чурбанов за научные заслуги был награжден соответственно Государственной Премией Российской Федерации в области науки и техники и медалью Ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени. М.Ф.Чурбанов – председатель Научного Совета РАН по химии высокочистых веществ, член редакционного совета международного журнала «*Optoelectronics and advanced materials*». Стало модным говорить о соборности, коллегиальности в научной деятельности, но для академика М.Ф.Чурбанова естественно стремление к совместной работе как с коллегами и по проблемам Выставки - коллекции веществ особой чистоты, в создании которой участвовали более 100 организаций,

так и со специалистами из США, Германии, Франции, Китая, Румынии и Болгарии по вопросам химии и технологии высокочистых веществ. И это не мешает ему проводить значительную педагогическую работу, ибо таков стиль ученого.

«IX научная конференция состоялась в 1992 г. после распада СССР», - пишет академик Г.Г.Девятых. Он говорит о падении числа докладов, но и о том, что «соотношение между направлениями практически не изменилось».

«X – настоящая конференция», - говорит тот же академик, противопоставляя лаконизму характеристики (2 строки) предшествующей конференции необычайно развернутую оценку десятого форума. Но, если на IX конференции было сделано 408 докладов, то на X конференции их зачитано всего 269. При этом особенно заметно сокращение числа докладов по анализу высокочистых веществ. Получение высокочистых веществ составило 24,5 %; а вот доля докладов, посвященных высокочистым материалам, увеличилась до 20 %. Вывод очевиден – желание получить максимальный экономический эффект от научно-исследовательской работы. Разумеется, это связано с сокращением исследований на далекую перспективу. Появился новый раздел, пишет Г.Г.Девятых, имея в виду **экологию**.

Незадолго до X конференции была опубликована монография Г.Г.Девятых и Г.С.Бурханова о высокочистых металлах [44]. Речь в ней шла о методах получения, выращивания монокристаллов, свойствах высокочистых тугоплавких и редких металлов в зависимости от содержания примесей и степени совершенства кристаллической структуры, а также о монокристаллах тугоплавких химических соединений – карбидов, боридов, интерметаллидов. И, конечно же, о применении высокочистых металлов в науке и технике.

Необходимо сказать несколько слов о соавторе академика Г.Г.Девятых члене – корреспонденте РАН (2000) Г.С.Бурханове в связи с его

исследованиями в данной области и ролью в Научном совете АН СССР/РАН по химии высокочистых веществ. Г.С.Бурханов – видный ученый в области физикохимии и технологии получения высокочистых металлических материалов, профессор, заведующий лабораторией физикохимии тугоплавких и редких металлов и сплавов в своей alma mater – Институте металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова, дважды лауреат Государственной премии СССР, лауреат Государственной премии РФ.

Некоторые результаты, полученные Г.С.Бурхановым с сотрудниками. Получение высокочистого монокристалла изотопа ^{186}W для изучения фундаментального слабого электрон-нейтронного взаимодействия, эффект которого в 100 раз превосходит порошковый. Синтезы сложных боридов редкоземельных и платиновых металлов, показавшие принципиальную возможность сосуществования в одном веществе сверхпроводимости и магнетизма, а также случая положительного влияния магнитной подсистемы на повышение термодинамической устойчивости сверхпроводящего состояния. Синтез двойного карбида тантала и гафния с рекордной точкой плавления – около 4500°C и др.

В совместно написанной Г.Г.Девярых и Г.С.Бурхановым книге [44] говорилось об использовании результатов исследования высокочистых металлов и сплавов в науке и промышленности. Большая часть деятельности Г.С.Бурханова в дальнейшем была посвящена этой теме. «Синтез и исследование высокочистых веществ, разработка материалов, в том числе металлических, на их основе – одно из стратегических направлений современного материаловедения, связанных с развитием приоритетных отраслей техники и фундаментальных исследований в области физики», – считают лауреат Нобелевской премии по физике академик А.М.Прохоров и член–корреспондент РАН Г.С.Бурханов [57, С. 692]. Принципиально новые сведения о высокочистых тугоплавких металлах и сплавах были представлены ими 25 декабря 2001 г. на

заседании Президиума РАН и позднее опубликованы в «Вестнике РАН» [57]. Важно заметить, что при очевидной самостоятельности и оригинальности данных работ, их значимости для мировой науки о высокочистых веществах они являются дальнейшим развитием исследований отечественной школы, основанной академиком Г.Г. Девятым.

В начале статьи [57] Г.С.Бурханов и А.М.Прохоров формулируют положения, отражающие взгляды нижегородской школы академика Г.Г.Девятого на постоянно ужесточающиеся требования к чистоте веществ. Так, они говорят о снижении допустимого суммарного содержания примесей, увеличении числа контролируемых и лимитируемых примесей, о том, что понятие чистоты стало включать изотопный состав и кристаллические дефекты. Авторы ссылаются на данные Института химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девятого РАН, называя рекордсмена по примесной чистоте среди всех химических элементов – германий (суммарное содержание примесей $< 3 \times 10^{-7}$ ат.%), и отмечают, что в металлах примесей больше. А именно: в наиболее чистых образцах простых металлов их суммарное содержание – 10^{-5} ат.%. В переходных металлах 5-го и 6-го периодов оно держится на уровне – 10^{-2} ат.%.

Как пишут авторы, дальнейшее повышение примесной чистоты металлов зависит от полноты разделения циркония и гафния, ниобия и тантала, молибдена и вольфрама, редкоземельных элементов, а также от более глубокой очистки от газообразующих примесей. Проецируя процесс снижения примесей в металле на способность управления их свойствами, авторы указывают на возможность повышения объективности оценки свойств, более точного определения области эффективного применения, использования их пластичности и коррозионной стойкости, а также выяснения пределов содержания легирующих элементов. В итоге увеличивается число металлов, могущих стать основой новых сплавов

конструкционного и функционального назначения. Простой пример – редкоземельные металлы, как правило, хрупкие и окисляющиеся на воздухе приобретают пластичность и коррозионную стойкость в результате глубокой очистки. А листы высокочистого диспрозия, в течение долгих лет пребывавшие в воздушной атмосфере, не только остались пластичными, но и заметно не корродировали.

Возможности управления свойствами высокочистых редкоземельных металлов можно повысить благодаря их легированию и повышенной способности к управлению при пластической деформации. При этом, продолжают авторы, возможно разрабатывать сплавы с заданными свойствами на основе редкоземельных металлов, в частности, цериевой подгруппы. Сделать так позволяет достаточно высокий уровень технологической пластичности. Авторы подчеркивают, что содержание редкоземельных металлов в земной коре (около 0,01 масс.%) достаточно для использования их в металлургии как основу новых сплавов.

Перспективны, по их мнению, сплавы на основе высокочистого ванадия, которые отличаются высокой технологической пластичностью и характеризуются физическими свойствами, важными для ядерной энергетики. Они превосходят по удельной прочности многие сплавы железа, кобальта, никеля, титана и ниобия, если их температура не превышает 1000°C .

Сплавы вольфрама и молибдена с рением являются рекордсменами по прочности среди всех металлических материалов, пишут авторы. При этом они указывают, что рений оказался единственным из легирующих материалов, способным одновременно значительно повышать прочность и пластичность вольфрама и молибдена. Такой эффект связан с его способностью нейтрализовать вредное влияние углерода и кислорода. Механизм действия следующий: при наличии в матрице вольфрама или молибдена избыточной карбидной фазы рений переводит ее в твердый раствор. Он же образует двойные оксиды W(Re)_3 и Mo(Re)_3

сферической формы, отличной от оксидов WO_3 и MoO_3 , располагающихся в виде пленок по границам зерен этих металлов. С помощью термомеханической обработки удастся изготавливать из этих высокочистых сплавов изделия микронных сечений с пределом прочности до 700 кг/мм^2 .

Авторы сообщают о совместной с Институтом нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН разработке палладиевых сплавов, на основе которых были сделаны фильтрующие элементы мембранного типа, избирательно пропускающие исключительно атомы водорода. С их помощью из сбросовых газов химического и металлургического производств получают водород чистоты 99,999 ат.%. Параллельно фильтрующие элементы выполняют и функцию катализатора процесса гидрирования. Такие катализаторы используются также для производства экологически чистых продуктов питания парфюмерии и лекарственных препаратов.

О кристаллах с монокристаллической структурой. Получены нитевидные металлические монокристаллы («усы») из паровой фазы, содержащие единичные дислокации и имеющие предел прочности на два–три порядка больше, чем у массивных образцов. А, следовательно, речь идет о заметном приближении к теоретическому пределу прочности. В частных случаях специальными технологическими приемами удастся снизить среднюю плотность дислокаций в массивных металлических монокристаллах до 10^3 на 1 см^2 . Нетрудно понять, что это (уровень примесей и дислокаций) обеспечивает массивным металлическим монокристаллам ощутимое превосходство над соответствующими поликристаллами технической чистоты. А именно: первые характеризуются более высокой стабильностью структуры и свойств при таких внешних воздействиях как термоциклирование и облучение, лучшей совместимостью с ядерным горючим, парами и расплавами щелочных металлов, большой эрозионной и коррозионной стойкостью, повышенным

сопротивлением высокотемпературной ползучести. Изделиям из высокочистых металлических монокристаллов свойственна высокая технологическая пластичность и низкое газоотделение. Наконец, применение высокочистых монокристаллов создает дополнительные возможности в управлении свойствами, исходя из их зависимости от кристаллографической ориентации и элементов тонкой структуры.

Пластичность материалов, приготовленных на основе высокочистых монокристаллов вольфрама, молибдена, тантала, сплавов вольфрама и молибдена с рением обеспечивает точность геометрии изготавливаемых из них элементов высоковакуумных приборов, а их высокая формоустойчивость обеспечивает долговечность прибора без изменения выходных параметров. Кроме СВЧ–техники высокочистые монокристаллы тугоплавких металлов и сплавов применяются также в аналитических и контрольно-измерительных приборах. Создан датчик с монокристаллическим эмиттером, определяющий концентрацию аминов в воздухе.

Сообщают авторы и о том, что ими синтезирована группа сверхпроводящих боридов и карбоборидов, в частности, сверхпроводящие бориды, содержащие ферромагнитный компонент (YNi_2B). Но высокочистые металлические монокристаллы не только могут быть основой функциональных материалов, используемых в экстремальных условиях, они служат важнейшими объектами фундаментальных исследований в ядерной физике и физике твердого тела. Так, монокристаллы вольфрама с диаметром 50 мм были мишенями при изучении когерентного возбуждения ядер ^{19}F с энергией ПО кэВ периодическим полем кристаллической решетки. Научное и практическое значение приобретают стабильные изотопы ^{186}W и ^{187}Os . В Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований слабое электрон–нейтронное взаимодействие изучалось методом дифракции на монокристалле изотопа ^{186}W , что отмечалось нами ранее.

Исследования взаимосвязи свойств и примесного и изотопного состава вещества, а также содержанием кристаллических дефектов необходимы для получения материалов с заданными свойствами. Как пишут авторы, температуро- и теплопроводность изучались на поли- и монокристаллах карбидов ниобия (NbC) и циркония (ZrC) в температурном интервале 20–2000⁰ С. Максимальные значения температуро- и теплопроводности наблюдались на монокристаллах NbC и ZrC после двухчасового отжига при температуре 2800⁰ С. Эти монокристаллы показательны наименьшим содержанием примесей и точечных дефектов.

Авторы обращают внимание на высокие электро- и теплопроводность диборидов переходных металлов среди всех химических соединений. Особо подчеркивают, что значения данных параметров соизмеримы и даже в несколько раз превосходят соответствующие показатели металлов, входящих в состав диборидов. Уменьшение суммарного содержания примесей на 1 мас.%, отмечают они, делает удельное сопротивление диборида титана вдвое меньшим при 300 К, а при 14 К сокращает его в 10 раз. 4,94, 5,1 и 4,6 К – температуры перехода высокочистых монокристаллов, соответственно, диборидов титана, циркония и ниобия (TiB₂, ZrB₂ и NbB₂) в сверхпроводящее состояние. Но у этих же диборидов технической чистоты сверхпроводимость не наблюдается. И как нередко случается, новые открытия принесли новые вопросы, не решенные в рассматриваемый период. Так, на графике зависимости коэффициента линейного расширения от температуры для монокристалла диборида титана обнаружен пик вблизи точки сверхпроводящего перехода. Авторы предполагают, что в дибориде титана технической чистоты фазовый переход подавлялся примесями.

Важен вывод авторов о сопоставимом влиянии кристаллических дефектов и примесей на электро- и теплофизические свойства металлов и соединений с металлическим типом химической связи. И те, и другие вносят индивидуальный вклад в конкретное свойство.

Особый интерес представляет исследование связи свойств с изотопным составом металлов. Церий и торий имеют изотопы только с четными массовыми числами и нулевое значение ядерного магнитного момента. По одному изотопу с нечетным массовым числом и большими значениями ядерных магнитных моментов обладают скандий, празеодим, тербий, гольмий, тулий. Осмыслению этого факта послужили исследования, проводившиеся в Институте химии высокочистых веществ РАН при изучении температурной зависимости теплоемкости перечисленных высокочистых металлов при температурах 2–20 К. Г.С.Бурханов и А.М.Прохоров отмечают, что высокочистый празеодим с большим ядерным магнитным моментом был использован для синтеза PrNi_5 , послужившим хладагентом для получения сверхнизких температур (до 0,001 К) методом адиабатического размагничивания. Авторы предполагают, что изотопы с большим магнитным моментом ядра под влиянием внешнего магнитного поля способны оказывать воздействие на биохимические процессы в биологических системах.

Авторами рассмотрены конкретные пути повышения эффективности очистки металлов и получения металлических монокристаллов. Максимально перспективными для очистки металлов от примесей, пишут авторы, являются модульные технологии, состоящие из химических, физико–химических и физических методов, каждый из которых наиболее полно удаляет определенную группу примесей. В свою очередь, физико–химические свойства металла и требования к примесному составу определяют выбор метода для комбинированной схемы его очистки.

Рафинирование тугоплавких и редких металлов на конечной фазе модульной технологии часто завершается кристаллизацией из расплава или паровой фазы. Для редкоземельных металлов эффективны дистилляция или сублимация, удаляющие большинство тугоплавких и легкоплавких примесей, совершенствование которых позволило снизить содержание каждой из газообразующих примесей до 10^{-3} ат.%, а некоторых

до 10^{-6} ат.%. Авторы справедливо отмечают этот успех, поскольку высокая химическая активность редкоземельных металлов, особенно к газообразующим примесям. Для более глубокой очистки редкоземельных элементов целесообразно сочетание дистилляции с электронно–лучевым или плазменным нагревами.

Дальнейшим шагом в развитии методов получения монокристаллов тугоплавких металлов авторы считают плазменно-дуговую зонную плавку, разработанную в Институте металлургии и материаловедения РАН. С помощью этого метода удастся получать монокристаллы вольфрама диаметром до 50 мм и массой более 10 кг требуемого профиля (пластины, трубы). «В монокристалле вольфрама по сравнению с исходным металлом содержание углерода, кислорода и кремния снижалось в 1000, 50 и 5 раз соответственно» [57, С. 697]. Авторы пишут о целесообразности последовательного применения плазменно-дугового метода и электронно-лучевой зонной плавки, что усиливает очистку и совершенствует структуру монокристаллов. Говоря о выращивании монокристаллов карбидов и боридов переходных металлов, они указывают на впервые достигнутую рекордную цифру – 20 мм (в диаметре). Успехи в очистке металлов и получении металлических монокристаллов, подчеркивают они, «были бы невозможны без фундаментальных исследований особенностей физико-химического взаимодействия рафинируемых металлов с примесными элементами» [Там же].

Важная роль в иницировании, организации и проведении фундаментальных исследований в области химии высокочистых веществ, в частности, высокочистых металлических монокристаллов принадлежит школе академика Г.Г.Девярых.

В настоящее время разветвленная система исследований в сфере химии высокочистых веществ базируется на единой концептуальной базе. Ее анализ, взгляд на современное состояние и на актуальность

исследований данного направления содержатся в статье директора Института химии высокочистых веществ РАН академика М.Ф.Чурбанова. Изначально уточнив термины и понятия «высокочистые вещества, ВЧВ», «высокочистые материалы» и «область примесной чувствительности, ОПЧ», автор говорит о главной задаче химии высокочистых веществ как разделе фундаментального знания. Она заключается, пишет М.Ф.Чурбанов, в установлении истинных свойств индивидуальных веществ. Он называет высокочистые вещества не объектами, а предметом химии, видимо, желая подчеркнуть или невольно констатируя, высокий уровень теоретического рассмотрения проблемы. Ну, а как быть с материаловедением на основе высокочистых веществ и их технологией, включая технологию материалов, созданных на базе высокочистых веществ. М.Ф.Чурбанов рассматривает и материаловедение, и технологию в ранге прикладных дисциплин по отношению к химии высокочистых веществ. Развитие науки и потребности практики он определяет как главные движущие силы в получении веществ с низким содержанием примесей. Разумеется, оба этих фактора действовали на всем протяжении осмысленной человеческой истории, доведя содержание примесей от нескольких процентов до 10^{-10} ат.%. Но не маловажен и личностный фактор, подчас определяющий судьбу целого направления. Яркий пример – академик Г.Г.Девярых, исследования которого, по словам М.Ф.Чурбанова, внесли «значительный вклад» [15, С. 2] в становление фундаментального знания в 1960-х–1980-х гг.

Представление о концептуальной базе химии высокочистых веществ возникают из совокупности следующих тезисов.

Во-первых, «характер и границы примесного влияния на разные свойства разных веществ неодинаковы» [15, С. 2]. Физико-химические свойства подвержены влиянию примесей до уровня 10^{-3} %; оптические и электрофизические – до 10^{-8} – 10^{-9} %. По прогнозу сегодняшнего дня максимальная примесная чувствительность равна 10^6 ат/см³, т.е. 10^{-15} ат.%

(это фототермоионизационные спектры элементарных полупроводников, см. [58]).

Во-вторых, сама чистота вещества может восприниматься как простое или сложное его свойство. Число свойств вещества может увеличиваться с развитием науки и техники, т.е. с возрастанием степени очистки вещества, которая от них непосредственно зависит. Наглядный пример – создание лазеров, породившее все разновидности лазерной прочности материалов.

В-третьих, измеряемое свойство вещества (материала) рассматривается с позиции принципа аддитивности, когда учитываются вклады, определяемые элементарным макросоставом, структурой, типом и содержанием примесей, изотопным составом, дисперсностью, валентным состоянием атомов основы и примесей.

Следующие количественные соотношения характеризуют связь между свойством, вкладами примесей, дефектов структуры и парных взаимодействий примесей и дефектов структуры:

$$P = P_0 + P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + \sum P_{ij} \quad (1)$$

$$P \cong P_0 + P_1 \quad (2) \text{ примесей много}$$

$$P \cong P_0 + P_2 \quad (3) \text{ примесей мало}$$

P – измеренное значение свойства; P_0 – значение свойства вещества, свободного от примесей и дефектов структуры; $P_{1, 2, 3, 4, 5}$ – вклады примесей, дефектов структуры, дисперсности, примесных изотопов,

атомов в ином валентном состоянии;
 ΣP_{ij} – вклад от парных взаимодействий примесей и дефектов структуры.
 P_0 – в отдельных случаях оценивается из модельных представлений.
 Соотношения (2) и (3) – качественные характеристики ситуаций с малым и большим количеством примесей. (ОПЧ) – интервал концентрации с надежно и однозначно определенным вкладом примеси в свойство (см. [59]). По мнению автора, определение P_0 , положения и протяженности области примесной чувствительности на оси концентраций «относится к числу ключевых задач химии высокочистых веществ» [15, С. 3]. В материаловедческом аспекте область примесной чувствительности (ОПЧ) служит интервалом управляющего действия примесей на функциональное свойство материала.

О современном состоянии химии высокочистых веществ

Обобщенные показатели и наиболее значимые результаты в теоретических, методологических и прикладных разделах химии ВЧВ, позволяют, как полагает академик М.Ф.Чурбанов, сделать вывод о современном состоянии химии высокочистых веществ. Автор использует понятие «наукOMETрических показателей», признавая тем самым наукометрию как самостоятельную научную дисциплину, что в конце 1960-х гг. пытались доказать В.В.Налимов и З.М.Мульченко [60]. Такими показателями автор считает содержание отдельных и всех примесей в лучших и типичных образцах; полноту и надежность данных о примесном составе, свойствах полученных высокочистых веществ; распределение веществ по степени чистоты. Данная информация наиболее полна и показательна для химических элементов в форме простых веществ. И это понятно. Именно их «как «кирпичики» химического мироздания стремились получить в наиболее чистом состоянии» [15, С. 3]. Как сообщается в работе [61], в наиболее чистых элементах кремнии, германии, галлии, ртути содержание суммы примесей находится на уровне

10^{-6} ат.%, а большинство отдельных примесей – 10^{-7} – 10^{-8} %. Только около 5 % элементов выборки из 65 элементов имеют содержание суммы примесей на уровне 10^{-6} ат. %. Не более 15% – на уровне 10^{-4} ат. %; около трети – на уровне 10^{-3} ат. %.

Согласно работе [15, С. 4], «не более десятой части элементов обследовано на 90–95% возможных примесей». Только единичные примеси зафиксированы в наиболее чистых простых веществах, а степень обследованности химических элементов на содержание всех возможных примесей составляет 20–90 %.

Как видно из публикации [62], одним из заметных достижений последнего периода можно считать разработку научных основ, метода и технологии монокристаллического моноизотопного ^{28}Si с высокой степенью изотопной и химической чистоты. В связи с этим успехом академик М.Ф.Чурбанов пишет: «Впервые в мировой практике получены массивные образцы этого нового вещества с содержанием основного изотопа 99,992 ат.%, примесей кислорода и углерода менее 7×10^{15} см $^{-3}$, бора и фосфора – 1×10^{14} см $^{-3}$ ». Последующие исследования обнаружили появление у веществ с высокой изотопной чистотой новых свойств, не наблюдавшихся у материала с природным изотопным составом [63, 64].

Значимым событием первой декады 2000-ных гг. стало создание новых материалов для волоконной и силовой оптики. К ним относятся изготовление на основе модифицированного высокочистого кварцевого стекла волоконных световодов для мощных лазеров, волоконнооптических усилителей [65, 66]. Также были разработаны научные основы и метод получения высокочистых стекол из селено–теллуридов мышьяка и германия с содержанием лимитируемых примесей (кислород, углерод, водород) не превышающих $n \times 10^{-5}$ мас.% и оптическим потерями 40–60 дБ/км [67]. Анализ высокочистых веществ обогатился разработкой методики и прибора для масс–спектрометрического определения примесей

кислорода, углерода, водорода с пределом обнаружения 10^{-5} – 10^{-7} мас.% [68].

О тенденциях развития химии высокочистых веществ

При анализе современного состояния науки естественно встает вопрос о тенденциях дальнейшего развития или об актуальных направлениях исследований химии высокочистых веществ. Нередко своими мыслями на этот счет делятся методологи и философы науки. Мы, однако, солидарны с Д.И.Менделеевым в том, что именно химики должны решать философские вопросы в химической сфере. Тем более, что многие современные химики и у нас, и за рубежом вообще отрицают философию как науку, признавая за ней обширную и очень важную сферу интеллектуальной деятельности. Поэтому нам особенно интересны взгляды крупнейшего ученого в области химии высокочистых веществ академика М.Ф.Чурбанова на актуальные проблемы этой дисциплины.

Основной тезис ученого – «общую цель химии высокочистых веществ можно считать если не «вечной», то близкой к этому» [15, С. 4]. Объясняется он просто: миллион существующих индивидуальных неорганических веществ при степени чистоты каждого из них далекой от предельно возможной предполагает существование практически бесконечного пространства в координатах времени и процесса последовательного приближения к абсолютной чистоте всех объектов.

Основные направления разработок:

«Получение индивидуальных веществ, в том числе моноизотопных, с более низким суммарным содержанием примесей.

Характеризация полученных образцов высокочистых веществ по содержанию примесей и совершенству структуры.

Надежное и высокоточное измерение свойств новых высокочистых веществ с выявлением характера и границ влияния примесей. Анализ и систематизация полученных данных.

Создание новых функциональных материалов на основе веществ, полученных в более чистом состоянии, чем ранее» [15, С. 4–5].

А вот как сформулированы частные задачи при изучении свойств высокочистых веществ:

«Полное исследование свойств веществ с рекордной степенью чистоты, в том числе прецизионными методами.

Измерение свойств веществ с точно охарактеризованным составом примесей.

Установление механизма и границ влияния примесей на свойства веществ.

Оценка свойств веществ на основе модельных представлений и численного эксперимента.

Сопоставление вкладов примесного и размерного факторов в свойства веществ» [15, С. 6].

Поверхностный ретроспективный взгляд на получение индивидуальных веществ с максимально низким суммарным содержанием примесей показывает, что данный процесс является по существу предметом междисциплинарных исследований. Так, именно фундаментальная физика устанавливает предел современных возможностей по определению содержания отдельных примесей и их суммы, соответственно, порядка 10^{-10} – 10^{-12} и 10^{-6} ат.%. В свою очередь, за анализ структурных дефектов и их типизацию ответственна кристаллохимия, теоретической базой глубокой очистки служит физическая химия, а комплекс проблем, связанных с получением высокочистых металлов и сплавов, решает металловедение. Понимая это, основоположник химии высокочистых веществ и основатель одноименного исследовательского института Г.Г.Девярых с самого начала

стремился к объединению всех научных групп в РФ, работающих по данной проблематике. Да и сама структура возглавляемого им Института химии высокочистых веществ РАН и создание Г.Г.Девярых научной школы позволили решать многообразные и многочисленные вопросы получения веществ особой чистоты. Современное мировое признание результатов работы нижегородской научной школы и Института химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых РАН, естественно, ко многому обязывает. Но есть одна особенность исследований в сфере получения абсолютно чистого вещества, точнее говоря, приближения к этому состоянию. Даже при наличии идеальной теоретической платформы и значительного практического опыта невозможно продвинуться на один порядок в уменьшении суммарных примесей без значительных капитальных затрат. Времена, когда наш знаменитый А.Н.Бах мог совершать биохимические открытия почти с помощью одних пробирок давно прошли. Поэтому хотелось бы надеяться, что в самое ближайшее время в государственном бюджете будет фигурировать соответствующая статья. Иначе – отставание неминуемо и престижное научное лидерство будет утрачено.

Литература

1. Зоркий П.М. Критический взгляд на основные понятия химии // Российский химич. журн. 1996, Т. 40, № 3, С. 6.
2. Бучаченко А.Л. Химия на рубеже веков: Свершения и прогнозы // Успехи химии 1999. Т. 68, С. 99.
3. Курнаков Н.С. Соединение и химический индивид // Избр. тр., М. – Л.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1, С. 13.
4. Курнаков Н.С. Соединение и химический индивид // Изв. АН, 1914, Т.8, № 5, С. 321.

5. Jean Timmermans. La notion despece en chimie. Paris: Gauthier – Villars et Cie, 1928. – 134 p.; русский перевод с французского под ред. В.В. Логинова: Тиммерманс Ж. Понятие об индивидуальности химического вещества. - Л.: Научное химико-техническое издательство. Всехимпром ВСНХ СССР, 1930. – 152 с.
6. Каржина Г.А. Химия ВЧВ как научная дисциплина нового типа // Высокочистые вещества. 1988. № 5, С. 211-114.
7. Ормонт Б.Ф. Современное учение о химическом индивиде и некоторые основные законы химии // Журн. неорг. химии. 1956. Т. 1, С. 457.
8. Макаров Е.С. К вопросу об определении понятия химического соединения // Там же. С. 1583.
9. Бокий Г.Б. К теории дальтонилов и бертоллидов // Там же. С.1599.
10. Бокий Г.Б. Развитие идей Н.С.Курнакова в современной кристаллохимии // Там же. 1963, Т. 8, С.10, 33.
11. Оствальд В. Эволюция основных проблем химии. / Пер. под ред. Е.И.Шпитальского. – М., 1909. – 232 с.
12. Берталанфи Л. Общая теория систем. 1968.
13. Шептунова З.И. Химическое соединение и химический индивид (очерк развития представлений). – М.: Наука, 1972. – 214 с.
14. Химический энциклопедический словарь. // М.: Изд-во Советская энциклопедия, s1983 – 791 с.
15. Чурбанов М.Ф. Актуальные задачи химии высокочистых веществ.
16. Фиалков Ю.Я. Девятый знак. - М.: ГИДЛ, 1963. – 143 с.
17. Menshutkin B.N. Chemist, courtier, physicist, poet Russias Lomonosow. – Prinseton : Prinseton univ. press, 1952. VIII + 208 p.
18. Partington J.R. Scientific achievements of M.V.Lomonosov //Nature, 1953, Vol. 171, N. 4343, p. 138 – 139.
19. Смолеговский А.М., Соловьев Ю.И. Борис Николаевич Меншуткин. Химик и историк науки. – М.: Наука, 1983. – 230 с.
20. Berthelot M. Les origins de alchimie . Paris, 1885.

21. Berthelot M., Ruele Ch. Collection des anciens alchemis Gress. T. 1-3. Paris, 1887 – 1888.
22. Рабинович В.Л. Алхимия как феномен средневековой культуры. – М. : Наука, 1979. - 384 с.
23. Морозов Н.А. В поисках философского камня. Спб. : Тип.Т-во «Общественная польза», 1909. – 300 с.
24. Меншуткин Б.Н. Химия и пути ее развития. – М. – Л.: Изд – во АН СССР, 1937. – 350 с.
25. Фигуровский Н.А. Очерк общей истории химии. От древнейших времен до начала XIX в. – М.: Наука, 1969. – 455 с.
26. Штрубе В. Пути развития химии. Т.1. От первобытных времен до промышленной революции. / Пер. с немецкого под ред. д.х.н. Д.Н.Трифонова. – М.: Мир, 1984. – 239 с.
27. Звягинцев О.Е., Соловьев Ю.И., Старосельский П.И. Лев Александрович Чугаев. – М.: Наука, 1965. – 199 с.
28. Рябенко Е.А. 70 лет Всесоюзному научно-исследовательскому институту химических реактивов и особо чистых химических веществ // Высокочистые вещества. 1987. № 4, С. 5–9.
29. Степин Б.Д. О термодинамической классификации чистых веществ. – В Сб-ке «Методы получения и анализа веществ особой чистоты». – М.: Наука, 1970. С. 17 – 20.
30. Александров Ю.И. Точная криометрия органических веществ. – Л. : Химия, 1975, С.5.
31. Степин Б.Д., Горштейн И.Г. и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. – Л.: Химия, 1969. – 480 с.
32. Девярых Г.Г. Современное состояние методов получения веществ особой чистоты. – В кн. Методы получения и анализа веществ особой чистоты (Труды Всесоюзной конференции, Горький, 1968). – М.: Наука, 1970. С.5 – 16.

33. Школы в науке. Науковедение : проблемы и исследования (АН СССР и АН ГДР). – М.: Наука, 1977. – 523 с.
34. Гузевич Д.Ю. Научная школа как форма деятельности // ВИЕТ. 2003. № 1, С. 64 - 93.
35. Девярых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Развитие понятия «высокочистое вещество» //Высокочистые вещества. 1987. № 2, С.5 – 11.
- 36.Селимханов И.Р., Иванов В.В. Металлы и сплавы Древности. – В кн: Всеобщая история химии. Возникновение и развитие химии с древнейших времен до XVII века. – М.: Наука, 1980. С.35 – 73.
37. Кузнецов В.И. Общая химия. Тенденции развития. - М.: Высшая школа, 1989.–288 с.
- 38.Смолеговский А.М. У.Л.Брэгг и его роль в создании структурной кристаллохимии. – М.: НП «Базальтовые технологии», 2009. – 200 с.
39. Бернал Дж.Д. Значение анализа кристаллов в современной науке // Успехи физич. наук. 1950.Т. 19, Вып.4, С. 401 – 418.
40. Девярых Г.Г., Яньков С.В. О развитии химии высокочистых веществ // Высокочистые вещества. 1993. №1. С.19–26.
41. Девярых Г.Г. Вещества особой чистоты. Проблемы и перспективы. // Вестник АН СССР. 1975. № 6. С.37–42.
42. Девярых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Методы получения веществ особой чистоты.– М.: Знание, 1976, вып. 1. – 63с.
43. Anthony T.R., Banholzer W.F., Fleischer J.R. et.al. // Phys. Rev. 1990. Vol. В 42, № 2. P. 1104.
44. Девярых Г.Г., Бурханов Г.С. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. – М.: Наука,1993. –223 с.
45. Пфанн В.Дж. Зонная плавка. (Пер. с англ.). – М., 1960 (оригинал – Pfann W.G. // Trans. AIME, 1952. Vol. 194. P.747).
46. Методы получения и анализа веществ особой чистоты. – М.: Наука, 1970. 210 с.

47. Девярых Г.Г., Степанов В.М. К вопросу о рациональной классификации веществ по степени чистоты // Получение и анализ чистых веществ. 1978. № 3. С. 3 – 7.
48. Девярых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Химия высокочистых веществ как научная дисциплина в системе современного химического знания // Высокочистые вещества. 1990. № 3. С.211–229.
49. Девярых Г.Г. Развитие химии высокочистых веществ в нашей стране в 1960–1995 гг. (По материалам нижегородских конференций) // Там же. 1995. № 6. С.5–8.
50. Девярых Г.Г. Семинар по проблеме «Химия ВЧВ» // Высокочистые вещества. 1989. № 3, С.223 – 224; № 4, С. 253 – 256; № 5, 238.
51. Ван Аркель, Де Бур Дж. Методы получения металлов. – М.: Изд-во иностр. лит., 1957. С.30.
52. Шефер Г. Химические транспортные реакции. – М.: Мир, 1964. –189 с.
53. Вернадский В.И. О значении трудов М.В.Ломоносова в минералогии и геологии. – М.: Общество любителей естествознания, антропологии и этнографии, 1900.
54. Девярых Г.Г., Степанов В.М., Чурбанов М.Ф. и др. Закономерности распределения примесей по концентрации в высокочистых веществах // Доклады АН СССР.1980. Т . 254, № 3, С. 670 – 674.
55. Девярых Г.Г., Степанов В.М., Чурбанов М.Ф. и др. Закономерности распределения примесей по концентрации в высокочистых веществах. // Доклады АН СССР. 1980. Т.254, №3. С.670–674.
56. Девярых Г.Г., Степанов В.М., Каржина Г.А. Понятие абсолютно чистого вещества // Химия и мировоззрение. – М.:, 1986. С.117–124.
57. Бурханов Г.С., Прохоров А.М. Высокочистые металлы и сплавы. //Вестник РАН. 2002. Т. 72, № 8, С. 692 – 697.
58. Андреев Б.А., Лившиц Т.М. Фототермоионизационная спектроскопия примесей в германии и кремнии // Высокочистые вещества, 1990, № 5, С. 7 – 22.

59. Девярых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Тенденции в создании материалов на основе высокочистых веществ // Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева, 1991, № 6, С. 656 – 664.
60. Налимов В.В., З.М.Мульченко. Наукометрия : Изучения развития науки как информационного процесса. – М.: Наука, 1969 г.
61. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И «Выставка – коллекция веществ особой чистоты». – М.: Наука, 2003. – 236 с.
62. Becker P., Sciehiel D., Pohl H.J. et al. Production of highly enriched Si-28 for the precise determination of the Avogadro constant // Measurement Science and Technology, 2006. Vol.17, p.1854 – 1860.
63. Gibin A.M., Devyatykh G.G., Gusev A.V. et al. Heatcapacity of isotopically enriched ^{28}Si , ^{29}Si and ^{30}Si in the temperature range $4\text{K} < T < 100\text{K}$. // Solid state communications, 2005, V.133, N 9, p. 569 – 572.
64. Yang A., Karaiskaj D., Thewalt M.L.W. et al. Optical detection and ionization of donors in specific electronic and nuclear spin states. // Phys.rev. letters, 2006, Vol.97, p.227401.
65. Melkumov M.A., Kustov E.F., Dianov E.M. et al. Bismuth-doped-glass optical fibers-a new active medium for lasers and amplifiers // Opt. let.2006, Vol. 31, N. 20, p.2966 – 2968.
66. Dianov E.M., Shubin A.V., Melkumov M.A. et al. High-power CW bismuth-fibers lasers // J.opt. soc. Amer., B, 2007, Vol.24, p.1749 – 1755.
67. Shiryayev, Adam J.-L., Zhang X.H. et al. Infrared fibers based on Te-As-S glass system with low optical losses // J. Non-Crist. Solids, 2004. Vol. 336, p.113 -119.
68. Безруков В.В., Ковалев И.Д., Малышев К.Н., Овчинников Д.К. Определение водорода и кислорода в халькогенидных стеклах на тандемном лазерном масс – рефлектроне // Журнал аналит. Химии, 2002, Т. 57, № 4, С.378 – 382.

69. Каржина Г.А. Методологические аспекты развития химических наук // Вестник Нижегородского университета им.Н.И.Лобачевского. 2007. № 4, С. 210 – 215.

Место для формулы.