

*XI симпозиум*

*Современная химическая  
физика*

*Тезисы докладов*

18 –29 сентября 1999 года

Туапсе

*Российский фонд фундаментальных исследований  
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова  
Совет по химическому строению и реакционной способности РАН  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова  
ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова  
При информационной поддержке Сектора электронной связи и  
информации НИФХИ им. Л.Я. Карпова*

## ОРГКОМИТЕТ

Председатели - проф. М.Я. Мельников, акад. А.Л. Бучаченко

Ученый секретарь - П.С. Воронцов

акад. М.В. Алфимов, С.М. Алдошин, М.В. Базилевский, В.А. Бендерский,  
Е.Б. Гордон, Ф.И. Далидчик, А.А. Левин, М.М. Левицкий, акад. В.И.  
Минкин, И.А. Мисуркин, акад. Ю.Н. Молин, Г.Э. Норман, акад. Р.З.  
Сагдеев, О.М. Саркисов, Н.Д. Соколов, Л.И. Трахтенберг, С.Я. Уманский,  
акад. Ю.Д. Цветков

Директор - Б.Р. Шуб

## СЕКРЕТАРИАТ

Н.Н. Бреславская, Е.Н. Голубева, Т.И. Шабатина

## ВЫДАЮЩИЕСЯ МОЛЕКУЛЫ СТОЛЕТИЯ

\*Левицкий М.М., Леменовский Д.А.

\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН; Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

В первой части доклада проведен анализ достижений химии XX столетия, при этом внимание сосредоточено исключительно на индивидуальных соединениях. Дан краткий обзор того уровня, которого достигла к настоящему моменту экспериментальная химия. В качестве примеров рассмотрены наиболее эффективные достижения - синтез некоторых природных соединений, каркасных углеводородов, катенанов, ротаксанов, карцеранда и др. Рассмотрены работы, результаты которых оказались неожиданными - получение свободных радикалов, соединений инертных газов, высокотемпературного сверхпроводника. Дан обзор ряда соединений, сыгравших заметную роль в развитии экспериментальной химии.

Во второй части доклада сформулированы основные требования, которые позволили выделить выдающиеся соединения из 15 миллионов описанных на сегодня индивидуальных соединений. Показано, что предлагаемым требованиям соответствуют три соединения - ферроцен, карборан и фуллерен. Отмечено, что получение и исследование указанных соединений оказало исключительное влияние на развитие химической мысли и способствовало дальнейшему развитию фундамента науки. Отмечены некоторые общие черты этих соединений, касающиеся истории их появления, особенностей получения и признания научной общественностью их исключительной роли в развитии химии XX столетия.

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКИХ ВОЛН В РЕАКЦИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО  
ОКИСЛЕНИЯ НА ПЛАТИНЕ

Городецкий В.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Методами полевой электронной микроскопии (ПЭМ) и полевой ионной микроскопии (ПИМ) на микрокристаллите (Pt-острие радиусом  $\sim 700 \text{ \AA}$ ) впервые детально исследована природа кинетических автоколебаний при изотермическом окислении CO и H<sub>2</sub> *in situ*. Анализ поверхности платины с локальным атомным разрешением 4-6  $\text{ \AA}$  показывает наличие резкой границы между подвижными волнами CO<sub>адс</sub> (H<sub>адс</sub>) и O<sub>адс</sub>. Выявлена иницирующая роль обратимого фазового перехода грани Pt (100) *hex*  $\leftrightarrow$  *1x1* в генерировании регулярных химических волн по определенным кристаллографическим направлениям поверхности платины. Между адсорбированным слоями CO<sub>адс</sub> и O<sub>адс</sub> обнаружена *зона реакции* шириной до 50  $\text{ \AA}$ , максимально активная в образовании CO<sub>2</sub>. Полученные экспериментальные результаты положены в основу моделирования динамических процессов на платине (автоколебания, волны) методом Монте Карло.

Впервые получено изображение Pt методом ПИМ, отображающее пространственное распределение каталитически активных центров в реакции окисления H<sub>2</sub>. Между адсорбированным слоями H<sub>адс</sub> и O<sub>адс</sub> обнаружена *зона реакции* шириной до 10  $\text{ \AA}$ , максимально активная в образовании H<sub>2</sub>O.

Основной результат этих исследований состоит в том, что появление регулярных поверхностных волн в условиях автоколебаний скорости реакции является удивительным примером *самоорганизации химической реакции* на каталитически активных поверхностях с пространственными размерами порядка *сотен ангстрем* и, безусловно, представляет собой новый этап в развитии фундаментальных представлений в теории гетерогенного катализа. Это исследование наиболее близко приближает нас к катализу на атомарном уровне, который необходим для понимания механизма действия реальных нанесенных высокодисперсных металлических катализаторов, в которых ограненные микрокристаллиты металла размерами 150-300  $\text{ \AA}$  являются активной частью катализаторов.

Работа поддержана грантом РФФИ 99-03-32433.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ РЕШЕТОЧНЫЕ МОДЕЛИ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМОВ  
АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОГО И АВТОВОЛНОВОГО ПОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ  
ОКИСЛЕНИЯ СО НА ПЛАТИНЕ И ПАЛЛАДИИ.

Елохин В.И.<sup>a,b)</sup>, Латкин Е.И.<sup>b)</sup>, Городецкий В.В.<sup>a)</sup>

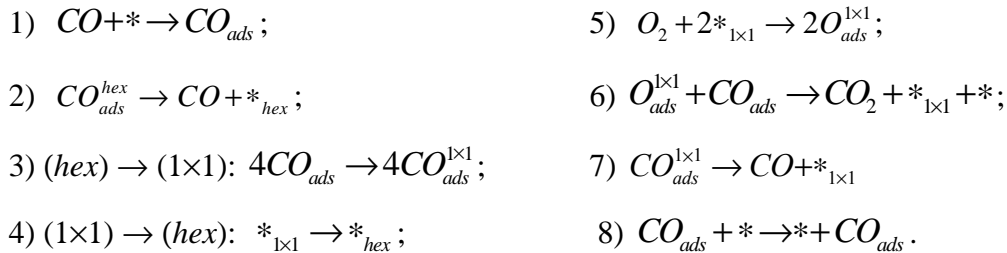
<sup>a)</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, <sup>b)</sup>Новосибирский  
государственный университет

В докладе проведено сравнение статистических решеточных моделей для имитации колебательной и автоволновой динамики реакции окисления СО на монокристаллах Pt(100) и Pd(110), отличающихся структурными свойствами поверхности. Хорошо известно, что Pt(100) под воздействием адсорбатов претерпевает обратимую перестройку структуры поверхности  $hex \leftrightarrow 1 \times 1$ . Это сопровождается резким увеличением коэффициента прилипания кислорода от  $\approx 10^{-3}$  ( $hex$ ) до  $\approx 3 \cdot 10^{-1}$  ( $1 \times 1$ ), т.е. переходом из неактивного в активное состояние поверхности. Конкуренция процессов адсорбции СО и O<sub>2</sub> в сочетании с фазовым переходом структуры поверхности  $hex \leftrightarrow 1 \times 1$  является движущей силой колебаний. В противоположность Pt(100) поверхность Pd(110) не реконструируется в ходе реакции. В этом случае ответственность за колебательное поведение реакции СО+O<sub>2</sub> несет периодическое образование и расходование *приповерхностного* кислорода (Pd(110): O<sub>ad</sub>  $\leftrightarrow$  O<sub>ss</sub>), который изменяет каталитические свойства поверхности, например, теплота адсорбции СО на модифицированной поверхности меньше, чем на исходной, и адсорбция кислорода на нее невозможна. Медленная реакция O<sub>ss</sub> с СО<sub>адс</sub> приводит к восстановлению исходной структуры поверхности и цикл повторяется. Однако в обоих случаях (Pt и Pd) колебания существуют лишь в достаточно узком диапазоне параметров.

Модельная поверхность катализатора представлена квадратной решеткой N×N. Состояния ячеек (напр., для Pt(100) -  $*_{hex}$ ,  $CO_{ads}^{hex}$ ,  $*_{1 \times 1}$ ,  $CO_{ads}^{1 \times 1}$ ,  $O_{ads}^{1 \times 1}$ ) определяются в соответствии с правилами, определяемыми детальным механизмом изучаемой реакции. Так называемый Монте Карло шаг, состоящий из N×N попыток совершить элементарный акт, используется в качестве единицы времени. Под элементарным актом имеется в виду попытка изменить состояние случайно выбираемой ячейки.

Вероятность конкретного процесса определяется отношением констант скоростей стадий детального механизма изучаемой реакции.

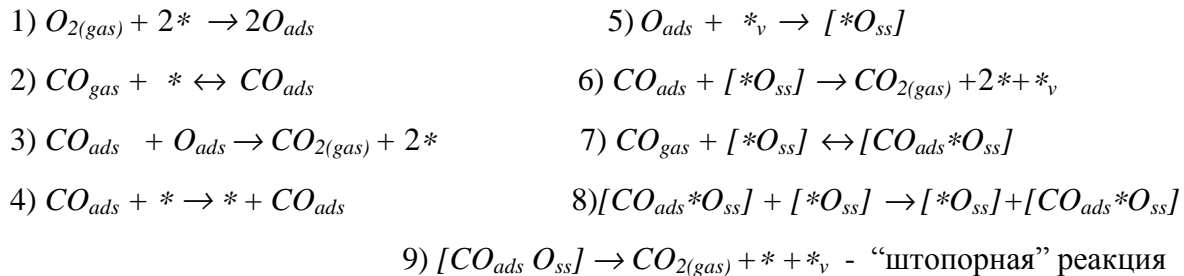
1) Окисление CO на Pt(100).



Автоколебания скорости реакции, покрытий  $O_{ads}$  и  $CO_{ads}$ ,  $hex$  и  $1 \times 1$  фаз структуры поверхности сопровождаются автоволновым поведением адсорбированных на поверхности веществ (в условиях реакции, близких к экспериментальным). Интенсивность образования  $CO_2$  в слое  $CO_{ads}$  низка, её максимум достигается в узкой зоне между растущим островком  $O_{ads}$  и окружающим слоем  $CO_{ads}$  (“зона реакции”). Наличие узкой зоны реакции при распространении волны на поверхности было обнаружено ранее в эксперименте (метод полевого ионного зонда с разрешением 5 Å).

2) Окисление CO на Pd(110).

На основе данных FEM предложен следующий детальный механизм реакции:



В этом случае колебания и волновая динамика адсорбированных на поверхности веществ определяются чисто кинетическими причинами (модификация поверхности вследствие образования приповерхностного кислорода) и не связаны с триггерным переключением адсорбционных и каталитических свойств поверхности в ходе реакции, как в случае Pt(100). Плотность  $[*O_{ss}]$  в адслое управляет протеканием реакции, изменяя приоритет  $O_2$  и  $CO$  в ходе их конкурентной адсорбции. Диффузия  $CO_{ads}$  чрезвычайно важна для синхронизации колебаний. Здесь также обнаружено наличие узкой “зоны реакции” между движущимися островками адсорбатов.

Работа поддержана грантом РФФИ № 99-03-32433.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ  
ИЗМЕНЕНИЕМ ФОРМЫ И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНЕСЁННЫХ  
АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ НАНОМЕТРОВОГО РАЗМЕРА: МОНТЕ КАРЛО МОДЕЛЬ

Ковалев Е.В., Реснянский Е.Д., Елохин В.И., Мышлявцев А.В., Бальжинимаев Б.С.  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Многие реальные катализаторы представляют собой активные мелкодисперсные частицы размером от нескольких нанометров до микронов. Различия между нанесенными катализаторами и гранями монокристаллов достаточно очевидны. По отношению к кинетике гетерогенно-каталитических реакций эти отличия могут быть разделены на три основных категории: (а) - одновременное участие в реакции нескольких граней, а также возможное изменение формы, размера нанесенных частиц катализатора и морфологии их поверхности; (б) - явление спилловера, которое в основном заключается в том, что адсорбция одного или нескольких реагентов может происходить и на носитель с последующей диффузией к каталитическим частицам; (в) - химическая модификация частиц катализатора за счёт их взаимодействия с носителем.

Теоретические методы для описания и анализа такого рода неидеальных каталитических систем в настоящее время разработаны недостаточно. Фактически единственным эффективным методом математического моделирования нанесенных катализаторов является метод Монте Карло. Однако модели, в которых учитывалось бы изменение формы и морфологии каталитических частиц вследствие взаимодействия с реакционной средой, в настоящее время отсутствуют.

Задачей работы было выявление взаимного влияния формы и морфологии поверхности нанесенной каталитической частицы нанометрового размера и кинетики протекающей на ней реакции. Анализ проводился с помощью статистической решеточной модели, имитирующей физико-химические процессы на нанесенных каталитических частицах. В качестве модели активной частицы металла был выбран кристалл Косселя, расположенный на инертном носителе. Морфология поверхности частицы определяется высотой столбцов атомов металла и изменяется вследствие диффузии поверхностных атомов (атомы металла притягиваются друг к другу и к атомам носителя). В зависимости от температуры и относительных энергий взаимодействия "металл-металл" и "металл-носитель" наблюдались различные равновесные формы нанесенной частицы. Частичное "оплывание" исходной

кубической формы кристалла в полусфере характерно для средней области температур. В этом случае поверхность малой активной частицы наиболее шероховата.

Модельная реакция  $A+B_2$  изучалась с учетом изменения формы и морфологии поверхности частицы, а также явления спилловера адсорбированных атомов  $A_{адс}$  по поверхности носителя. Зависимости покрытий  $A_{адс}$  и  $B_{адс}$  от  $Y_A = P_A/(P_A+P_{B_2})$ , где  $P_i$  - парциальные давления реагентов в газовой фазе, сравнивались с известной моделью Ziff-Gulari-Barshad - Монте Карло моделью реакции на гладкой однородной поверхности. Введение в модель диффузии молекул  $A_{адс}$  приводит к исчезновению области полного покрытия по  $B_{адс}$ , наблюдаемой в ZGB-модели, и к сдвигу точки кинетического фазового перехода первого рода – скачкообразного изменения покрытий поверхности адсорбатами - в сторону меньших величин  $Y_A$  (в отличие от ZGB-модели с учетом диффузии  $A_{адс}$ ). Это связано с тем, что диффузия молекул  $A_{адс}$  по носителю к активному компоненту создает дополнительный канал подачи вещества А, что эквивалентно увеличению парциального давления вещества А в газовой фазе. В этом случае реакция протекает по двум каналам. При малых значениях мольной доли  $Y_A$  имеет место преимущественно диффузионный канал (спилловер  $A_{адс}$  от носителя к активной частице) и адсорбированные на частице молекулы типа  $B_{адс}$  формируют островок с плотным ядром. При более высоких значениях  $Y_A$  также имеет место и второй - адсорбционный канал. Это ведёт к разрыхлению плотного ядра островка, сформированного молекулами  $B_{адс}$ . Кинетические фазовые переходы, наблюдающиеся на гладкой поверхности, на шероховатой поверхности активной нанесенной частицы отсутствуют. Таким образом, кинетика реакции на активной частице нанометрового размера качественно и количественно отличается от характеристик протекания реакции на плоской бесконечной поверхности.

Изучено влияние бимолекулярной диссоциативной адсорбции на форму равновесной частицы активного компонента и морфологию её поверхности. Изотермы адсорбции на активной частице равновесной огрубленной формы лежат выше изотермы адсорбции Ленгмюра, что объясняется наличием притяжения между адсорбатом и металлом. С ростом энергии взаимодействия адсорбат-металл заметно увеличивается шероховатость поверхности нанесенной частицы металла, изменяется и форма активной частицы.

Работа поддержана грантом РФФИ № 98-03-32327.



## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗО-МОЛИБДЕНОВОГО КОФАКТОРА НИТРОГЕНАЗЫ В НЕЭНЗИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Баженова Т.А., Баженова М.А., Петрова Г.Н., Миронова С.А.

Институт проблем химической физики РАН

С целью изучения механизма каталитического действия активного центра фермента нитрогеназы - железо-молибденового кофактора (FeMoco) в неэнзиматических условиях и сравнения его с поведением FeMoco в составе белка исследована кинетика восстановления  $C_2H_2$  амальгамами Zn и Eu в присутствии кофактора, экстрагированного из MoFe-белка нитрогеназы (специфическая активность экстрагированного FeMoco после встраивания его в дефектный MoFe-белок *Kp 5058* составляла  $200 \pm 20$  моль  $C_2H_4$  в мин на моль Mo)

Найдено, что под действием восстановителей разной силы - амальгамы Zn (-0.84 В отн. н.в.э.) и амальгамы Eu (-1.4 В отн. н.в.э.) - реализуются разные восстановленные состояния FeMoco, отличающиеся по количеству и свойствам координирующих субстраты и ингибиторы активных центров. При использовании в качестве восстановителя амальгамы Zn зависимость начальной стационарной скорости образования этилена от концентрации субстрата описывается гиперболической функцией ( $K_m = 0.045$  атм  $C_2H_2$ ). CO обратимо ингибирует восстановление ацетилена ( $K_i = 0.05$  атм). Ацетон также ингибирует восстановление ацетилена, сам при этом каталитически восстанавливаясь до метана. CO на 50% ингибирует катализируемое кофактором выделение водорода. При использовании в качестве восстановителя Eu(Hg) найдена сигмоидальная зависимость скорости накопления  $C_2H_4$  и  $C_2H_6$  от концентрации субстрата, которая объяснена наличием на восстановленном амальгамой европия кластере FeMoco как минимум двух взаимозависимых центров координации и восстановления ацетилена: один центр действует при давлениях  $0 \div 50$  мм  $C_2H_2$  ( $K_m = 0.006$  атм как для  $C_2H_4$ , так и для  $C_2H_6$ ); насыщение этого центра субстратом индуцирует активность еще как минимум одного центра, и при давлениях  $50 \div 220$  мм рт. ст.  $C_2H_2$  активны несколько центров с эффективной  $K_m = 0.08$  атм. Специфическая активность при этом составляет 40-60 молей продукта на моль FeMoco в минуту. Кофакторы, выделенные из MoFe-белков разных типов микроорганизмов (*A. vinelandii* и *K. pneumoniae*) проявляют идентичное каталитическое поведение в одинаковых экспериментальных условиях. Константы ингибирования оксидом углерода

образования этилена и этана для системы с  $\text{Eu(Hg)}$  составили, соответственно, 0.004 и 0.009 атм.  $\text{CO}$ . Характер ингибирования  $\text{CO}$  катализируемого кофактором восстановления ацетилена под действием амальгамы европия также подтверждает существование нескольких различных  $\text{C}_2\text{H}_2$ -восстанавливающих центров, по-разному ингибируемых оксидом углерода.

Проведенное сравнение особенностей  $\text{FeMoco}$  как катализатора восстановления ацетилена и характер ингибирования этой реакции оксидом углерода в разных восстановительных средах, как белковой, так и небелковой природы показывает, что характерные черты каталитического поведения  $\text{FeMoco}$  определяются, в первую очередь, его составом и строением и, лишь во вторую очередь - типом восстановителя и средой реакции.

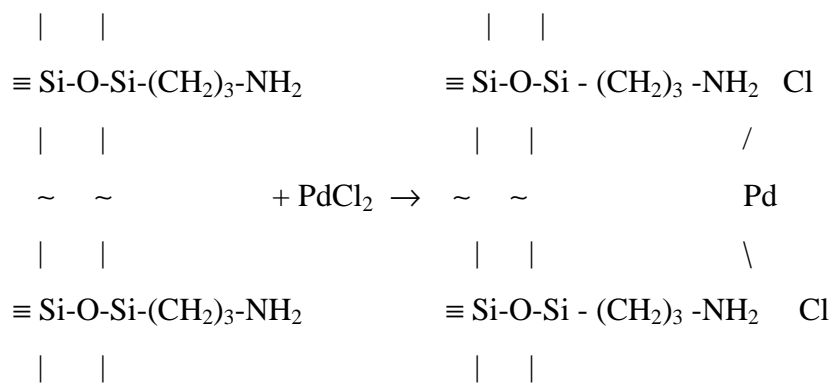
## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

Олексенко Л.П., Яцимирский В.К., Болдырева О.Ю., Трофимчук А.К., Яновская Э.С.  
Киевский университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

Получение металлокомплексных катализаторов, химически закрепленных на поверхности силохрома проводили в два этапа: вначале получали органокремнезем -  $\gamma$ -аминопропилкремнезем, а затем, после сорбции металлов на них, получали химически закрепленные комплексные соединения выбранных металлов.

$\gamma$ -Аминопропилкремнезем получали обработкой кремнезема, гомогенизированного в толуоле, на холоде модифицирующим агентом -  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом, растворенным в толуоле. Реакционную смесь нагревали до 100<sup>0</sup>С и проводили синтез в течение 10 часов.

Закрепленные металлокомплексные соединения платины и палладия получали в результате контакта органокремнезема, содержащего химически закрепленные аминные группы с растворами платинохлористоводородной кислоты  $H_2PtCl_6$  хлорида палладия  $PdCl_2$ . Образование  $\gamma$ -аминопропилкремнезема, содержащего палладий можно изобразить так:



Концентрацию ионов платины и палладия в металлокомплексных катализаторах определяли атомно-абсорбционным методом по разнице их концентрации в водных растворах до и после реакции комплексов.

Содержание платины и палладия на  $\gamma$ -аминопропилкремнеземах составляет 0,025% и 0,05%

Известно, что платиновые металлы - платина и палладий - являются высокоактивными катализаторами многих газофазных реакций. Поэтому нами была исследована каталитическая активность иммобилизованных комплексных соединений именно этих металлов в реакции окисления водорода молекулярным кислородом, которая используется как модельная реакция для изучения влияния строения активного центра на каталитическую активность.

В результате наших исследований было установлено, что в “чистом” виде комплексы Pt и Pd на  $\gamma$ -аминопропилкремнеземах практически во всех газовых реакционных смесях проявляют невысокую каталитическую активность в реакции окисления водорода: степень превращения не превышает 30%.

Pt и Pd-евые катализаторы, которые получены при обработке соответствующих иммобилизованных металлокомплексов реакционными газовыми смесями разного состава 2-м цикле катализа проявляют достаточно высокую каталитическую активность в газофазной реакции окисления водорода молекулярным кислородом. При этом 0,025% и 0,05% Pd катализаторы проявляют значительно большую активность в газовой реакционной смеси, обогащенной водородом, чем платиновые катализаторы с таким же содержанием металла.

## РОЛЬ КОЛЛЕКТИВНЫХ ЯВЛЕНИЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА NiO

Бударин В.Л., Диюк В.Е., Яцимирский В.К.

Киевский университет им. Тараса Шевченко, 252033 г. Киев, ул. Владимирская 60.

Email: [yats@chem.univ.kiev.ua](mailto:yats@chem.univ.kiev.ua)

Как известно, для реакции каталитического окисления СО на NiO существует два механизма которые реализуются при разных температурах и имеют разные энергии активации. При высоких температурах реализуется механизм попеременного окисления-восстановления поверхности катализатора, а при низких наблюдается ассоциативный механизм. Ассоциативный механизм включает адсорбцию компонентов на поверхности с последующей реакцией и десорбцией продуктов. Смена механизмов происходит при температуре 623-673К. Причины изменения механизма каталитического действия NiO до конца не определены.

Нами установлено, что смена механизма происходит при  $T=633\pm 2$  К. Эта температура (633 К), как известно, является точкой Кюри ( $T_c$ ) никеля. Для объяснения этой корреляции подробно исследован механизм реакции окисления СО, путем изучения отдельных его стадий (окисления никеля кислородом и восстановления оксида никеля СО), а также изучено влияние добавок меди на эти процессы.

Механизм реакции окисления никеля не изменяется в широком диапазоне температур 600-1000 К. Сначала происходит образование пленки оксида, толщина которой зависит от температуры. При больших степенях протекания реакция лимитируется диффузией кислорода через оксидную пленку. В реакции восстановления оксида никеля СО была обнаружена точка смены механизма. В отсутствие металлического Ni при  $T < 633$ К не происходит восстановление оксида никеля.

Для частично восстановленных образцов (содержание никеля 0,1-15%) при температуре  $633\pm 2$ К происходит изменение механизма восстановления NiO. Значения энергии активации при  $T > 633$ К уменьшаются с ростом  $\alpha$  от 218 до 125 кДж/моль, при  $T = 633\pm 2$ К равны или близки нулю, а при  $T < 633$ К составляют  $120\pm 5$  кДж/моль. Доказано, что процесс зародышеобразования связан с точкой Кюри никеля, а, значит, и с ферромагнитными свойствами образующихся частиц никеля. При  $T < 633$ К возможен только рост зародышей Ni, а зародышеобразование возможно только при пересечении точки Кюри никеля.

Для доказательства влияния магнитных свойств на процесс зародышеобразования исследовано восстановление системы NiO-CuO, поскольку медь понижает  $T_c$  никеля. (1% меди понижает  $T_c$  Ni на 10K). При восстановлении образцов NiO-(1 ат %)CuO изменение механизма происходит на 20-30 K ниже  $T_c$ . По данным ЭСХА, действительно происходит обогащение поверхности медью в 2-2,5 раза. Доказано, что образование зародышей Ni и Ni-Cu при восстановлении NiO и NiO-CuO возможно только при  $T > T_c$ . Критические явления в реакции восстановления при  $T_c$  объясняются ферромагнитными свойствами образующихся частиц. Минимальный размер зародышей Ni и Ni-Cu составляет 10А, поскольку магнитными свойствами обладают частицы никеля не менее 10А.

Для реакции восстановления были определены порядки по никелю при  $T > T_c$  и при  $T < T_c$ . В высокотемпературной области порядок близок к 0,66, а в низкотемпературной 0,33. Таким образом, при  $T > T_c$  восстановление включает образование стабильных кластеров металла и реакцию между СО и  $O_{\text{реш}}$  с участием поверхности никеля. Наиболее вероятным является взаимодействие СО с кислородом, растворенным в никеле. При  $T < T_c$  происходит только рост стабильных кластеров металла. Реакция между СО и  $O_{\text{реш}}$  проходит на линии раздела металл-оксид, кислород диффундирует на поверхность по межфазной границе. Магнитным (из температурных зависимостей магнитной восприимчивости образцов) и рентгеновским (по дифракционному уширению линий) методами найдены размеры металлических частиц в зависимости от степени протекания реакции восстановления. Их максимальный размер составляет 50-80А.

Таким образом, реакция каталитического окисления СО на оксиде никеля при  $T < 633\text{K}$  проходит по ассоциативному механизму, поскольку скорость восстановления оксида равна нулю в этой температурной области. Реакция каталитического окисления СО на никеле, по-видимому, проходит только на поверхности и в приповерхностном слое металла и не сопровождается образованием оксида в объеме из-за кинетических затруднений для реакции окисления Ni и довольно большой скорости восстановления оксида в присутствии никеля. При большом избытке кислорода происходит образование тонкой поверхностной пленки оксида, а при избытке СО образуются островки оксида, включающие несколько атомов кислорода. При  $T > T_c$  каталитическое окисление СО охватывает участки поверхности оксида не менее 10А.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРАНГИДРИДОВ КАРБОНОВЫХ  
КИСЛОТ С ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Варфоломеева В.В., Буланова А.В.  
Самарский государственный университет

Рассмотрены вопросы влияния водородных связей на кинетику образования промежуточного продукта (P) в реакциях взаимодействия хлорангидридов карбоновых кислот (A) с гидроксильными соединениями (B):



Описанные в литературе возможные схемы таких процессов основаны на предположении, что между взаимодействующими молекулами образуются водородные связи [1]. Однако в литературе нет корректного экспериментального подтверждения этого предположения.

В настоящей работе предлагается схема процесса взаимодействия хлорангидридов карбоновых кислот с гидроксилсодержащими соединениями также основанная на предположении возникновения водородных связей между молекулами исходных веществ. При этом в системе образуются комплексы с одной и двумя водородными связями:



где C и D - комплексы с различным числом водородных связей; P\*-промежуточный продукт включающий две молекулы B образовавших водородные связи.

В работе предложено уравнение для расчета константы скорости реакции:

$$k = k_1 + k_1' [A]_0^2, \quad (3)$$

Это уравнение согласуется с экспериментальными данными.

При малых значениях  $[A]_0$  ( $k_1 \gg k_1' [A]_0^2$ ), что соответствует случаю предельно разбавленных растворов,  $k = k_1$ , и процесс может быть описан схемой (1).

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

С увеличением начальных концентраций исходных реагентов, при выполнении условия  $k_1'[A]_0^2 \gg k_1$ , по-видимому, фактором, определяющим скорость процесса, является образование в системе комплексов с одной или двумя водородными связями [2]. Экспериментальные доказательства образования различных типов водородно-связанных комплексов при взаимодействии хлорангидридов карбоновых кислот с гидроксилсодержащими соединениями являются предметом дальнейших исследований.

### Литература

1. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: Химия, 1968. 1008 с.
2. Терентьев В.А., Варфоломеева В.В. //ЖОХ.1992.Т.62.Вып.7. С. 1582-1585.



## КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРО-БИС-МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ.

Череменская О.В., Соловьева А.Б., \*Пономарев Г.В.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, \*Институт биологической и медицинской химии РАМН, Москва

Интерес к изучению функциональных свойств димерных металлопорфиринов (МП) связан с тем обстоятельством, что они являются простетическими группировками каталаз, разлагающих перекись водорода, и биосистем, участвующих в процессах выделения кислорода [1]. При этом функционирование ряда важнейших биологических макромолекул (хлорофилла, гемоглобина, каталаз и др.) происходит в условиях, когда мономерные и димерные МП, входящие в небелковые центры этих систем, находятся в ассоциированном состоянии.

Ранее [2] при проведении сравнительного анализа каталитической активности мономерных и димерных порфиринов марганца в реакции гидроксилирования холестерина было показано, что образование ассоциатов мономерных и димерных МП может происходить и в модельных системах. При ассоциировании мономерных МП их каталитическая активность уменьшалась [2,3], а активность димеров при образовании ассоциатов, формирующихся при связывании двух макроциклов, принадлежащим разным молекулам, напротив, увеличивалась. [2]

Было высказано предположение, что в каталитическом процессе принимает участие только один порфириновый цикл димерных МП. Можно полагать, что в этом случае второй макроцикл ответственен за образование координационной связи с макроциклом другой димерной молекулы, которая способствует формированию высокой каталитической активности бис-МП. [2]

В данной работе была впервые исследована каталитическая активность гетеродимеров (Mn-Cu и Mn-Ni бис-этио-порфиринов) в реакции гидроксилирования холестерина в присутствии борогидрида натрия. Показано, что эффективная константа скорости гидроксилирования холестерина в присутствии этих несимметричных димеров на порядок выше, чем для их симметричного аналога Mn-Mn бис-этио-порфирината. Высказано предположение, что наблюдаемый эффект связан с повышением лабильности электронной плотности центрального иона Mn в

исследованных гетеродимерах, что приводит к возрастанию константы скорости лимитирующей стадии процесса.

1. Naruta Y. , Maruyama K. // J. Am. Chem. Soc., 1991, vol.113, p.3595-3596
2. . Соловьёва А.Б., Череменская О.В., Боровков В.В., Пономарев Г.В., Тимашев С.Ф.  
// Журнал физической химии, 1998, т.72, №9, с.1601-1606.
3. Соловьёва А.Б., Лукашова Е.А., Иванова А.И., Вольфсон С.А. // Изв. АН СССР,  
сер. хим , 1989, N 6, с. 1242-1247.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КИСЛЫХ СОЛЕЙ ОРТОИОДНОЙ КИСЛОТЫ.

\*\*Добровольский Ю.А., \*\*Черняк А.В., \*Леонова Л.С., \*Колесникова А.М.,  
\*Зюбина Т.С., \*\*\*Мебель А.М.

\*Институт проблем химической физики РАН, \*\*Подмосковный филиал МГУ им. М.В. Ломоносова, \*\*\*Институт атомных и молекулярных наук, Тайвань

Синтезированы монозамещенные соли ортоиодной кислоты ( $H_5IO_6$ ) и щелочных металлов состава  $MeH_4IO_6$  ( $Me = Li, Na, K, Rb, Cs$ ). Экспериментально исследованы их состав, структура, термическая устойчивость и протонная проводимость. Методом квантовохимических расчетов смоделированы процессы перехода ортопериодат-иона в метапериодат и переноса протонов как по поверхности ортопериодата, так и между ортопериодатными фрагментами кристаллической решетки кислоты и солей.

При кристаллизации солей, полученных нейтрализацией ортоиодной кислоты, они выпадают не в орто-, а в мета-форме. Для получения ортосолей кристаллизацию вели из концентрированных растворов азотной кислоты. Полученные соли не содержали заметных количеств кристаллизационной воды, за исключением натриевой соли, кристаллизующейся в двухводной форме.

Термическое разложение солей протекает в несколько стадий, включающих разложение ортопериодата до метапериодата (1), получение иодата с отщеплением кислорода (2) и образование иодидов (3):



Изучение процессов термораспада осложняется образованием эвтектик иодат-периодат и иодат-иодид. Температуры распада по реакции (1) монотонно уменьшаются с ростом радиуса солеобразующего катиона.

Расчеты на уровне MNDO-PM3 и B3LYP/LanL2DZ(d,p) показывают, что минимуму энергии отвечает структура молекулы  $H_5IO_6$ , в которой атом иода пятикоординирован: четыре из связанных с атомом иода атомов кислорода расположены приблизительно в одной плоскости, пятый расположен перпендикулярно к этой плоскости и шестой связан с одним из первых атомов кислорода и атомом водорода так, что образуется перекисный фрагмент. Аналогичное искажение

структуры аниона обнаружено и при экспериментальном исследовании кислоты и солей. При переходе к молекуле  $\text{LiH}_4\text{JO}_6$  наблюдается уменьшение связи O-O в перекисном фрагменте.

Все полученные соединения обладают высокой протонной проводимостью при комнатной температуре. Минимальное значение проводимости наблюдается у кислоты, проводимость солей на 3-5 порядков выше проводимости кислоты, немонотонно изменяясь от  $0,12 \cdot 10^{-6}$  (натриевая соль) до  $21 \cdot 10^{-6}$  (литиевая соль) См/см. Квантовохимические расчеты показывают, что миграция протона по кислотному остатку в солях значительно облегчена по сравнению с кислотой.

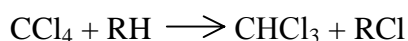
Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Федеральной целевой программы "Интеграция" (№2.1.- АО118) и РФФИ (№98-03-32580а).

АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ В ИНИЦИИРОВАНИИ И КАТАЛИЗЕ  
МЕТАТЕЗИСА С-СІ СВЯЗИ

Голубева Е.Н., Невская С.Н., Ковальский Д.А.

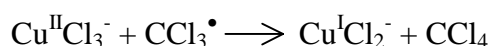
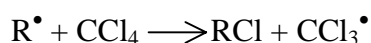
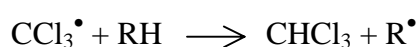
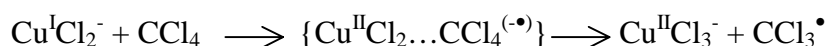
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

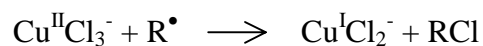
Реакция метатезиса С-СІ связи с участием четыреххлористого углерода и алканов



осуществляется в присутствии гетерогенизированных хлоридных комплексов меди с органическими лигандами по свободно-радикальному механизму [1]. В порах носителя существуют в равновесии несколько видов различных моноядерных комплексов меди, что затрудняет установления состава и природы активных частиц. В данной работе в условиях гомогенного катализа в качестве предшественника активной формы катализатора использовали лишь один вид комплексов меди (II) –  $(\text{NR}_4^+)_2\text{CuCl}_4^{2-}$  и меди (I)  $(\text{NR}_4^+\text{CuCl}_2^-)$ . Удельная активность этих систем оказалась значительно выше известных аналогов. При этом в условиях реакции на начальной стадии протекало быстрое восстановление Cu (II) до Cu (I); одновременно с высокой скоростью происходило образование продуктов метатезиса. Затем Cu (I) частично реокислялась в комплекс, содержащий, по-видимому, фрагмент  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_3^-$ . Окисление Cu (I) наблюдали и в случае хлоркупритных комплексов. Отсутствие продукта рекомбинации трихлорметильных радикалов (гексахлорэтана) и близкий к нулевому эффективный порядок реакции по меди позволили предположить, что в данном случае возможна регенерация активных центров за счет взаимодействия окисленных форм меди с органическими радикалами. Возобновляемость активных центров в данном случае позволяет говорить не только об инициировании, но и о катализе метатезиса С-СІ связи анионными комплексами меди.

На основании спектральных и кинетических данных предложена схема метатезиса, ключевыми стадиями которой являются





Решающую роль в катализе играют окислительно-восстановительные переходы Cu (I)-Cu (II), вероятность которых определяется потенциалом ионизации  $I$  и сродством к электрону  $A_E$  участвующих в процессе комплексов меди. Экспериментальное определение этих величин затруднено. Квантовохимические расчеты с использованием приближения эффективного потенциала остова SBK с описанием валентных оболочек в базисе STO 6-31G позволили оценить  $I$  и  $A_E$  для ряда комплексов и показали, что именно галогенидные анионные комплексы меди должны быть эффективны в катализе, тем самым подтвердив правомерность предложенной схемы метатезиса.

Тот факт, что ионы меди играют важнейшую роль как на стадии зарождения, так и в гибели радикалов, сопровождающейся регенерацией активных центров, обеспечивает количественное и селективное осуществление метатезиса C-Cl связи – нового типа реакций в химии полигалогенуглеводородов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 97-03-32073) и ФЦП «Интеграция» (грант К0093)*

1. Е.Н. Голубева, А.И. Кокорин, В.В. Смирнов, П.С. Воронцов, Д.А. Ковальский, Кинетика и катализ, 1998, т.39, №11, с.908-913

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОДУКТОВ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИЭФИРОВ И ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ С  
СИНЕРГИЧЕСКИМИ СМЕСЯМИ АНТИПИРЕНОВ.

Хатенко А.С., Островская Л.Е., Дзивицкая Г.Г., Василевская Л.Н., Ксенофонтов М.А.  
НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, г. Минск

Рассмотрены особенности термоокислительного разложения пенополиуретанов (ППУ) и определен характер взаимодействия огнегасящих добавок с полимерными матрицами при различном способе их введения в полимер. В качестве антипиренов использовали наполнители оксид алюминия (1), борную кислоту (2) и фосфогипс (3). Антипирен вводили в исходные компоненты и контролировали физико-химические изменения, происходящие в полученных системах. Кинетику процесса контролировали по расходу изоцианатных групп объемным химическим методом и по изменению вязкости системы в процессе ее формирования. Методом ДТА было проведено всестороннее исследование ППУ. Определено влияние состава антипиренов на характер термодеструкции полимера.

Экспериментальные данные указывают на сходство деструктивных процессов. Однако существуют и определенные различия. Трём обнаруженным областям термических превращений соответствует три типа физико-химических процессов, которые протекают в ходе нагрева. Температуры начала разложения наполненных полимеров составляют 180, 205 и 220°C для ППУ, содержащих оксид алюминия, борную кислоту и фосфогипс соответственно. Температуры потери 10 и 50% массы для этих же образцов равны 350, 370, 410 и 490, 500, 520°C. Следует заметить, что для исходного образца эти температуры ниже.

Для исходного и 1 образцов монотонное возрастание кривых ДТА начинается при комнатной температуре, для остальных выше 100°C. На кривой ДТГ отмечены пики, соответствующие максимальной скорости деструкции: для исходного и 1 при 330°C, для образца 2 при 415°C, для образца 3 при 370°C. При этом потеря массы полимера составляет 42% (исходный образец), 30% (образец 1), 18% (образцы 2 и 3).

Исследование спектрально-структурных характеристик и закономерностей взаимодействия полиэфирных и изоцианатных смесей с антипиреновыми наполнителями показали, что в ИК-спектрах полиэфиров и изоцианатов при

добавлении фосфогипса происходит уширение полос поглощения валентных колебаний СО-групп в области  $1000-1200\text{ см}^{-1}$ , при добавлении борной кислоты – изменение контуров полос поглощения валентных и деформационных колебаний  $\text{CH}_2$  и СО-групп в области  $2800-3000$ ,  $1300-1500$ ,  $1000-1200$  и  $960\text{ см}^{-1}$   $\delta$  (ОН) и свидетельствует об образовании водородных связей с карбонильными группами. Оксид алюминия практически не оказывает влияния на спектральные характеристики полиэфира и изоцианата.

В ИК-спектрах ППУ с добавлением антипиреновых наполнителей происходит смещение полос поглощения колебаний NH-групп в области  $3200-3400$  и  $1500-1550\text{ см}^{-1}$ , изменение полос поглощения колебаний СО-групп в области  $1700-1750$  и  $1000-1200\text{ см}^{-1}$ . Это дает основание полагать, что преобладающим типом водородной связи в ППУ является связь между уретановой группой и кислородом полиэфирной цепи. С увеличением содержания антипиренов доля связанных NH-групп возрастает, что свидетельствует о влиянии их на структуру пенополиуретанов.



## БИО- И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АЛЬТЕРНАНТНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИКЕТОНОВ.

Калинина И.Г., Белов Г.П.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Строго чередующиеся (альтернантные) алифатические поликетоны представляют собой сравнительно новый класс полимеров, термоокисление которых до наших работ не было изучено. Достоинством этих полимеров является их экологическая безопасность, так полиэтиленкетон (ПЭК) не обладает токсическими (фунгицидными) свойствами к микроорганизмам, о чем свидетельствует его способность к биобрастанию, и разрушается под действием солнечного света.

В работе изучали термоокисление ПЭК и полипропиленкетона (ППК), полученных сополимеризацией соответствующего олефина с монооксидом углерода на палладийсодержащих катализаторах.

По данным ДСК ПЭК - кристаллический полимер, на кривых плавления наблюдаются два эндотермических пика при температурах 113 и 228<sup>0</sup>С. Для более детального изучения процесса окисления удобным оказывается ППК, который по данным ДСК является полностью аморфным. Особенностью процесса окисления этих сополимеров является существенная зависимость кинетики реакции от того способа, которым подчиняется реакция окисления. Окислением сополимеров сопровождается образование большого количества летучих продуктов, количество которых в отсутствие поглотителя (тв. КОН) превышает количество поглощенного кислорода.

В случае окисления ППК до температуры 130-140<sup>0</sup>С скорость окисления возрастает, а далее снижается. Начало роста скорости соответствует энергии активации 70 кДж/моль, а снижение - -59 кДж/моль. Механизм этого явления связан с переходом от «стандартного» механизма окисления ( $R^* + O_2 \rightarrow RO_2^*$ ;  $RO_2^* + RH \rightarrow ROOH + R^*$ ) к механизму, существенную роль в котором играет распад радикала  $RO_2^*$ .

Экспериментально показано, что в реакции окисления участвуют не более 11% мономерных ППК. Такой ход кинетики хорошо согласуется с данной теорией окисления полимеров, согласно которой окислению подвергаются в первую очередь неупорядоченные участки аморфного полимерного вещества.

КИНЕТИКА ТЕПЛОТЫДЕЛЕНИЯ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПИРОЛИЗЕ  
ПОРИСТЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ОКИСЛЕНИИ КИСЛОРОДОМ  
ВОЗДУХА

Рубцов Ю.И., Казаков А.И., Рафеев В.А., Самойленко Н.Г., Манелис Г.Б.  
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Исследована кинетика теплотыделения в процессах деструкции угля Подмосковского бассейна, Кузбасского угля и Шатурского торфа в потоке аргона и при окислении указанных образцов в потоке воздуха и смесей воздуха с азотом при объемных скоростях подачи газа, обеспечивающих избыток окислителя в паровом пространстве и независимость скорости теплотыделения от скорости подачи газа. Скорость теплотыделения обоих процессов описывается кинетическим уравнением, полученным в рамках модели конденсированного вещества с широкой дисперсией реакционной способности ансамблей частиц и экспоненциальным ростом числа частиц в ансамблях с ростом энергии активации

$$dQ/dt = q \cdot k_{des} \cdot [1 + (e-1) \cdot h] \cdot \exp(-DE/RT),$$

где  $q = Q_{t,des} + r \cdot a$ ,  $Q_{t,des}$  - полный тепловой эффект деструкции,  $r$  - коэффициент пропорциональности в зависимости теплового эффекта окисления продуктов пиролиза от объемной доли кислорода в газе ( $a$ ),  $k_{des} = [k_{0,des} R \cdot T / DE \cdot (1 - 1/e)] \cdot \exp(-E_{min}/RT)$ ,  $k_{0,des}$  - предэкспоненциальный множитель констант скоростей реакции в твердом теле,  $E_{min}$  - наименьшее значение энергии активации в распределении,  $DE$  - интервал изменения энергий активации,  $h = Q / (Q_{t,des} + r \cdot a)$  - глубина реакции. При подстановке установленных численных значений параметров в формулу для скорости теплотыделения при окислении угля Подмосковского бассейна получено выражение

$$dQ/dt = (25000 + 3,04105 \cdot a) \cdot T \cdot \exp(-73500/RT) \cdot [1 + 1,72Q / (8070 + 9,64104 \cdot a)] \cdot \exp(-4300/T) \text{ (дж/с)}$$

и для скорости теплотыделения при окислении торфа, соответственно,  
 $dQ/dt = (540 + 1,04104 \cdot a) \cdot T \cdot \exp(-71000/RT) \cdot [1 + 1,72q / (4560 + 8,84104 \cdot a)] \cdot \exp(-3300/T) \text{ (дж/с)}$

Тот факт, что кинетические закономерности пиролиза и окисления совершенно подобны, однозначно свидетельствует о ведущей роли пиролиза в процессе окисления. Очевидно, что в процессе пиролиза в качестве промежуточных нестабильных продуктов возникает значительное количество свободных радикалов. В присутствии кислорода образующиеся за счет деструкции макрорадикалы достаточно быстро

(гораздо быстрее валентнонасыщенных молекул) реагируют с молекулой кислорода, образуя первичный перекисный радикал, который взаимодействует с различными органическими молекулами и превращается в конечные продукты окисления, т.е. пиролиз угля является стадией инициирования для цепного процесса окисления.

Выполнен анализ закономерностей окисления твердого пористого материала от скорости подачи в него окислителя. Показано, что для начальной скорости окисления без вклада пиролиза эта зависимость имеет вид:

$(dQ/dt)_{t=0} = (WQ_p a / nRT)(1 - e^{-(knRT\tau V/Wp)})$ , где  $W$ - скорость подачи воздуха,  $Q$ - теплота окисления,  $p$ -давление воздуха,  $n$ - число молей окислителя, расходуемое на окисление 1г твердого горючего,  $T$ - температура, при которой измеряется скорость газа  $W$ ,  $k$ - константа скорости окисления,  $\tau$ -плотность образца,  $V$ -объем образца. При малых значениях  $W$  эта зависимость имеет ассимптоту:

$$(dQ/dt)_{t=0} = W Q_p a / nRT,$$

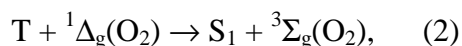
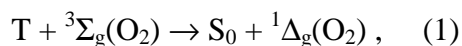
скорость тепловыделения пропорциональна скорости подачи окислителя и не зависит от кинетических параметров окисления, окислению подвергается только часть образца, со стороны которой поступает воздух в систему, в остальном объеме идет пиролиз без окисления. Показано, что скорость окисления угля, подвергавшегося пиролизу без доступа кислорода, выше, чем на той же стадии пиролиза в присутствии кислорода, причем это увеличение пропорционально степени пиролиза к моменту поступления кислорода в образец. Полученные результаты позволят получить обобщенное для любых условий эксперимента кинетическое уравнение для скорости тепловыделения за счет окисления твердого продукта кислородом воздуха.

## КИНЕТИКА РЕАКЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА С НЕПОДВИЖНЫМИ СЕНСИБИЛИЗАТОРАМИ

Кучеренко М.Г.

Оренбургский государственный университет, 460352 Оренбург, rphys@osu.ac.ru

В некоторых кислородопроницаемых твердых матрицах (полимерах, пористых структурах), а также на поверхностях, подвижность молекул  $O_2$  может быть достаточно высокой, так что реакции с участием кислорода получают там эффективное развитие. Молекулы же органических соединений, типа производных полиаценов, используемых в качестве фотосенсибилизаторов синглетных состояний  $^1\Sigma_g^+(O_2)$ ,  $^1\Delta_g(O_2)$ , как правило, остаются иммобилизованными. Процесс генерации этих состояний возможен лишь благодаря миграции кислорода в окрестность локализованных центров. Реакция с участием сенсибилизатора в возбужденном триплетном (Т) состоянии и молекул  $O_2$  протекает по схеме



где  $S_0$ ,  $S_1$  - основное и первое возбужденное синглетные состояния органической молекулы, т.е. помимо генерации  $^1\Delta_g$ -возбуждений на первом этапе (1), возможно взаимодействие разнородных электронных возбуждений (в духе обратной связи): синглетный кислород - Т-сенсибилизатор. Реакция (2) обеспечивает увеличение интенсивности замедленной флуоресценции (ЗФ) сенсибилизатора, в связи с восстановлением в многостадийном процессе трансформации энергии электронного возбуждения флуорогенного состояния  $S_1$ . В работах [1,2] исследовалась люминесценция окрашенных полимерных пленок в атмосфере  $O_2$ , и был произведен анализ кинетики кислородоиндуцированного свечения сенсибилизаторов в приближении теории среднего поля. В [3-4] для прецизионного описания кинетики реакций (1-2) разработана корреляционная теория, оперирующая многочастичными функциями распределения. Базовые кинетические уравнения для многоточечных плотностей представлялись в ней в виде бесконечной цепочечной иерархической структуры, которая превращалась в замкнутую систему уравнений после

использования суперпозиционного приближения Кирквуда для трехчастичных распределений.

В экспериментах, в качестве жестких пористых матриц нами использовались анодированные поверхности алюминия и силикохромные сорбенты [5], которые активировались красителями флуоресцеинового ряда. Установлено, что характер протекания двустадийной реакции тушения-аннигиляции (1-2) в пористых системах в значительной степени определяется размещением адсорбированных молекул красителя в порах и эффективностью посещения мест локализации адсорбата диффундирующими молекулами кислорода. Для различных сорбентов кинетика кислородоиндуцированных фотореакций качественно различается. Нами разработаны математические модели кинетических процессов (1-2) для пористых структурированных сред [5,6]. Описание кинетики химических реакций в гетероструктурах представляет собой сложную задачу даже для простейших одноэтапных процессов (1). В более же сложных случаях, при наличии нескольких стадий превращения, трудности анализа становятся еще более значительными, что связано с возрастающим влиянием корреляционных эффектов на развитие реакции. Отсутствие пространственной однородности в структурированных системах требует учета корреляций межчастичного распределения, не только вызванных реакциями, но и связанных со строением матрицы.

Описание кинетики реакций при планарной диффузии подвижных частиц было осуществлено на основе специально введенной функции плотности вероятности  $\rho_{\Delta}(r, t - t')$ , которая удовлетворяет диффузионному уравнению с реакционным членом. Радиальное сферически симметричное  $n_{\Delta}(r, t)$ - распределение  $^1\Delta_g$ -возбуждений относительно произвольного T-центра представлено выражением

$$n_{\Delta}(r, t) = 2\pi \cdot r_0 \cdot D_{\Sigma} \int_0^t \rho_{\Delta}(r, t - t') \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial r} n_{\Sigma}(r, t') \right]_{r_0} n_T(t') \cdot dt'$$

Здесь  $D_{\Sigma}$  - коэффициент диффузии молекул  $O_2$ ;  $r_0$  - радиус реакции;  $n_T(t)$  - концентрация T-центров в момент времени  $t$ . Кроме того были разработаны модели, учитывающие фронтальный транспорт молекул  $O_2$  к плоской поверхности раздела фаз и одномерную миграцию кислорода в глубоких цилиндрических порах с несколькими T-центрами [5]. В последнем случае для описания кинетики использовался формализм одночастичной плотности вероятности  $\rho_{\Delta}(x, t-t')$ , разработанный для двумерной задачи

в [5,6]. В приведенном подходе учтено, также, влияние дна поры (эффект отражения частиц). Учет корреляционных эффектов в задачах лазерного управления кинетикой реакций (1-2) произведен в [7]. Показана возможность подавления генерации синглетного кислорода мощным лазерным импульсом.

Последние результаты автора в развитие данной темы связаны с разработкой нового формализма, позволяющего более простым способом получать выражения для распределений реагирующих частиц в матрице, а также для временной зависимости интенсивности замедленной флуоресценции сенсibilизатора, обусловленной кросс-аннигиляцией триплетных центров с  $^1\Delta_g$ -возбуждениями  $O_2$ . Учет аннигиляционной стадии реакции произведен на основе теории броуновского движения частиц в системе с коррелированным расположением источников-стоков. Обсуждается роль флуктуационных эффектов в кинетике таких процессов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32264 а).

### Литература

1. Г.А.Кецле, М.Г.Кучеренко, Р.М.Якупов // Опт. спектр. 1989, Т.67, С.1090;
2. М.Г.Кучеренко, М.П.Мельник, Р.М.Якупов./ Изв. АН СССР. С. физ. 1989. Т.54, С. 489
3. М.Г. Кучеренко. Химическая. физика // 1993. Т.12. №12. С. 1581-1589.
4. М.Г. Кучеренко. Chemical Physics // 1994. V.179. P. 279-286.
5. М.Г. Кучеренко, Г.А. Кецле. // Functional Materials. 1996. V.3. N4. P. 449-455.
6. М.Г. Кучеренко. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ, 1997, 386 с.
7. М.Г. Кучеренко, Г.А. Кецле // Изв. РАН. Сер. физ. 1999, Т.63, С. 1149.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ С-Н И С-С СВЯЗЕЙ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ С  
УЧАСТИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

Куликова В.С.

Институт проблем химической физики РАН, Московская обл. Черноголовка

Изучено катализируемое соединениями железа окисление легких ( $C_2 - C_5$ ) алканов перекисью водорода в ацетонитриле при комнатной температуре (см. таблицу 1).

**Таблица 1.** Выход продуктов окисления ряда алканов в системе  $LFe + H_2O_2$  при  $20^\circ C$ .

Субстрат Условия <sup>*)</sup>	Этан (1,4М) [Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]=2mM [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=200mM	Пропан (1,4М) [Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]=4mM [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=400mM	н-Гексан (0,3М) [Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]=4mM [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=400mM	н-Гексан (0,3М) [ПОМ <sup>**</sup> ]=2 mM [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=400mM
Анализируемые методом ГХ продукты (mM) после восстановления пробы с помощью NaBH <sub>4</sub> .	Этанол 23	Пропанол-1 22	Гексанол-1 4	Гексанол-1 1
	Метанол 5	Пропанол-2 63	Гексанол-2 18	Гексанол-2 7
		Метанол 3	Гексанол-3 18	Гексанол-3 5
		Этанол 5	Метанол 3	Метанол 2
			Этанол 5	Этанол 0,4
			Пропанол-1 1	Пропанол-1 0
			Бутанол-1 1	Бутанол-1 0,2
		Пентанол-1 0,3	Пентанол-1 0	

<sup>\*)</sup>Время реакции при использовании Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> - 10 мин, для ПОМ - 3 суток.

<sup>\*\*)</sup>ПОМ - полиоксометаллат - [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>35</sub>H<sub>2,5</sub>[SiW<sub>10</sub>{Fe(H<sub>2</sub>O)}<sub>2</sub>O<sub>38</sub>]H<sub>2</sub>O

Подробный анализ продуктов окисления С-Н связей показывает, что они включают в себя соответствующие алкилгидроперекиси, спирты и альдегиды (либо кетоны).

Наряду с продуктами окисления С-Н связей замечено значительное количество продуктов разрыва С-С связей (см. таблицу 1). Подробный анализ этих продуктов показывает, что они также включают соответствующие гидроперекиси, спирты и альдегиды. Кинетические исследования показали, что количество продуктов разрыва

C-C связей растет во времени по отношению к продуктам окисления C-H связей (см. таблицу 2).

**Таблица 2.** Зависимость от времени соотношения суммарных продуктов окисления C-C и C-H связей ( $P_{C-C}/P_{C-H}$ ) пропана и гексана в системе  $Fe(ClO_4)_3 + H_2O_2$ .

Время (мин.)	2	10	30
$P_{C-C}/P_{C-H}$ (%)			
для пропана	6	9	11
для гексана	15	27	40

Замена  $Fe(ClO_4)_3$  на полиоксометаллат (см. таблицу 1) не меняет значительно общего соотношения  $P_{C-C}/P_{C-H}$  продуктов окисления н-гексана, однако количественные изменения в выходе отдельных спиртов указывают на проявления стерических затруднений при атаке окислителем C-H и C-C связей у третьего атома C н-гексана по сравнению со вторым. Этот результат свидетельствует об участии комплекса железа в исследуемых реакциях.

Введение в реакцию окисления алканов, катализируемую  $Fe(ClO_4)_3$ , ловушки  $RO_2^\bullet$  радикалов - три-tert-бутил фенола (от 0,05M) приводило к уменьшению соотношения  $P_{C-C}/P_{C-H}$ .

Известно, что гидроперекисные ( $RO_2^\bullet$ ) радикалы, возникающие при цепном жидкофазном окислении алкана, могут распадаться с разрывом C-C связи, однако: 1) скорость этой реакции невелика по сравнению со скоростью реакции гидроперекисного радикала с RH или  $H_2O_2$  (>0,1%), 2) в результате такого распада должны получаться кетоны и непредельные соединения, в то время как мы наблюдаем в основном отрыв метильных и этильных радикалов. Вместе с тем, скорость и механизм реакций пероксорадикалов в координационной сфере ионов металлов практически не изучены.

Таким образом, обнаруженный нами разрыв C-C связи при каталитическом окислении легких алканов в мягких условиях, возможно, является примером еще неизвестного механизма подобных реакций.



## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ Cu/ZSM-5, Pd/ZSM-5, Cu-Pd/ZSM-5 В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА.

Олексенко Л.П., Яцимирский В.К., Тельбиз Г.М., Кузьмич И.В.

Киевский университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина

Известно, что Cu-содержащие цеолиты ZSM-5 являются активными катализаторами многих гетерогенных газофазных реакций, в частности, полного окисления алканов, разложения оксидов азота, гидрирования ароматических углеводородов, олефинов, кетонов и др. Но при этом практически отсутствуют данные о каталитической активности цеолитных систем, модифицированных введением в них ионов второго активного металла.

Нами была изучена каталитическая активность Cu- и Pd-содержащих цеолитов на основе HZSM-5 и эрионита в реакциях окисления водорода и монооксида углерода, а также взаимное влияние двух активных компонентов Cu и Pd, стабилизируемых матрицей цеолита ZSM-5, на его каталитические свойства в реакции окисления монооксида углерода при введении второго активного металла в цеолит.

Катализаторы были получены методом ионного обмена из растворов тетрааммиаката и ацетата меди и обработаны в токе водорода при атмосферном давлении при температуре 350-400<sup>0</sup>С в режиме постепенного нагревания. Каталитическую активность цеолитов исследовали в реакциях окисления водорода и монооксида углерода в реакционной газовой смеси с избытком кислорода (2%Н<sub>2</sub>+20%О<sub>2</sub> и 2%СО+20%О<sub>2</sub>).

Каталитические исследования Cu- и Pd-содержащих цеолитов были проведены на основе двух цеолитов - HZSM-5 и эрионит. Было найдено, что для медьсодержащих цеолитов, полученных из Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, в реакции окисления СО большую каталитическую активность имеет образец 1,85% Cu/ZSM-5, по сравнению с 3,1% Cu-эрионит. Это связано с тем, что катализатор 1,85% Cu/ZSM-5, согласно спектрам ЭПР, содержит кластеры меди в каналах цеолита, что благоприятно для окисления СО. Зависимости скорости реакции окисления СО от температуры характеризуются наличием гистерезиса и критичностью по температуре для Cu-содержащих образцов обоих цеолитов. В случае каталитического окисления водорода на исследуемых системах наблюдается диаметрально противоположная ситуация - максимальную активность имеет тот катализатор, на поверхности которого образуются изолированные

ионы металла, большее количество которых содержится в 3,1% Cu-эрионите. При этом гистерезисные явления на температурных зависимостях скорости реакции окисления водорода наблюдаются только для Cu/ZSM-5, а в случае Cu-эрионита наблюдается совпадение зависимости скорости реакции от температуры при ее повышении и снижении. Активность палладийцеолитных систем одинаково высокая для обоих цеолитов - полное превращение для них фиксируется при 0<sup>0</sup>C.

Катализаторы Cu/ZSM-5, полученные методом ионного обмена из раствора Cu[NH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, имеют более высокую каталитическую активность по сравнению с образцами, полученными из раствора ацетата меди. Взаимное влияние двух активных компонентов Cu и Pd, стабилизируемых матрицей цеолита, изучено на основе ZSM-5 с использованием метода ионного обмена из растворов Cu[NH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> и Pd[NH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.

Биметаллические Cu-Pd и Pd-Cu системы с разным соотношением металлов в них, но при постоянном содержании палладия - 0,5% Pd получили, используя разную последовательность введения металлов в цеолит. Было установлено, что образец Cu-Pd/ZSM-5 проявляет более высокую каталитическую активность по сравнению с Pd-Cu/ZSM-5, что по данным ИК-спектров адсорбированного СО можно объяснить более слабым взаимодействием монооксида углерода с атомами Pd, поскольку они экранированы атомами меди.

Введение Cu в Pd/ZSM-5 приводит к снижению температуры полного превращения СО на 30<sup>0</sup>C, а введение Pd в Cu-содержащий цеолит ZSM-5 - на 130<sup>0</sup>C. Порядок введения меди и палладия в биметаллических цеолитах практически не влияет на каталитическую активность Cu-Pd и Pd-Cu систем. Но в целом введение второго металла в цеолитную матрицу значительно улучшает каталитические свойства Cu/ZSM-5 и Pd/ZSM-5.

## КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ ПОТОКА В ФАЗОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ ДЛЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА

Медведев А.В.

МГУ, Химический факультет, Москва, 119899.

В настоящее время в теоретической кинетике пристальное внимание исследователей привлекает метод расчета констант скорости химических реакций, основанный на построении и анализе автокорреляционных функций реакционного потока [1]. С другой стороны, в исследованиях кинетики таких процессов, как распад слабосвязанных комплексов, успешно применяются современные методы классической механики и нелинейной динамики [2-5]. В свете этих тенденций перспективным представляется обобщение идеологии метода корреляционных функций потока для рассмотрения классической динамики некоторых систем в фазовом пространстве.

Разработанный метод расчета констант скорости мономолекулярного распада использует представление автокорреляционных функций потока через контрольные поверхности в фазовом пространстве. Анализ автокорреляционных функций дает возможность непосредственно получать значения констант скорости, предсказываемые стандартными статистическими теориями [2], а также вычислять динамические поправки к ним.

Вариант данного метода применен для расчета констант скорости колебательной диссоциации Ван-дер-ваальсова комплекса  $\text{He} \cdots \text{I}_2(\text{V})$ . В качестве контрольной поверхности была использована невозмущенная сепаратриса связанного движения межмолекулярной колебательной степени свободы.

Результаты расчетов, полученные для нескольких значений исходного колебательного возбуждения фрагмента  $\text{I}_2$ , правильно воспроизводят данные, полученные в рамках теории переходного состояния [2]. Анализ поведения автокорреляционной функции потока на конечных временах дает поправку к статистической оценке, которая уменьшает ее на 40-50%, и приводит к существенно лучшему согласию с оценками скоростей, получаемыми при использовании классических динамических методов [4,5].

Работа выполняется при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 95-03-09710) и Российского Фонда Фундаментального Естествознания (Санкт-Петербург).

Литература

1. *Miller W.H., Schwartz S.D., Tromp J.W.*// J.Chem.Phys., 1983, **79**, p.4889.
2. *Gray S.K., Rice S. A., Davis M. J.*// J.Phys.Chem., 1986, **90**, p.3470.
3. *Granovsky A.A., Medvedev A.V., Buchachenko A.A., Stepanov N.F.*// J.Chem.Phys., 1998, **108**, p.6282.
4. *Davis M.J., Gray S. K.*// J.Chem.Phys., 1986, **84**, p.5389.
5. *Buchachenko A.A., Stepanov N.F.*// J.Chem.Phys., 1993, **93**, p.5486.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ  
ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СРЕД ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕТАЛЛАМ НА  
ПРИМЕРЕ СИСТЕМ Cu – RNaL -ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД.

Осипчук Д.А., Нифонтова Г.А.

Подмосковный филиал Московского государственного университета им. М.В.  
Ломоносова в Черноголовке, химическое отделение; Институт проблем химической  
физики в Черноголовке РАН

Процессы окисления металлов в донорно-акцепторных средах представляют интерес в качестве одного из направлений в синтезе координационных соединений, технологии извлечения благородных металлов из руд и отработанных катализаторов, а также с исследовательской точки зрения. Изучение растворения меди в системе DMSO-HBr (водный) показало наличие двух максимумов скорости: один - в области высоких концентраций DMSO, другой – в области высоких концентраций HBr.

Активность среды по отношению к переходным металлам и строение конечных продуктов сильно зависит от условий проведения реакции: количества находящейся в системе воды, температуры, наличия комплексообразователей и ионов переходных металлов. Можно предположить два пути окисления металла. Окислитель может накапливаться в объеме как устойчивое соединение или существовать в равновесных концентрациях в виде активной частицы (DMSO – HGal; HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Второй путь предполагает взаимодействие компонентов смеси с образованием молекулярных ассоциатов, проявляющих активность только на поверхности металла (DMSO-RGal, R-алкил). Для выяснения роли различных факторов на кинетику процесса исследуются безводные системы донорно-акцепторного типа: DMSO-CCl<sub>4</sub>, DMSO-NH<sub>4</sub>Cl с добавками дипиридила, солей металлов, воды.

Найдено, что добавки пиридила и солей окисляемого металла значительно увеличивают скорость растворения, что можно объяснить стабилизацией продуктов в безводной среде за счет комплексообразования и поляризующей ролью солей соответственно. Вода вызывает значительно меньшее уменьшение скорости, чем в случае систем DMSO-HGal, что можно объяснить слабой чувствительностью молекулярного механизма к количеству воды по сравнению с ионным.

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 98-03-32653а) и Федеральной целевой программы «Интеграция» (проект 2.1.-АО118/99) .

МОДЕЛИРОВАНИЕ СООТНОШЕНИЙ СОСТАВ-СТРУКТУРА-СВОЙСТВА  
ГИПОФОСФИТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИЯХ ТВЕРДОФАЗНОГО ТЕРМО- И  
ФОТОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ.

Павлюхина Л.А.<sup>1)</sup>, Одегова Г.В.<sup>2)</sup>, Кузьмина С.Л.<sup>1)</sup>, Болдырев В.В.<sup>1)</sup>

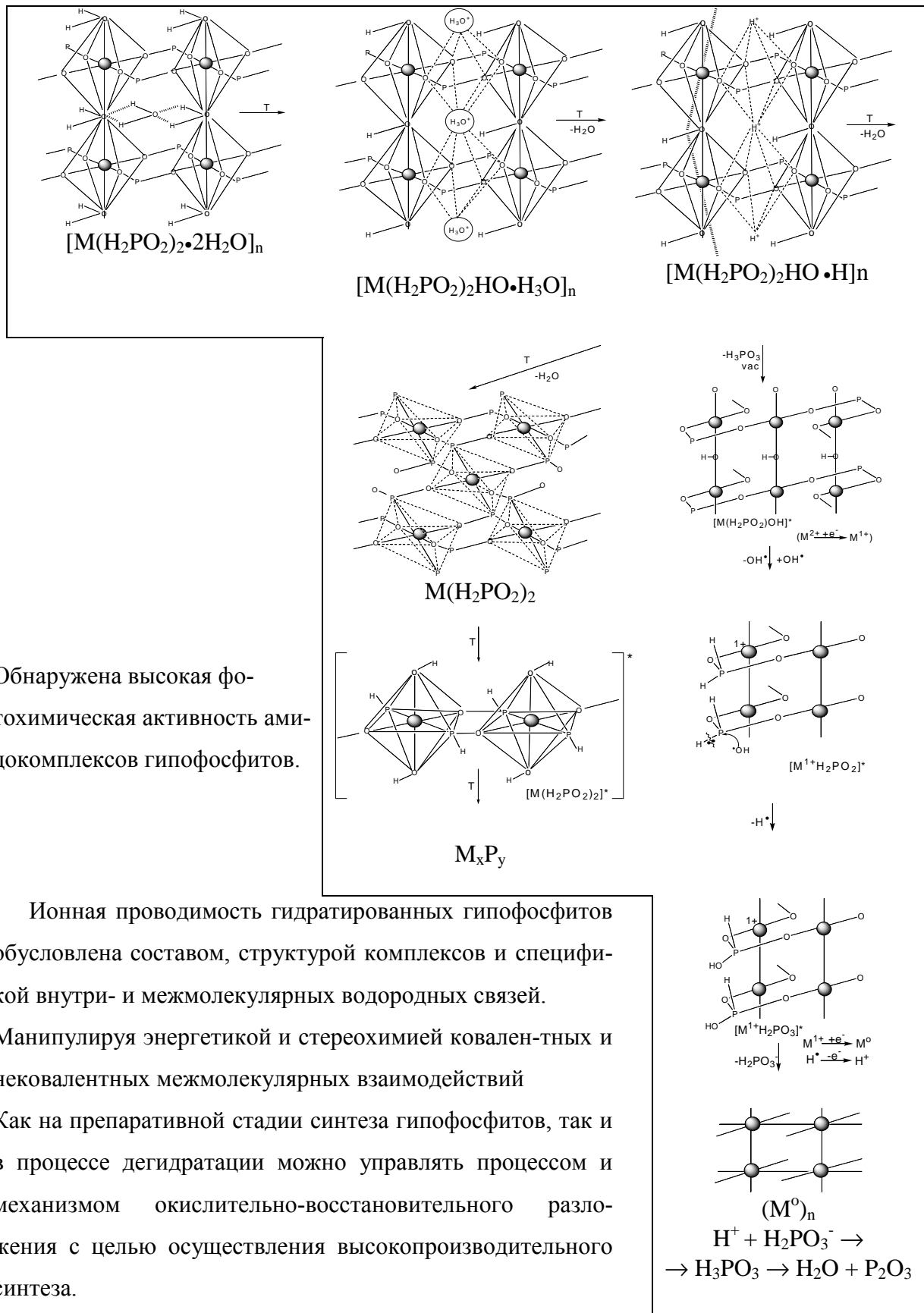
1 - Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск  
(Россия)

2 - Институт катализа им. Борескова СО РАН, Новосибирск (Россия)

Гипофосфиты переходных 3d-металлов общей формулы  $M(H_2PO_2)_2 \cdot (H_2O)_n (NH_3)_m$ , где  $M=Co(II), Ni(II), Cu(II)$ ;  $n=0-6$ ,  $m=0-2$  представляют большой интерес для процессов твердофазной металлизации поверхности полимерных материалов, оксидной керамики, для получения металлических высокодисперсных нанесенных катализаторов и т.д. Механизм окислительно-восстановительного разложения гипофосфитов определяется количеством и соотношением аква- и аммино-лигандов в составе комплексов, степенью гидратации, а также особенностями их кристаллической структуры. Исследования гипофосфитов методами масс-спектрометрии, колебательной и электронной спектроскопии и термохимическими методами показали, что гексаакво-гидраты гипофосфитов обладают полимерной структурой с мостиковыми  $\mu-(O,O')$  гипофосфит-ионами и заслоненной конфигурацией  $PH_2$ -групп. Вода и аммиак могут входить в структуру соединений в виде гидроксо- и амидомостиков и принимать активное участие в реакциях разложения. Стабилизация гидроксо- и амидомостиковой системы лигандов может осуществляться противоионами  $H_3O^+$  и  $NH_4^+$ , расположенными регулярно в тех или иных позициях кристаллической решетки. При этом 4 молекулы воды находятся в аксиальных гофрированных слоях, они связаны с  $PH_2$ -группами Н-связями и стабилизируют экваториальную  $\mu-(O,O')$ -систему лигандов. Найдена генетическая связь структуры ионных гипофосфитов ( $K^+, Na^+, Ca^{2+}, Zn^{2+}$ ) со структурой гипофосфитов переходных металлов ( $M(II), M(III), M(IV)$ ).

Теоретическое и экспериментальное моделирование структуры и реакций дегидратации гексааквогидратов показало, что таутомерная форма этих соединений с  $MO_4P_2$  полиэдрами представляет собой плотноупакованные структуры гипофосфитов, ответственные за образование фосфидной фазы в продуктах разложения (Рис.1). Термо- и фотохимическое разложение гидратированных гипофосфитов или амидокомплексов приводит к образованию преимущественно металлической фазы.

Рисунок 1. Схема окислительно-восстановительного разложения  $M(H_2PO_2)_2 \cdot 2H_2O$ .





КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ PbSe ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И В УСЛОВИЯХ  
СОСУЩЕСТВОВАНИЯ 3-Х ФАЗ (ПЖК).

Тихонов Е.В., Яшина Л.В., Штанов В.И.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет.

Для синтеза монокристаллов полупроводников класса  $A^{IV}B^{VI}$  используются методы кристаллизации из расплава, газовой фазы, а также метод «пар-жидкость-кристалл». Использование трехфазного источника позволяет стабилизировать парциальные давления компонентов, так как в процессе испарения меняется не состав фаз, а их соотношение. Для подбора оптимальных условий метода необходимо знать лимитирующую стадию роста, а также механизмы поверхностных процессов. Изучение кинетических закономерностей процессов, сопровождающих рост кристаллов, служит для минимизации временных приращиваний кристаллов без ухудшения их структурного совершенства. Процесс роста по методу ПЖК состоит из нескольких стадий, таких как плавление твёрдой фазы, перенос вещества в жидкой фазе, испарение с поверхности жидкости, перенос вещества в газовой фазе, конденсация и кристаллизация. Лимитирующими стадиями могут быть массоперенос в жидкости, в газовой фазе, а также конденсация паров или кристаллизация. Данная работа посвящена исследованию влияния процессов массопереноса в жидкой фазе и конденсации на скорость роста кристаллов PbSe.

Так как слой жидкой фазы на источнике имеет большую протяженность, ограничения скорости роста за счет переноса в жидкости наиболее вероятны в зоне источника. В связи с этим исследовалась зависимость скорости роста от высоты столба жидкости в зоне источника. Различная высота столба жидкости при прочих равных условиях достигается путем варьирования интегрального состава загрузки, при этом состав фаз, находящихся в равновесии, при этом не изменяется. Состав загрузки выбирали согласно фазовой диаграмме системы Pb-Se. Исследование процесса кристаллизации из газовой фазы проводилось методом оптических наблюдений.

В результате было установлено, что для ПЖК процессы в жидкой фазе не влияют на скорость роста, а для «пар-кристалл» скорость роста в используемых условиях определяется поверхностными процессами, вероятнее всего поверхностной диффузией.

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

## ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОРОТКОЖИВУЩИХ РАДИКАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ.

Багрянская Е.Г., Сагдеев Р.З.

Международный Томографический центр СО РАН.

В докладе приведен обзор работ по изучению спиновой динамики и химической кинетики промежуточных короткоживущих нейтральных радикалов и ион-радикалов методом Динамической Поляризации Ядер (ДПЯ) в сильных и слабых магнитных полях. Впервые возможность использования эффектов ДПЯ для изучения промежуточных короткоживущих радикалов была рассмотрена в работе [1]. Накачка ЭПР переходов в короткоживущих радикалах приводит к созданию ДПЯ радикалов, которая при рекомбинации переносится в диамагнитные продукты и сохраняется в течение длительного времени - времени ядерной релаксации диамагнитных продуктов. Происходит химическое накопление ядерной поляризации и появляется возможность исследовать спектры ЭПР и процессы электронно-ядерной кросс-релаксации короткоживущих радикалов по спектрам ЯМР их диамагнитных продуктов. В докладе рассмотрены основные закономерности формирования ДПЯ промежуточных нейтральных радикалов, способы разделения вкладов в поляризацию ДПЯ и Стимулированной поляризации ядер [2,3]. Как показано в работах [3] ДПЯ свидетельствует о наличии эффективной кросс-релаксации, а по знаку ДПЯ легко определить механизм кросс-релаксации. В докладе приводятся результаты исследования процессов кросс-релаксации для целого ряда короткоживущих радикалов в растворах [4]. Экспериментально и теоретически показано, что при наличии интенсивной мультиплетной Химической Поляризации Электронов спектры ДПЯ также имеют мультиплетную структуру, причем отношение интенсивности линий в спектре ДПЯ равно отношению интенсивности линий в спектре ХПЭ. Исследование радикалов  $(\text{CH}_3)_2\text{CX}$  для  $X = \text{CH}_3, \text{OH}, \text{D}, \text{C}(\text{O})\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$  однозначно свидетельствует о наличие эффективной электронно-ядерной кросс-релаксации с ( $\Delta m=0$ ) для трет-бутильного и 2-гидрокси-пропильного радикалов. В то же время ДПЯ для 2-ацетильного-2-пропильного и кумильного радикалов пренебрежимо мала. Отсутствие эффективной кросс-релаксации для радикалов с плоской структурой позволило сделать вывод о механизме кросс-релаксации и важной роли внутримолекулярного движения радикалов.

Исследование эффектов ДПЯ в слабых магнитных полях в ион-радикальных реакциях в присутствии вырожденного электронного обмена (ВЭО) были выполнены в ряде работ [5-7]. Предложен механизм явления, показано, что основные особенности этого эффекта заключаются в механизме кросс-релаксации, который формируется в результате реакции перезарядки и смешивания волновых функций в слабом поле. В отличие от сильного магнитного поля, где волновые функции радикала представляют собой произведения волновых функций электрона и ядра, в слабом магнитном поле волновые функции смешаны. Реакции ион-молекулярной перезарядки вызывают модуляцию взаимодействия электрона с ядрами, что приводит к фазовой и населенностной релаксации ядерных спинов [5,6]. Рассмотрены результаты применения метода ДПЯ совместно с методом ЭПР с временным разрешением для идентификации радикальных частиц, образующихся при фотолизе гетероароматических азинов в присутствии диметиланилина в полярных средах [7]. В докладе также рассмотрены особенности влияния рч-магнитных полей на ядерную поляризацию короткоживущих нейтральных радикалов в слабых магнитных полях [8,9]. На примере фотолиза фосфонильных соединений показано, что метод позволяет исследовать электронно-ядерные переходы в промежуточных радикалах, получать информацию о временах релаксации радикалов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ: 9915-96-43, 99-03-32459.

1. Гришин Ю.А., Гоголев А.З., Багрянская Е.Г. и др. ДАН, 255(1980) 1160.
2. Bagryanskaya E.G., Sagdeev R.Z., Kinetic and Mechanistic Aspects of Stimulated Nuclear polarization, Prog. in Reac. Kinetics 18 (1993) 63.
3. Bagryanskaya E.G., Grishin Yu.A., Avdievich N.I., Sagdeev R.Z., Chem. Phys. Lett., 128 (1986) 162.
4. E.G. Bagryanskaya, G.S. Ananchenko, T. Nagashima, K. Maeda, H. Paul, J. Phys. Chem. 1999, принято в печать.
5. Bagryanskaya E.G., Lukzen N.N., Koptuyug I.V., Sagdeev R.Z., Usacheva M.N., Appl. Magn. Res., 1 (1990) 431.
6. V.R. Gorelik, E.V. Bagryanskaya, N.N. Lukzen, I.V. Koptuyug, V.V. Perov, R.Z. Sagdeev, J. Phys. Chem. 100 (1996) 5800.
7. V.R. Gorelik, E.V. Bagryanskaya, Usacheva M.N., R.Z. Sagdeev, готовится к печати.
8. G.S. Ananchenko, E.G. Bagryanskaya, R.Z. Sagdeev, Chem. Phys. Lett. 282(1998), 450-455.
9. G.S. Ananchenko, E.G. Bagryanskaya, R.Z. Sagdeev, M. Forbes, J. Phys. Chem. 1999, принято в печать.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНЫХ ПАР В ГОМОГЕННОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ  
ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР С ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕМ ВНЕШНЕГО  
МАГНИТНОГО ПОЛЯ.

Федин М.В., Багрянская Е.Г.

Международный Томографический Центр СО РАН

Метод Химической Поляризации Ядер с Переключением Внешнего Магнитного Поля (ХПЯ ПВМП) позволяет изучать кинетику фотохимических реакций. Метод включает быстрое ( $\sim 2$  нс) переключение внешнего магнитного поля в течение формирования поляризации. Зависимость ХПЯ от задержки времени  $\tau$  между импульсом лазера и моментом переключения поля называется кинетикой ХПЯ ПВМП и несет информацию о кинетических параметрах изучаемых реакций.

Ранее [1] метод ХПЯ ПВМП был применен к изучению мицеллизованных радикальных пар (РП). В настоящей работе метод применен к РП в гомогенном растворе. Для теоретического описания подход, развитый в работе [2], был модифицирован для ХПЯ ПВМП и распространен на случай слабых магнитных полей, в которых и проводились исследования. Показано, что кинетика ХПЯ ПВМП в гомогенном растворе определяется скоростями химической реакции и релаксации электронно-ядерных уровней в радикалах.

Экспериментально исследованы реакции фотолиза дибензилкетона и дитретбутилкетона в бензоле.

Полученная кинетика ХПЯ ПВМП дибензилкетона имеет быстрый спад  $\sim 200$  нс, определяющийся скоростью декарбонирования. Расчет кинетики с использованием константы скорости декарбонирования  $\sim 6 \cdot 10^6$  с<sup>-1</sup> [3] дает хорошее согласие с экспериментом. Кинетика ХПЯ ПВМП продукта реакции дибензила является моноэкспонентой, спадающей с характерным временем  $\sim 2$  мкс. Экспериментальная кинетика ХПЯ ПВМП не зависит от начальной концентрации радикалов  $R_0$  в диапазоне  $2 \cdot 10^{-5} \div 6 \cdot 10^{-5}$  М и определяется скоростью электронно-ядерной релаксации в бензильном радикале. Полученное значение скорости электронно-ядерной релаксации в поле 2.0 мТ составляет  $5 \cdot 10^5$  с<sup>-1</sup>.

Кинетика ХПЯ ПВМП в реакции фотолиза дитретбутилкетона в бензоле была зарегистрирована по протонам продуктов диспропорционирования двух третбутильных

радикалов. Моноэкспоненциальный спад кинетики определялся скоростью электронно-ядерной релаксации в третбутильном радикале, полученное значение которой в поле 2.0 мТ составило  $1.5 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ .

Таким образом, метод ХПЯ ПВМП позволяет изучать кинетику фотохимических реакций в гомогенном растворе и получать времена релаксации электронно-ядерных уровней радикалов в слабом магнитном поле.

Проект поддержан грантами РФФИ № 99-15-96043 и № 99-03-32459.

1. M. V. Fedin, E. G. Bagryanskaya, P. A. Purtov, J. Chem. Phys. Vol.11 № 12 (1999) 5491
2. J.-K. Vollenweider et.al., Chem. Phys. 97 (1985) 217-234
3. Yu. P. Tsentalovich and H. Fischer, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1994).

## ПОЛЯРИЗАЦИЯ РАДИКАЛОВ В УСЛОВИЯХ ДВОЙНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Макаров Т.Н., Шакиров С.Р., Багрянская Е.Г., Сагдеев Р.З.

Международный томографический центр СО РАН.

Изучение химических реакций в слабых магнитных полях представляет значительный интерес, так как позволяет понять механизмы влияния слабых магнитных полей на живые организмы.

В недавней работе Н.Н. Лукзена и соавторов\* был предложен новый метод исследования поляризации радикалов в слабых магнитных полях. Предложено использовать два разделённых во времени неадиабатических переключения внешнего магнитного поля в процессе фотохимической радикальной реакции. Показано, что химическая поляризация ядер (ХПЯ) диамагнитных продуктов реакции осциллирует в зависимости от задержки между переключениями магнитного поля. Амплитуда и частота осцилляций определяется сверхтонкой структурой и заселённостями спиновых уровней промежуточных радикалов. Актуальность и перспективность метода

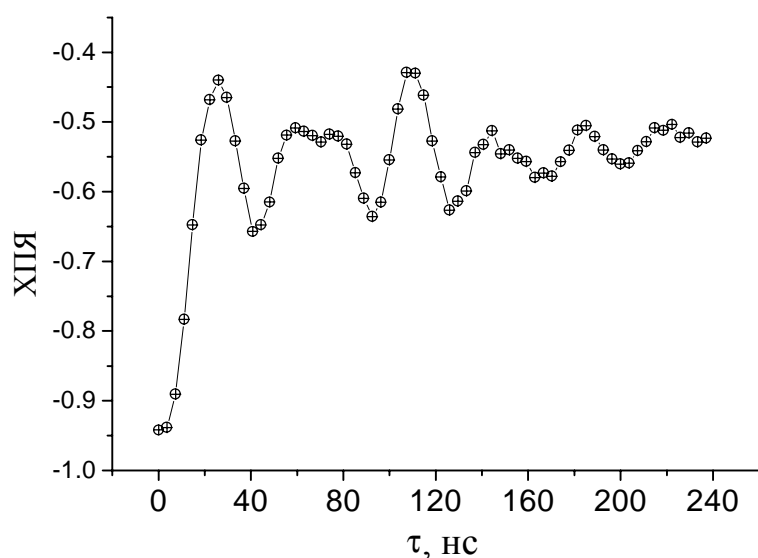


Рис. 1 Зависимость интенсивности ХПЯ протонов бензохинона от задержки между переключениями внешнего магнитного поля.

заключается в том, что он мог бы позволить исследовать химическую поляризацию электронов (ХПЭ) и электронные и ядерные времена релаксации короткоживущих радикалов в слабых магнитных полях. В то время как традиционный метод ЭПР с временным разрешением в слабых магнитных полях неприменим.

В данной работе впервые экспериментально реализован

новый метод ХПЯ с двойным переключением внешнего магнитного поля, позволяющий изучать поляризацию промежуточных радикалов в слабых магнитных

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

полях. На примере двух фотохимических реакций: фотолиз бензохинона в изопропанолe, сенсibilизированная фотоизомеризация фумаронитрила, впервые зарегистрированы осцилляции ХПЯ диамагнитных продуктов в зависимости от задержки  $\tau$  между переключениями внешнего магнитного поля (рис. 1). Частоты осцилляций соответствуют константам СТВ промежуточных радикалов. Сделаны выводы о ХПЭ семихиноновых радикалов и радикалов фумаронитрила в слабых магнитных полях.

Работа поддержана РФФИ, гранты № 99-03-32459, 99-15-96043.

\*N.N. Lukzen, V.A. Morozov, R.Z. Sagdeev, Chem. Phys. Lett. 241(1999)193.

КИНЕТИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ РОСТА И ОБРЫВА ЦЕПИ  
РАДИКАЛЬНОЙ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ. (АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО  
СОСТОЯНИЯ).

Лачинов М.Б.

Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова

В обзоре обобщены результаты исследований последних лет по определению кинетических параметров элементарных стадий роста и обрыва цепи реакций радикальной гомо- и сополимеризации с использованием методов периодического импульсного инициирования (PLP), ЭПР и др. Рассмотрены основы метода PLP для прямого определения значений константы роста цепи ( $k_p$ ), его возможности и ограничения. Приведены результаты совместных исследований ряда исследовательских групп по определению значений  $k_p$  радикальной полимеризации базовых мономеров – стирола и метилметакрилата в широком интервале температур. Проведенные работы дали возможность значительно повысить точность измерений аррениусовских параметров этой основной стадии полимеризации. Рассмотрены также результаты PLP измерений  $k_p$  ряда других мономеров (алкилметакрилового и акрилового ряда, этилена, винилацетата и др.) в сопоставлении с измерениями  $k_p$  с помощью других методов.

Рассмотрены результаты измерений эффективной  $k_p$  реакций совместной полимеризации ряда пар виниловых мономеров. Полученные в последнее время данные зависимостей  $k_p$  от состава мономерных смесей заставили пересмотреть традиционные представления о выполнении кинетической модели концевого звена в радикальной сополимеризации. Для большинства сополимеризующихся пар кинетические закономерности стадии роста могут быть описаны только в рамках так называемого “неявного эффекта предконцевого звена” - НЭПЗ, при котором константы сополимеризации каждого из сомономеров одинаковы, т.е.  $r_1' = r_1'' = r_1$  и  $r_2' = r_2'' = r_2$ , но константы сополимеризации их радикалов -  $s_1$  и  $s_2 \neq 1$ . Для гораздо меньшего числа систем отмечается “явный эффект предконцевого звена” - ЯЭПЗ (стирол-акрилонитрил), в последнем случае как  $r_1' \neq r_1''$  и  $r_2' \neq r_2''$ , так и  $s_1$  и  $s_2 \neq 1$ . Обсуждены возможные причины проявления НЭПЗ при сополимеризации (энтальпийная и энтропийная гипотезы). В свою очередь зависимости эффективной константы бимолекулярного обрыва от состава мономерной смеси на начальных конверсиях могут быть описаны в рамках трехпараметрических моделей, предполагающих, что



XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

диффузионная подвижность растущих цепей определяется соотношением гомо- и гетеродиад получаемых сополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33358 ).

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПСЕВДОЖИВОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БИНАРНЫХ СИСТЕМ.

Черникова Е.В., Хренов В.А., Гарина Е.С.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений.

В последние годы разработан новый способ для проведения контролируемого синтеза полимеров в рамках псевдоживой радикальной полимеризации, основанный на использовании инифертеров – источников малоактивных радикалов, способных как инициировать, так и обрывать растущие цепи. В системах, полимеризующихся в присутствии инифертеров, ограничение материальных цепей происходит, главным образом, за счет рекомбинации макрорадикалов с малоактивными низкомолекулярными радикалами, образующимися при распаде инифертеров. При этом на конце полимерной цепи возникает лабильная связь, также способная к распаду с регенерацией радикала роста; следствием этого является последовательное увеличение молекулярной массы полимера в ходе всего процесса и вырождение гель-эффекта. Ранее в нашей лаборатории было установлено, что гексафенилэтан (ГФЭ) – источник трифенилметильных радикалов и N,N,N',N'-тетраэтилтиурамдисульфид (ТДС) – источник дитиокарбамильных радикалов являются инифертерами радикальной термополимеризации метилметакрилата (ММА). В настоящей работе мы впервые исследовали кинетические закономерности полимеризации ММА под действием бинарных иницирующих систем, содержащих наряду с инифертером обычный инициатор радикальной полимеризации. Иными словами, мы изучили влияние вышеуказанных малоактивных радикалов на кинетику и механизм классической радикальной полимеризации ММА. В качестве инициаторов использовали динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК) и дициклогексилпероксидикарбонат (ЦПК). Кинетику полимеризации изучали калориметрическим методом в изотермических условиях при 80°C.

Установлено, что кинетические закономерности полимеризации ММА под действием всех изученных бинарных систем отличаются от закономерностей, характерных для классической радикальной полимеризации этого мономера. Общая скорость полимеризации в этих системах существенно снижается. Однако каждая из

них характеризуется своими особенностями в соответствии с молярным соотношением инициатор: инициатор.

При использовании бинарной системы ГФЭ – ДАК в случае  $[ГФЭ] > [ДАК]$  приведенная скорость полимеризации постепенно уменьшается, начиная с начальных конверсий, а гель-эффект полностью вырождается. В случае  $[ГФЭ] \sim [ДАК]$  вид кинетической кривой меняется: приведенная скорость полимеризации на начальных конверсиях постоянна, а затем наблюдается слабый гель-эффект, интенсивность которого в десятки раз меньше по сравнению с классической радикальной полимеризацией.

При использовании бинарной системы ГФЭ – ЦПК на начальных конверсиях приведенная скорость полимеризации резко падает, затем выходит на стационарное значение. При  $[ГФЭ] > [ЦПК]$  скорость полимеризации в дальнейшем остается постоянной, а при  $[ГФЭ] \sim [ДАК]$  наблюдается гель-эффект.

При использовании бинарной системы ТДС – ДАК приведенная скорость полимеризации на начальных конверсиях постоянна; при  $[ТДС] > [ДАК]$  она не изменяется вплоть до предельных конверсий, а при  $[ТДС] \sim [ДАК]$  наблюдается слабый гель-эффект. Таким образом, в случае избытка исходного инициатора по сравнению с инициатором во всех изученных системах гель-эффект полностью вырождается, что в условиях образования высокомолекулярного ПММА свидетельствует об изменении характера обрыва растущих цепей.

Установлено, что во всех изученных системах молекулярная масса ПММА последовательно увеличивается в ходе полимеризации, а при избытке инициатора по отношению к инициатору зависимость молекулярной массы от конверсии оказывается линейной во всем интервале степеней превращения. Это свидетельствует о том, что преимущественным видом обрыва цепи является обрыв на малоактивных радикалах, и характер всего процесса полимеризации ММА оказывается близким к псевдоживому.

Таким образом, впервые показано, что введение инициаторов в обычную радикальную полимеризацию позволяет перевести процесс в режим псевдоживой полимеризации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментального естествознания.

## НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ.

Маневич Л.И.

ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН

Полимерные кристаллы представляют собой сильно анизотропные системы с отчетливо выраженной иерархией взаимодействий. Для самой полимерной цепи характерная жесткость валентных связей существенно превышает соответствующую величину для валентных углов, которая, в свою очередь, много больше жесткости, проявляющейся при вращении. Кроме того, невалентные межмолекулярные взаимодействия значительно слабее взаимодействий внутримолекулярных, что собственно и определяет сильную анизотропию кристалла. Эта иерархия взаимодействий может быть эффективно использована для упрощения теоретического анализа физики и механики кристалла.

Такое упрощение достигается благодаря использованию асимптотических методов, учитывающих малость безразмерных параметров, которые характеризуют относительные интенсивности указанных выше взаимодействий. В результате получаются нелинейные уравнения, доступные исследованию методами современной нелинейной динамики. Решениями этих уравнений являются элементарные нелинейные возбуждения, которые и определяют на молекулярном уровне протекание физико-механических процессов в полимерных кристаллах. Нелинейная динамика цепи существенно изменяется при переходе от одномерной к более реалистичной плоской модели зигзага или трехмерной модели спирали. В особенности это связано с геометрическим ангармонизмом, который в последних случаях оказывается важнейшим фактором. В частности, существование и тип солитонов определяется соотношением между геометрической и физической нелинейностью, знаки которых в уравнениях движения противоположны. Показано, что зигзагообразная структура цепи ограничивает область существования солитонов относительно узким интервалом сверхзвуковых скоростей. Следовательно, учет геометрического ангармонизма обязателен при анализе нелинейных физических процессов.

Учет межмолекулярных взаимодействий ведет к появлению нового типа локализованных нелинейных возбуждений - дозвуковых топологических солитонов растяжения (сжатия), а также комбинированных солитонов кручения и растяжения (сжатия). Наконец, в коротковолновой области существуют солитоны огибающих.

Солитоны всех типов играют важную роль в различных физических процессах, таких как релаксация, пластическая деформация, теплопроводность, предплавление.

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ГУСТОСШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Волкова Н.Н., Шумм Б.А., Ерофеев Л.Н., Сумманен Е.В., Богданова Л.М.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка.

Последние достижения фундаментальных исследований в области физики и химии макромолекул показали, что реакционная способность, термическая стабильность, а также механическая прочность определяются не только химической структурой, но и молекулярной физикой и молекулярной динамикой твердого полимерного материала [1].

Методами солид-эхо и локального ЯМР в радиочастотных полях рассеяния [2] исследована молекулярная подвижность полиэпоксидных пленок, полученных при конденсации эпоксидиановой смолы ЭД-20 и *m*-фенилендиамина. Применяемая методика локального ЯМР для исследуемых образцов полиэпоксидов с временами спин-спиновой релаксации  $T_2$  порядка нескольких десятков микросекунд позволила достичь разрешения 0,1 мм. Показано, что полиэпоксидные пленки толщиной более 0,4 мм неоднородны: срединные слои в отличие от поверхностных содержат фрагменты структуры с довольно большой молекулярной подвижностью. Образцам более тонких пленок соответствуют спады свободной индукции с меньшими временами спин-спиновой релаксации  $T_2$ , совпадающие по величине со значениями  $T_2$  для поверхностных слоев неоднородных пленок.

Различаются и кинетические закономерности термодеструкции исследованных образцов. Изменение массы при разложении тонких пленок (менее 0,4 мм) в вакууме при температурах 518 – 563 К описывается уравнением автокатализа первого порядка. Образцы пленок с большей толщиной термически менее стабильны, механизм их разложения включает несколько стадий.

Такое различие можно объяснить зависимостью термической стабильности полимеров от их молекулярной подвижности. Большая молекулярная подвижность полиэпоксидных пленок толщиной более 0,4 мм приводит к снижению вероятности внутриклеточной рекомбинации радикалов, образовавшихся при разрыве полимерной цепи, и тем самым увеличивает вероятность развития радикально-цепного процесса деструкции.

Методом ЯМР-спектроскопии показано, что механическое измельчение «толстых» эпоксиаминных пленок сопровождается процессами, приводящими к уменьшению их молекулярной подвижности и, соответственно, к увеличению термической стабильности. По-видимому, при механическом воздействии происходит релаксация избыточного свободного объема, присущего образцам толщиной более 0,4 мм [3], что и является причиной уменьшения молекулярной подвижности и «деактивации» твердого полимера.

Таким образом, следует отметить, что вопреки общепринятыми представлениями о том, что механическое измельчение должно приводить к активации твердых материалов, возможны случаи уменьшения реакционной способности твердых полимеров после механического на них воздействия.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М: Наука, 1988.
2. Ермолаев К.В., Волкова Н.Н., Ерофеев Л.Н., Манелис Г.Б. Хим. Физика, т.17, № 7, с.38.
3. Богданова Л.М., Пономарева Т.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Высокомолек. соед., 1984, т.А26, №7, с. 1400.

## МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Ошмян В.Г.

Институт Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН

Описание механических свойств полимерных композитов сопряжено с преодолением трудностей, неизбежно возникающих при моделировании деформирования и разрушения любых сильно неоднородных сплошных сред. Широкая вилка возможных значений эффективных деформационных параметров диктует необходимость учета реальной структурной организации материала и, соответственно, решения задачи многих тел, что является достаточно серьезной проблемой даже на современном этапе развития вычислительной техники. Избежать детального анализа взаимодействия механических полей различных включений позволяет использование моделей самосогласования. Однако, во-первых, достаточно часто остается неясным какому типу реальной структуры соответствует выбранная модель. Во-вторых, модели самосогласования не предоставляют информации о реальном распределении микромеханических полей, необходимой для описания закономерностей разрушения.

Задача вычисления распределений микромеханических полей в матричных дисперсно наполненных полимерных композитах разрешима в рамках двух структурных моделей: периодической и полидисперсной. Каждая из них предоставляет возможность постановки краевой задачи для представительной ячейки структуры, содержащей одиночное включение. Сравнительный анализ показал, что модели дают близкие результаты. Равенство по порядку величины эффективных модулей упругости жесткостям матрицы в широком диапазоне объемных содержаний фаз является одним из наиболее важных результатов проведенного анализа.

Сделанный вывод не относится к случаю композитов случайной структуры, для которых непрерывность либо дискретность расположения фазы определяется исключительно ее содержанием. Упругие свойства таких композитов характеризуются ярко выраженными критическими переходами. Построенные модели позволили оценить критические концентрации - пороги упругости – и значения критических показателей, описывающих жесткости систем в окрестности пороговых концентраций.

Наряду с отмеченными особенностями, присущими механическому поведению широкого класса композитов, деформация и разрушение дисперсно наполненных полимеров характеризуются рядом специфических черт. Относительно низкое значение адгезионной

прочности является одной из них. По указанной причине изучение закономерностей адгезионного разрушения является особенно актуальным для полимерных композитов. Протекание процессов межфазного расслоения характеризуется тремя группами параметров: механические, кинетические и пространственные. Первые представляют собой макроскопические значения напряжений и/или деформаций, при достижении которых это расслоение осуществляется. Эти параметры оценены путем решения задач механики разрушения, описывающей процессы распространения межфазной трещины в рамках периодической и полидисперсной моделей. Вторая группа включает скорости накопления числа отслоенных частиц в процессе нагружения. Для их определения предложены модели накопления микроотслоений, обусловленного локальными процессами пластического течения. Полученные результаты позволили адекватно описать не только указанные кинетические параметры, но и зависимость напряжения отслоения от размера включений. Наконец третьей стороной процессов адгезионного разрушения является их пространственная коррелированность. Анализ баланса между внешней работой растяжения, накопленной упругой энергией и ее диссипацией, связанной с образованием новой поверхности, позволил ответить на поставленный вопрос. Оказалось, что при малых степенях наполнения энергетически более предпочтительным является некоррелированное отслоение отдельных включений. При превышении определенной критической концентрации механизм отслоения становится пространственно коррелированным.

Второй отличительной особенностью механического поведения полимеров и, конечно, композитов на их основе является способность соответствующих материалов к большим неразрушающим деформациям. С целью их описания предложены структурно чувствительные определяющие соотношения, связывающие распределение макромолекул по ориентациям с механическими свойствами полимерной фазы. Предложенные соотношения позволили объяснить свойственные полимерам явления деформационного размягчения и упрочнения. Предложенные уравнения использованы для моделирования больших деформаций полимерных композитов в различных условиях адгезионной связанности. В результате моделирования был количественно объяснен целый ряд важных закономерностей. К их числу, в частности, относится охрупчивание полимеров с наполнением в случае хорошей адгезионной связанности и сохранение вязкого характера разрушения при облегченном отслаивании.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32808а)



## КИНЕТИКА ПСЕВДОЖИВОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ НИТРОКСИЛОВ

Заремский М.Ю.

Московский государственный университет, Химический факультет

Псевдоживая радикальная полимеризация в присутствии нитроксидов - одно из наиболее интенсивно развивающихся направлений в области управляемого синтеза полимеров. Добавление в обычную полимеризационную систему стабильных нитроксильных радикалов приводит к замене квадратичного необратимого обрыва радикалов роста на обратимый обрыв на нитроксильных радикалах, что позволяет материальным цепям расти на протяжении всего процесса полимеризации. В настоящем докладе рассмотрены основные кинетические особенности псевдоживой гомо- и сополимеризации в присутствии нитроксидов, отличающие ее от обычной радикальной полимеризации.

Подробно изучена гомополимеризация стирола, инициированная пероксидом бензоила (ПБ), в присутствии избытка 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТЕМПО) при 120° в широком интервале концентраций инициатора и ингибитора. В зависимости от исходных условий реакция в начале может протекать как с высокой, так и с низкой скоростью, однако затем благодаря уникальному эффекту “самонастройки” происходит переход полимеризации в стационарный режим. В стационарной области реакция протекает с неизменной скоростью (слабо зависящей от исходной концентрации ТЕМПО и ПБ) на фоне постоянной концентрации ТЕМПО ~1% от исходной. Скорость полимеризации на стационарном участке определяется исключительно реакцией равновесия обратимого обрыва растущих цепей на радикалах нитроксила. Значение константы равновесия (K) радикальной диссоциации концевой связи полистирол-ТЕМПО составляет  $1,5 \times 10^{-11}$  М. Такое значение K обеспечивает высокую скорость реинициирования полимеризации и протекание ее по псевдоживому механизму, характеризующемуся линейным ростом молекулярной массы полимера с конверсией и узким ММР.

В тех же условиях другие виниловые мономеры - акрилаты, метакрилаты, акрилонитрил, винилацетат, акриламид, винилпирролидон - не способны полимеризоваться вследствие низкого значения K ( $K < 10^{-13}$  М). При иницировании полимеризации этих мономеров при помощи “живого” полистирола, содержащего

концевую нитроксильную группу, полимеризация прекращается как только в системе накапливается незначительная концентрация ТЕМПО.

При сополимеризации стирола с другими мономерами механизм и кинетика процесса определяются относительной активностью сомономеров. Если второй сомономер (акрилонитрил, акрилаты, метилметакрилат) в несколько раз менее активен, чем стирол, на конце растущей цепи преимущественно образуется стирольное звено и кинетические закономерности сополимеризации аналогичны псевдоживой гомополимеризации стирола. Однако скорость сополимеризации незначительно снижается по ходу процесса вследствие накопления неспособных к реиницированию макромолекул. При сополимеризации стирола с мономерами (N-винилпирролидоном, винилацетатом) на несколько порядков менее активными, чем стирол, реакция протекает по механизму "dead-end", характеризующемуся быстрым снижением скорости сополимеризации и прекращением ее прежде полного исчерпания мономера. Предложена кинетическая схема сополимеризации и определены эффективные значения  $K$  для ряда сополимеризующихся пар.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы "Университеты России" (№ проекта 5208).

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАУКЕ И  
ТЕХНОЛОГИИ

Саид-Галиев Э.Е.<sup>1</sup>, Никитин Л.Н.<sup>1</sup>, Хохлов А.Р.<sup>1</sup>, Schaumburg K.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт Элементоорганических соединений РАН, <sup>2</sup>Copenhagen University, Denmark

Сверхкритические (ск) среды - это жидкости и газы, сжатые выше своих критических параметров - температуры  $T_{кр}$  и давления  $P_{кр}$ . Благодаря своим специфическим физическим свойствам, ск среды в последние годы активно применяются в развитых странах для замены органических растворителей в различных химических и физико-химических процессах. Это направление является важнейшим компонентом "зеленой химии". Наиболее дешевым, доступным, инертным и экологически чистым ск растворителем является  $CO_2$  ( $T_{кр}=31,8^{\circ}C$ ,  $P_{кр}=73,4$  атм ). Поэтому большинство работ базируется на применении ск  $CO_2$ . В отдельное направление необходимо выделить работы в ск воде. В настоящее время наиболее известны следующие ск процессы: экстракция, полимеризация, импрегнация (диффузия под давлением различных добавок из раствора в ск  $CO_2$  в твердые, в основном, полимерные матрицы), а также синтез и превращение органических соединений. В экстракции ск  $CO_2$  использован для очистки различных сред от примесей металлов нескольких групп Периодической системы, в том числе f-элементов. В полимеризации изучены особенности синтеза нескольких классов полимеров и проведена оценка преимуществ ск растворителей для этих целей. Ск импрегнация металлоорганических и других соединений в полимерные матрицы применялась для получения новых материалов и т.д. Доклад представляет собой краткий обзор современного состояния этой научной области.

К ВОПРОСУ О МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ  
ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Саид-Галиев Э.Е.<sup>1</sup>, Никитин Л.Н.<sup>1</sup>, Шибяев П.В.<sup>2</sup>, Винокур Р.А.<sup>2</sup>, Амитон И.П.<sup>1</sup>,  
Киселева О.И.<sup>2</sup>, Хохлов А.Р.<sup>1</sup>, Schaumburg К.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва;

<sup>2</sup>Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва; <sup>3</sup>Copenhagen University,  
Denmark

Исследована возможность модификации структуры ряда полимеров (полиметилметакрилат, полибутилметакрилат, полиарилат, barex) в среде сверхкритической двуокиси углерода (ск CO<sub>2</sub>). Разработана методика и аппаратура для изучения кинетики набухания полимеров в ск CO<sub>2</sub> с использованием кварцевых микровесов. Равновесные степени набухания независимо определены стандартным гравиметрическим методом. Приводятся величины характерных времен и равновесных коэффициентов набухания при различных давлениях и температурах.

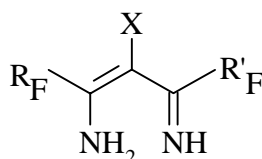
Обнаружены обратимые и необратимые изменения структуры и физических свойств полимеров при воздействии ск CO<sub>2</sub>. Для ряда полимеров при определенных условиях экспозиции и декомпрессии достигнуто образование пористой и микропористой структур, что подтверждается данными оптической и атомно-силовой микроскопии.

СИНТЕЗ НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНОВ, ИЗУЧЕНИЕ ИХ РАСТВОРИМОСТИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИМПРЕГНАЦИИ И СОЗДАНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ.

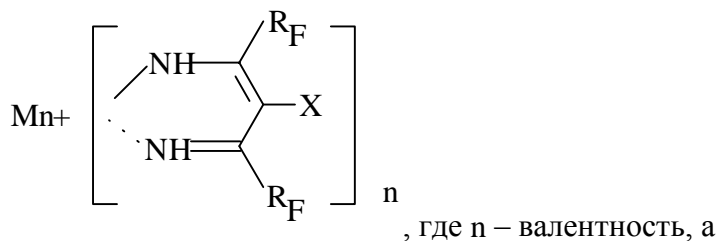
Курыкин М.А.<sup>1</sup>, Петрова О.Е.<sup>1</sup>, Саид-Галиев Э.Е.<sup>1</sup>, Никитин Л.Н.<sup>1</sup>, Шибяев П.В.<sup>2</sup>,  
Винокур Р.А.<sup>2</sup>, Амитон И.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, <sup>2</sup>Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

В работе впервые проведен синтез нового типа комплексонов общей формулы:



где  $\text{R}_F, \text{R}'_F = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{F}_7, \text{C}_4\text{F}_9$ ;  $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{F}$ ; при этом, основной задачей являлось совершенствование и оптимизация разработанной методики синтеза фторсодержащих иминоенаминов и получение хелатных комплексов с металлами I–III, VI–VIII групп.



$\text{Mn} - \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{In}$ , некоторые f-элементы  $\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$

В настоящее время сведения о таких комплексах в литературе крайне ограничены. Фторсодержащие иминоенамины синтезировали реакцией перфторолефинов с аммиаком. Хелатные комплексы получали из иминоенаминов и соединений металлов формулы  $\text{MX}$ , где  $\text{X}$  – остаток слабой кислоты. Получение комплексов подтверждено данными элементного анализа, а также FTIR- и  $\text{NMR}^{19}\text{F}$ -спектроскопией.

Проведено исследование растворимости полученных комплексов в  $\text{sc CO}_2$ . На примере хелата меди показано, что фтордииминаты металлов значительно лучше растворимы в  $\text{sc CO}_2$ , чем соответствующие фтордикетонаты. Дана качественная

оценка растворимости некоторых хелатов. О растворимости можно судить по данным диэлектromетрии.

Проведена импрегнация диимината меди в растворе  $\text{CO}_2$  в поверхность полиарилата. Методом ESCA показано, что дальнейшая термическая обработка импрегнированного полимера приводит к сложным химическим превращениям комплекса в полимере.



Методом ДСК исследованы термохимические превращения полученных соединений. Отверждение олигофениленов при температурах 250°C и 300°C, за счет некаталитической термической полимеризации боковых и концевых групп, в том числе в условиях прессования позволяет получать сетчатые полимеры, обладающие термостойкостью выше 400°C и деформационной устойчивостью при удельной нагрузке 200 кг/см<sup>2</sup> выше 300°C.

Импрегнацию олигофениленов металлоорганическими соединениями (МОС), в частности цимантrenom, проводили в среде сверхкритического диоксида углерода при давлении 150 атм и температуре 35°C в течение 7-12 часов. Исходя из данных ИК-спектроскопии (появление сдвига полос поглощения, характерных для валентных колебаний С-О связи цимантрена в полимере в области 1932 и 2020 см<sup>-1</sup>) и данных элементного анализа (содержание Mn в полимере составляло 1.5-2.0 %) происходит импрегнация и дальнейшая иммобилизация МОС на кратных связях.



## ПОДБАРЬЕРНОЕ РАССЕЙАНИЕ

Кожушнер М.А., Мурясов Р.Р., Шуб Б.Р., Бучаченко А.Л.

ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН

Предложен вариационно-асимптотический метод расчета амплитуды подбарьерного рассеяния электрона на электронсодержащих системах (атомы, молекулы и т.д.). Метод сводится к нахождению асимптотического значения волновой функции электрона в области рассеивающего центра с помощью вариации экспоненциально малого изменения полной энергии системы. Получено общее выражение амплитуды рассеяния  $T$ , выраженное через эту асимптотику. В качестве иллюстрации работоспособности метода рассчитаны амплитуды подбарьерного рассеяния атомами **H** и **He**. Полученные предельные (при малых энергиях связи) значения амплитуд близки к амплитудам рассеяния медленных электронов. Найдена зависимость  $T$  от энергии и от угла рассеяния, которая оказалось значительной. Показано, как с помощью  $T$  найти амплитуду туннельного перехода электрона с учетом влияния рассеивающей системы.

Показана существенная зависимость  $T$  от полного спина системы "туннелирующий электрон + парамагнитный рассеивающий центр". Показана возможность усиления или ослабления туннельного тока при наличии парамагнитного адсорбата в СТМ системе.

Существенная зависимость  $T$  от спина явилась физической основой предложенной методики наблюдения и идентификация спинов одиночных парамагнитных частиц на поверхности полупроводников в СТМ, в которой ЭПР парамагнитного центра наблюдается с помощью изменения туннельного тока. При комнатной температуре наблюдение ЭПР возможно только с использованием ферромагнитной иглы.

РАСЧЕТ ЛОКАЛЬНЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БАРЬЕРОВ  
ТУННЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОНА ПО ДАННЫМ *IN-SITU*  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СТМ И СТС-ИЗМЕРЕНИЙ

Касаткин Э.В., Небурчилова Е.Б.

ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва

Наличие в сканирующей туннельном микроскопе режимов спектроскопии по напряжению (СТСН) и по расстоянию (СТСР) позволяет исследовать локальные энергетические характеристики изучаемых поверхностей с учетом хемосорбции на них различных частиц.

Как следует из теории туннельный ток ( $I_t$ ) резко падает при увеличении туннельного зазора  $z$ , подчиняясь зависимости:

$$I_t = k_1 \cdot \exp(-2 \cdot k_2 \cdot z),$$

где  $k_1$  – коэффициент, слабо зависящий от расстояния  $z$ , но зависящий от плотности состояний системы игла-образец, пропорциональный  $\exp(U_t)$ , где  $U_t$  – туннельное напряжение, и отвечающий туннельному току при нулевом зазоре  $z$ , а  $k_2$  – коэффициент, характеризующий крутизну спада туннельного тока при росте  $z$ .

Коэффициент  $k_2$  может быть теоретически вычислен с учетом констант – постоянной Планка, массы электрона и величины эффективного потенциального барьера туннелирования  $\phi_{eff}$ . Расчет  $\phi_{eff}$ , базируется на результатах измерений в режиме СТСР, реализующего отвод иглы от образца с заданной скоростью. Эффективный потенциальный барьер  $\phi_{eff}$  вычисляют в эВ по нижеуказанной формуле, в которой коэффициент 1.05 учитывает размерность (с учетом массы электрона и постоянной Планка):

$$\phi_{eff} = \left( \frac{d \ln(I_t)}{dz} \right)^2 / 1.05.$$

Специфика электрохимической сканирующей туннельной микроскопии (ЭСТМ) и спектроскопии вносит в расчеты ряд осложнений.

Измеряемый ток является при ЭСТМ из-за нахождения неизолированного острия иглы в электролите суммой туннельного  $I_t$  и имеющего электрохимическую природу фарадеевского токов  $I_F$ . Поправку на  $I_F$  компенсируют, проводя спектроскопию СТСН

на отведенной от образца игле, и учитывая найденные при этом фарадеевские токи при обработке СТСП-данных с учетом потенциала иглы в электролите.

Второе осложнение косвенно связано с той же спецификой. Из-за более сложной системы электродов в ячейке – наличия вспомогательного электрода и электрода сравнения на кривой спада часто проявляются периодические гармонические колебания. Для выявления истинной формы кривой спада мы используем комплекс специальных обрабатывающих программ, находящих период и амплитуды гармоник, автоматически корректирующих  $I_t$ - $z$  -зависимость и рассчитывающих искомый потенциальный барьер и вероятную погрешность его расчета. Оказалось, что периодические наводки характеризуются не только частотами 50 Гц и их гармониками; обычно результирующие зависимости описываются наводками с 1-2 частотами.

Специфика ЭСТМ дает возможность, строго контролируя потенциал образца варьировать состав его поверхности, адсорбируя и десорбируя различные компоненты раствора, и создавая, тем самым, разнообразные поверхностные состояния. Их локализация зависит как от материала образца, так и от его потенциала. Их наличие в зоне туннельного контакта резко и закономерно снижает высоту  $\Phi_{\text{eff}}$ , что хорошо экспериментально подтверждается. В условиях свободной от адсорбата либо полностью заполненной частицами одного сорта поверхности кривые  $I_t$ - $z$  на соседних местах, как правило, практически не различаются, однако при потенциалах, отвечающих изменению адсорбционного состояния, наблюдается большое различие в значениях наклона  $I_t$ - $z$  -зависимостей. Это связано с существенным различием в величине  $\Phi_{\text{eff}}$  на различных адсорбционных центрах. При измерениях СТСП при сканировании "по линии", то есть на соседних местах, при атомном разрешении, как правило, регистрируется квази периодичность наклонов  $I_t$ - $z$ , по-видимому, из-за прохождения иглой межатомных расстояний.

Таким образом, электрохимическая сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия оказываются действенным инструментом диагностики локальных энергетических свойств различных поверхностей, что открывает новые возможности совершенствования путей управления их электрокаталитическими свойствами.

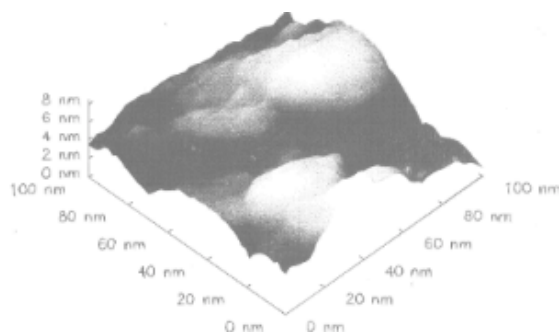
Работа выполнена в 1996-98 гг. при поддержке РФФИ – проект 96-03-32209а.

## ИЗУЧЕНИЕ РОСТОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА $\alpha$ -GeTe МЕТОДАМИ СТМ И ФЭС.

Шворина Е.Б.\* , Яшина Л.В.\* , Гришин М.В.\*\* , Кобелева С.П.\*\*\* , Зломанов В.П.\* ,  
Шаталова Т.Б.\*

\*Химический факультет, Московский государственный университет, \*\*ИХФ им. Н.Н. Семенова, \*\*\*ГИРЕДМЕТ

Теллурид германия является одним из узкозонных полупроводников. Легированный GeTe широко используется как термоэлектрический материал. Это соединение кристаллизуется в кубической гранцентрированной решетке, которая при более низкой температуре переходит в ромбоэдрическую структуру  $\alpha$ -GeTe (при избытке германия) или в ромбическую структуру  $\gamma$ -GeTe (при избытке теллура). Данная работа направлена на изучение поверхностной морфологии ростовой грани кристалла GeTe и степени окисления атомов в воздушной атмосфере.



Ограниченные кристаллы GeTe,  $\text{Ge}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Te}$ ,  $\text{Ge}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$  (размером  $\sim 5$  мм) были выращены методом сублимации в закрытой системе [1].  $\text{in situ}$ , визуальное наблюдая

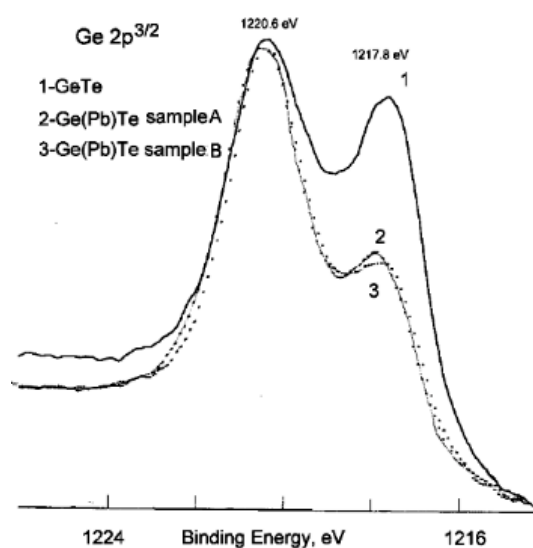
размеры и форму кристаллов. Условия роста (температура в зоне испарения  $630\text{-}650^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T=5\text{-}15^\circ\text{C}$ , давление буферного газа Ar 25-40 Торр, скорость роста  $\sim 5 \cdot 10^{-9}\text{-}10^{-8}$  моль/с) были подобраны таким образом, чтобы обеспечить рост кристаллов с зеркальными гранями, поскольку при более низких скоростях роста кристаллы, как правило, имеют округлую огранку, при более высоких скоростях – гранные формы морфологически нестабильны. Результаты *in situ* наблюдения показали, что лимитирующей стадией в начальном процессе является конденсация. Массоперенос в газовой фазе контролирует скорость роста в конце процесса. Очевидно, причиной смены контролирующей стадии является возрастание интегральной скорости конденсации, которая пропорциональна площади поверхности кристалла. Полученные кристаллы GeTe были ограничены гранями типа 110, 111, что было установлено в результате рентгенодифрактометрического

анализа. 110-грань GeTe подверглась исследованию при помощи СТМ. Образец помещался в микроскоп сразу же после вскрытия ампулы. Из-за значительной шероховатости поверхности атомного разрешения добиться не удалось. Исследование выявило две особенности микроструктуры данной поверхности: параллельные борозды глубиной порядка 100 нм и округлые образования среднего размера ~50 нм (рис. 1).

Появление борозд, по-видимому, связано с доменной структурой GeTe, возникающей в результате фазового перехода  $\beta \rightarrow \alpha$ . Для поликристаллических образцов ранее было обнаружено, что размеры доменов зависят от отклонения от стехиометрии и от скорости охлаждения [2]. Сопоставление данных позволяет отнести наблюдаемое явление к скорости охлаждения порядка 1 К/сек, что практически соответствует термической предыстории данного образца (закаливание на воздухе).

Наличие округлых образований может быть интерпретировано появлением оксидных зерен, преципитатов германия (выделение германия возможно из-за ретроградного характера области гомогенности), или же они представляют собой фигуры роста. Известно что, макроскопически заметное окисление образцов наблюдается после длительного хранения на воздухе.

Для определения состояния окисления был использован метод ФЭС (пики Ge3р, Ge3d, Te3d5/2). Результаты для образцов из только что вскрытой ампулы сравнивали с результатами, полученными при использовании вакуумного скола монокристаллического стержня GeTe. В случае только что вскрытой ампулы спектры показывают значительное окисление Ge (рис.2). Для твердого раствора наблюдалось более интенсивное окисление. Оксидная пленка, следовательно, имеет толщину меньше чем несколько Å, либо островковую структуру, поскольку в спектре наблюдались пики неокисленного вещества. В случае островковой пленки округлые образования могут быть отнесены к оксиду. Однако это противоречит оценкам, полученных экстраполяцией гравиметрических данных [3], полученных для порошковых образцов.



Таким образом, для интерпретации СТМ-данных требуется дополнительное исследование кристаллов, полученных в различных условиях роста и охлаждения.

[1] Yashina L.V., V.P. Zlomanov, V.I. Dernovsky, V.I. Shtanov, O.I. Tananaeva, N.G. Bukhan'ko, *Inorganic Materials*. **33**(1997) 167-177

[2] A.N. Dubrovina, M.S. Vasilevskii, *Inorganic materials*, **17** (1981) 1369-1372

[3] Yu.B. Plaksina, V.P. Kobyakova, T.P.

Markholiya, *Poroshkovaya metallurgiya (rus)* **13** (1976)

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ  
ЭКСИПЛЕКСОВ С ПЕРЕМЕННОЙ СТЕПЕНЬЮ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В  
РАСТВОРИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

Догадкин Д.Н.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

Экциплексы с переменной степенью переноса заряда, зависящей от полярности растворителя и энергии Гиббса переноса электрона ( $\Delta G_{et}$ ), которые образуются при взаимодействии возбужденных молекул со слабыми донорами и акцепторами электрона ( $\Delta G_{et} > -0.2$  eV), наблюдаются даже в таких полярных растворителях как ацетонитрил и являются промежуточной стадией в реакции фотопереноса электрона. Недавно было показано, что электронная структура таких экциплексов определяется следующими соотношениями:

$$h\Delta\nu = H_{12}/(1/z - 1)^{1/2} - z^2(\mu_0^2/a^3)f(n^2)$$

$$-\Delta H_{Ex} = H_{12}/(1/z - 1)^{1/2} - z^2(\mu_0^2/a^3)f(\epsilon)$$

$$H_{11}^0 - H_{22}^0 = H_{12}[1/(1/z - 1)^{1/2} - (1/z - 1)^{1/2}] - 2z(\mu_0^2/a^3)f(\epsilon)$$

где  $f(n^2) = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ ,  $f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 3)$ ,  $(H_{11}^0 - H_{22}^0)$  - разность энергий локально-возбужденного и СТ-состояний в вакууме,  $H_{12}$  - энергия обменного взаимодействия в экциплексе,  $\mu_0$  и  $a$  - дипольный момент контактной ион-радикальной пары с полным переносом заряда и радиус полости растворителя в которой находится экциплекс. Приведенные соотношения дают связь электронной структуры экциплекса с его спектральными и термодинамическими свойствами и в большинстве случаев дают разумное согласие с экспериментальными данными по зависимости спектрального сдвига от функции полярности растворителя, которые имеют ярко выраженный нелинейный характер для систем, лежащих в области ( $\Delta G_{et} > 0$ ), что говорит о резком изменении электронной структуры таких экциплексов при переходе от растворителей слабой и средней полярности к сильнополярным растворителям.

В данной работе изучена зависимость энтальпии и энергии активации образования экциплексов и их электронной структуры от  $\Delta G_{et}$  и полярности растворителя. Из температурных зависимостей квантовых выходов флуоресценции были определены энтальпии образования  $\Delta H_{Ex}$  ряда экциплексов: 9-цианантрацен - 1,6-диметилнафталин (CA-16DMN), 9-цианантрацен - 1,8-диметилнафталин (CA-18DMN) и

пирен - 1,4-диметоксибензол, (Py-14DMB), а также энергии активации образования эксиплексов (CA-16DMN) и (CA-18DMN) по формуле:

$$\ln(\Phi'/\Phi) = A_0 - E_A/RT - \ln[1 + A_1 \exp\{(\Delta H_{\text{Ex}} - E_A)/RT\}]$$

При уменьшении  $\Delta G_{\text{et}}$  наблюдался рост  $\Delta H_{\text{Ex}}$  по абсолютному значению во всех растворителях, что говорит о том, что эксиплексообразование становится термодинамически выгодным. Рассчитанные из термодинамических данных значения параметров электронной структуры эксиплекса CA-16DMN в пределах ошибки совпадают со значениями, полученными из спектральных данных. Таким образом, можно сказать, что предложенная схема электронной структуры эксиплекса согласуется как со спектральными, так и с термодинамическими данными. Для эксиплексов CA-16DMN и CA-18DMN энергия активации эксиплексообразования в дихлорметане и ацетонитриле близки между собой и составляют 10 - 11 и 7 - 8 кДж/моль соответственно. Эти величины близки к энергии активации диффузии. Это позволяет предположить, что в полярных растворителях стадия образования эксиплекса в основном лимитируется диффузией.

Данная работа поддержана грантами РФФИ "Университеты России" - "Фундаментальные исследования" и МНТП (программа "Химия") Минобразования РФ.

Литература:

1. Soboleva I.V., Dogadkin D.N., Kuzmin M.G. "Solvent Effect on Exciplex Polarity" XVIIIth International Conference on Photochemistry, Warsaw, 3-8 August, p. 1P73.
2. Кузьмин М.Г. Журн. Физ. Химии. *В печати.*
3. Догадкин Д.Н., Соболева И.В., Кузьмин М.Г. Химия Высоких Энергий *В печати.*



СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II) С 2,2'-БИПИРИДИЛОМ  
И ФОСФИНАМИ В РАСТВОРАХ И АДСОРБИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Ершов А.Ю., Литке С.В., Мезенцева Т.В., Литке А.С., Григорьев Я.М., Лялин Г.Н. (*E-mail-  
ersh@AE1220.spb.edu*)

Санкт-Петербургский государственный университет

Термическое заселение электронно-возбужденных состояний (ЭВС) поля лигандов ( $^3dd$ ) из триплетных ЭВС переноса заряда Ru(II) $\rightarrow$ 2,2'-бипиридил (bpy) в бипиридинных комплексах рутения(II) приводит к заметному ухудшению люминесцентных характеристик и фоторазложению этих соединений. Для понимания механизма этого процесса необходимы фотофизические исследования влияния природы лигандов и эффектов среды на спектральные свойства смешаннолигандных полипиридиновых комплексов. В данной работе изучены электронные спектры поглощения, люминесценции, возбуждения люминесценции и времена затухания при 77 и 293 К следующих соединений *цис*-[Ru(bpy)(PP)X<sub>2</sub>], *цис*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)X](BF<sub>4</sub>) и *цис*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] (PP= 1,2-*бис*(дифенилфосфино)этан (dppe) и *цис*-1,2-*бис*(дифенилфосфино)этилен (dppene); X = Cl, Br, I, NCS, CN и NO<sub>2</sub>) в этанол-метанольных (4:1) смесях и в адсорбированном состоянии на поверхности оксида SiO<sub>2</sub> и пористого полимера полиакрилонитрил (ПАН). Установлено, что в ряду комплексов [Ru(bpy)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] < [Ru(bpy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)X]<sup>+</sup> < [Ru(bpy)(dppe)X<sub>2</sub>] < [Ru(bpy)(dppene)X<sub>2</sub>] происходит коротковолновый сдвиг полосы переноса заряда Ru(II) $\rightarrow\pi^*$ (bpy). В комплексах [Ru(bpy)(dppe)X<sub>2</sub>] с возрастанием силы поля лиганда X в ряду I < Br < Cl < NCS < NO<sub>2</sub> < CN также наблюдается коротковолновый сдвиг полос переходов в электронных спектрах и увеличение времени затухания люминесценции. Адсорбция комплексов на поверхность твердого тела приводит к изменениям положения полос возбуждения, люминесценции и времен жизни ЭВС. Например, полоса люминесценции комплекса [Ru(bpy)(dppe)(CN)<sub>2</sub>] испытывает сильный коротковолновый сдвиг (50 нм) при охлаждении спиртового раствора комплекса от комнатной температуры до 77 К. При адсорбции этого комплекса на поверхность SiO<sub>2</sub> указанный спектральный сдвиг составляет 20 нм, а у адсорбата на ПАНе он практически отсутствует.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 98-03-32100).*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИРЕТРОИДОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ  
МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ.

Коверзанова Е.В.\*, Бродский Е.С.\*\*, Зельвенский В.Ю.\*\*\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, \*\*Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, \*\*\*Федеральный информационный центр Санэпиднадзора.

Изучены масс-спектры ряда синтетических пиретроидов на основе циклопропанкарбоновой и изовалериановой кислот, определены их коэффициенты чувствительности и хроматографические характеристики удерживания. Показано, что масс-спектры пиретроидов представляют собой совокупность "вложенных" масс-спектров, содержащих характеристические пики первичных осколочных ионов, образующихся при локализации заряда как на кислотной, так и на спиртовой частях молекулы и последующем распаде этих первичных осколочных ионов.

Выбраны характеристические ионы и определены коэффициенты чувствительности для хромато-масс-спектрометрического определения синтетических пиретроидов в объектах окружающей среды и пищевых продуктах. Проведена оценка эффективности экстракции и погрешности определения синтетических пиретроидов в различных объектах окружающей среды.

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ксенофонтов М.А., Гавриленко О.О., Козел С.А., Василевская Л.Н., Шкредова Н.А.  
НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, г. Минск

Широкое применение сложных фенольных соединений и продуктов их физико-химических превращений обуславливает необходимость дальнейшего комплексного экспериментально-теоретического изучения спектральных закономерностей, отражающих взаимосвязь между микро- и макроскопическими свойствами и учитывающих особенности проявления молекулярной и конформационной структуры.

В настоящее время современные спектральные методы исследования дают возможность получить сведения о строении сложных соединений на базе экспериментальных данных и их теоретической интерпретации.

В данной работе методами спектрально-структурного анализа с использованием ИК-спектров поглощения в области 4000-40 см<sup>-1</sup> и КР-спектров при возбуждении линией 514,5 нм аргонового лазера проведены исследования сложных соединений на основе двухатомных фенолов и алкилрезорцинов, изучены закономерности влияния формирования молекулярной структуры на их спектроскопические свойства, решена обратная спектральная задача для нахождения силового поля, позволяющего учитывать изменения, связанные с возникновением водородных связей у сложных фенольных соединений при переходе из газообразного в твердое агрегатное состояние.

Интерпретация экспериментальных ИК-спектров поглощения и КР-спектров фенольных соединений и алкилрезорцинов, отличающихся алкильным радикалом и его положением в ароматическом ядре, показала, что положение гидроксильных групп в фенольном кольце и наличие метильных заместителей оказывает значительное влияние на частоту и интенсивность большинства нормальных колебаний фенола. Разработана модель универсального силового поля, позволяющего теоретически рассчитать частоты нормальных колебаний различных фенольных соединений.

Значительные отличия колебательных ИК-спектров и КР-спектров фенольных соединений при изменении их агрегатного состояния связаны с сильными кинематическими и динамическими взаимодействиями кольца и гидроксильных групп, вследствие чего практически все колебания носят групповой характер и их формы являются смешанными.

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

Выделены частоты колебаний, в форму которых вносят преимущественный вклад колебания отдельных фрагментов молекул с определенной симметрией, позволяющих установить структуру сложных фенольных соединений.

## НОВЫЙ МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА СПЕКТРЫ ЭПР ПОЛИАНИЛИНА

Куликов А.В., Богатыренко В.Р., Белоногова О.В., Фокеева Л.С.

Институт проблем химической физики РАН

Основные особенности влияния кислорода на ширину линии ЭПР полианилина обычно объясняются в модели, согласно которой парамагнитная молекула кислорода присоединяется к полимеру, и обменное взаимодействие в момент соударений между спинами неподвижного кислорода и подвижного полярона приводит к уширению линии ЭПР полярона. Ранее нами [1] было обнаружено, что кислородное уширение в диапазоне 140-290К имеет максимум при 250К, и анализ данных в рамках вышеприведенной модели позволил оценить скорость перескоков поляронов (около  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ ).

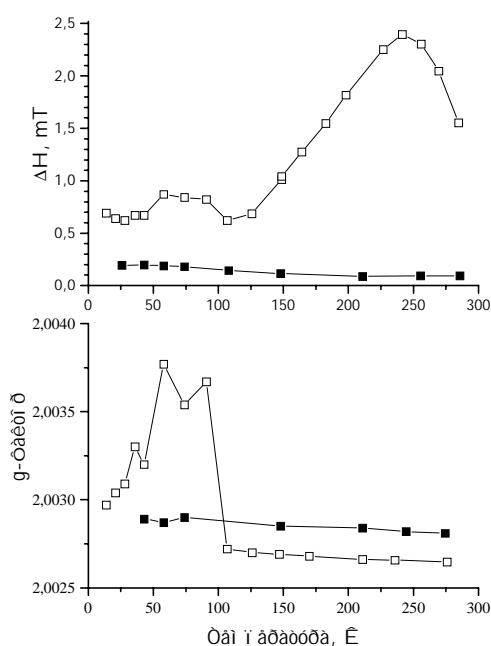


Рис. 1. Температурная зависимость ширины и g-фактора линии ЭПР порошка полианилина в вакууме (■) и в кислороде (□). Образец откачивался в течении 2-х часов при  $10^{-4}$  мм рт. столба, давление кислорода – 1 атм. Полианилин синтезировался химически как описано в [1].

Исследование влияния кислорода на спектра ЭПР полианилина в более широком диапазоне (рис. 1) обнаруживает еще один механизм влияния кислорода. Кроме найденного ранее максимума ширины линии ЭПР при 250К, имеется максимум при 60–90 К. При уменьшении температуры, ширина скачкообразно увеличивается при ~90К и уменьшается при ~60К. Эти температуры близки к температуре сжижения (90К) и затвердевания (54К) кислорода. Уширение при 60–90К объясняется спиновым обменом при соударении поляронов с подвижными молекулами кислорода, локализованными в жидкой фазе. Объем сконденсированного кислорода недостаточен для того, чтобы весь

порошок полианилина в ампуле был в него погружен. Очевидно, кислород конденсируется в порах полианилина. Удивительно, что при всех температурах форма линии ЭПР полианилина и в кислороде и в вакууме весьма близка к лоренцевой. Возможно это подтверждает имеющуюся в литературе точку зрения, что химически синтезированный полианилин аморфен и не содержит кристаллических областей.

Величины  $g$ -факторов в вакууме и кислороде различны (рис. 1). При температурах выше 90К в присутствии кислорода  $g$ -фактор уменьшается вследствие спинового обмена между сорбированным кислородом и поляроном [1]. Изменения ширины линии ЭПР в кислороде при 60–90К сопровождаются значительными изменениями  $g$ -фактора (рис. 1), причем знак изменения противоположен знаку при температурах выше 90К. Столь значительные изменения  $g$ -фактора можно объяснить конформационными переходами в полимерной цепи при сжижении и затвердевании кислорода.

Работа поддержана грантом РФФИ N 98-03-33140а.

1. А.В. Куликов, В.Р. Богатыренко, О.В. Белоногова, Л.С. Фокеева, Влияние молекулярного кислорода на спектры ЭПР полианилина, Изв. РАН, сер. хим., №12, 1999.

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МЕДЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ДИНАМИКИ БЕЛКОВ И ВЯЗКИХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ ФОСФОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

\*Литвинов П.Ю., Пастухов А.В., Воскобойников В.Л., Фогель В.Р., Котельников А.И.

\*Подмосковный филиал МГУ им. М.В. Ломоносова, Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка Московской обл., 142432 E-mail: kotel@icp.ac.ru

Имеющиеся на сегодняшний момент данные по кинетике переноса электрона в белках в широком диапазоне температур свидетельствуют о важной роли релаксационной динамики белковой глобулы в процессе переноса заряда.

Для анализа молекулярной динамики белков и вязких стекол использован метод триплетного зонда, позволяющий проводить исследование релаксационных динамических процессов в низкотемпературных растворах с характеристическими временами в диапазоне микро- и миллисекунд. В основе метода лежит регистрация разрешенного во времени динамического стоксова сдвига спектра фосфоресценции зонда, отражающего процессы сольватационной динамики окружающего растворителя. Обнаружено, что в вязких стеклах и белках сольватационная динамика имеет неэкспоненциальный характер, обусловленный наличием широкого распределения по временам релаксации. Для описания кинетики гетерогенных релаксационных процессов использовано распределение Коула - Дэвидсона, параметры которого в явном виде входят в выражение для константы скорости переноса электрона в средах с недебаевской диэлектрической релаксацией [1]. Данный подход использован для анализа роли молекулярной динамики в низкотемпературных реакциях переноса электрона.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 98-04-48955, и Федеральной целевой программы «Интеграция», грант № 2.1-АО118.

1. I.Rips, J.Jortner, *Chem.Phys.Lett.*, 1987, v.133, № 5, p.411.

ИЗМЕРЕНИЕ ЧИСТО ДИПОЛЬНЫХ КОНСТАНТ ВРАЩЕНИЕМ ПОД ВТОРЫМ  
МАГИЧЕСКИМ УГЛОМ В СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ОРИЕНТИРОВАННЫХ  
МОЛЕКУЛ

Шахатуни А.Г., Паносян Г.А.

Центр Исследования Строения Молекул Академии Наук Армении

Среди методов определения геометрической структуры молекул спектроскопия ЯМР, использующая жидкие кристаллы в качестве ориентирующего растворителя, могла бы занять достойное место по точности, скорости и достоверности, если бы удалось определить причину большого разброса определяемых параметров.

Мы предполагаем, что одной из причин может быть систематическая ошибка, возникающая из-за пренебрежения в измеряемых ориентационно зависимых параметрах вкладами от эффектов второго и высших порядков.

От этих вкладов можно освободиться, если вращать образец под соответствующими магическими углами, в первую очередь под углами  $30.56^\circ$  или  $70.12^\circ$ , при которых обращается в нуль второй ориентационно зависимый член в разложении Гамильтониана магнитного взаимодействия по сферическим гармоникам. Выбор угла зависит от знака диамагнитной восприимчивости жидкого кристалла и соответствует  $30.56^\circ$  при положительной анизотропии [1].

Достоинством предлагаемой методики может стать ожидаемое сужение ширины линий в спектрах ЯМР ориентированных молекул. Альтернативой реальному вращению образца могут служить специально составленные импульсные последовательности.

1. Samoson A., Lippmaa E., Pines A. High resolution solid-state NMR. Averaging of second-order effects by means of a double-rotor. Mol. Phys., 1988, 65, 1013.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТНЫХ ЦЕНТРОВ (N<sub>3</sub>) В АЛМАЗАХ ПО СПЕКТРАМ ФОТО- И РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЭПР

Щанов М.Ф.\*, Лютоев В.П.\*\*\*, Глухов Ю.В.\*\*

\* - *Институт химии Коми НЦ УрО РАН, КГПИ, Сыктывкар*

\*\* - *Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

Спектры люминесценции, поглощения и ЭПР являются высокоинформативными каналами исследования структуры кристаллов и минералов. Электронно-колебательные спектры примесных кристаллов, которые состоят из узких интенсивных бесфононных линий (БФЛ) сопровождаемые фононными крыльями (ФК), суть оптические аналоги спектров Мессбауэра. Это впервые сформулировано Е.Д.Трифоновым [1], затем широко раскрыта в работах К.К.Ребане [2]. Спектральные наблюдения позволяют сделать определенные выводы о структуре примесных центров и неоднородностях в кристалле [3].

Для наблюдения БФЛ и ФК необходимо, чтобы уровни примесного центра были расположены в широкой запрещенной зоне кристалла. Ширина запрещенной зоны для прямых переходов в алмазе равна 7.3, а для непрямых - 5.47 эВ [4]. Энергетические уровни примесных центров лежат в основном глубоко в запрещенной зоне. Электронные состояния являются сильно локализованными и их оптическая активность обусловлена внутрицентровыми переходами.

В данной работе проведены спектральные исследования азотных центров в природных алмазах. Люминесцирующие образцы имели голубое или зеленое свечение. Голубое свечение дают центры N<sub>3</sub>, спектры которых состоят из БФЛ (415.2 нм) и интенсивного ФК, простирающегося от 400 до 530 нм (рис.1). При 77К наблюдается вымораживание горячих фононов, увеличение пиковой интенсивности БФЛ (~2 раза) и более высокое разрешение полос фононного спектра. На рис.2. представлены зеркально-симметричные спектры люминесценции и поглощения N<sub>3</sub> полосы. Из этого можно сделать вывод, что одиночные атомы азота замещают атомы углерода в решетке алмаза, практически не искажая ее параметров. Центр N<sub>3</sub> образован вакансией и тремя атомами азота, замещающими атомы углерода и образующими треугольник "Митчелла" в плоскости (111).

Спектры образцов имеющих зеленое свечение включают полосу флюоресценции N<sub>3</sub> (400-530 нм) и широкую полосу в зеленой области (460-620 нм) (рис. 3.). Эта полоса обусловлена свечением нескольких центров (N<sub>3</sub>, N<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>, 3N,...). Полосы N<sub>3</sub> и N<sub>4</sub> сопутствуют друг другу. Их БФЛ (503.2 и 495.9 нм соответственно) видны лишь при 77 К. При комнатной температуре (300К) четко идентифицированы две узкие полосы при 472.5 и 477.8 нм, которые являются двумя БФЛ у S<sub>2</sub>-центров. При 77 К проявляются интенсивные линии 523 и 489 нм, которые также относятся БФЛ излучения S<sub>2</sub>-центров. В отличии от фононного спектра полосы N<sub>3</sub>, полоса (460-620 нм) представляет форму колокола слабо выраженным рельефом. Это связано суперпозицией фононных

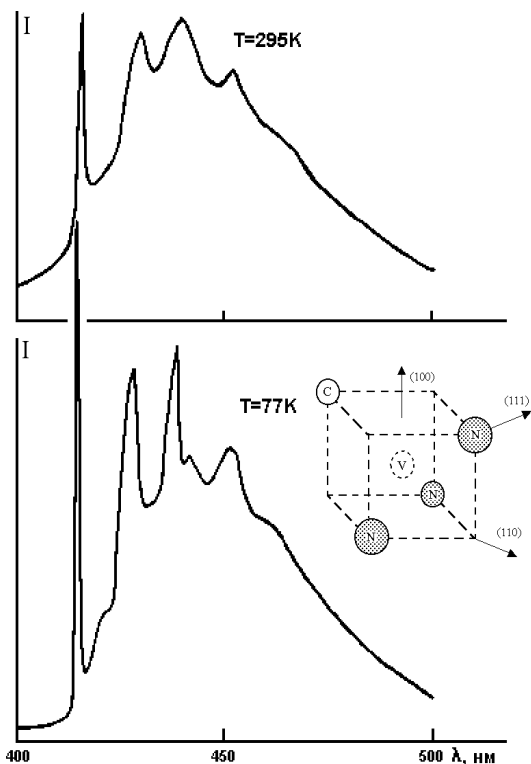


Рис.1. Фотолюминесценция

алмаза (обр. d-3) с голубым свечением. На врезке - модель N3-центра в алмазе (V - вакансия).

повторений многих полос, и даже низкие температуры (77 К) не улучшают разрешенности фоновго спектра.

Применение фото- (ФЛ) и рентгенолюминесценции (РЛ) для количественных оценок примеси в алмазах существенно ограничивается искажением яркости люминесценции размерами, формой, свойствами поверхности и строением отдельных индивидов. Считается, что представляет интерес лишь качественный состав спектров люминесценции [5]. Между тем, как нам удалось выяснить, люминесценция алмазов характеризуется проявлением эффекта реабсорбции. Как следует из рис.2 в спектрах ФЛ и поглощения резонансными являются БФЛ, тогда как ФК не являются резонансными. Следовательно реабсорбция может наблюдаться только на БФЛ.

Мы провели эксперимент, схема которого представлена на рис.4. Две трети цилиндрической части алмазного блока покрывалась кольцом из черной бумаги. На открытую часть алмаза направляли от ртутной лампы фильтрованный (365 нм) свет возбуждения. Люминесценция алмаза для случая (а) - от освещенной части направлялся прямо в спектральный прибор, для случая (б) - от освещенной части через затемненную часть алмаза направлялся в спектральный прибор.

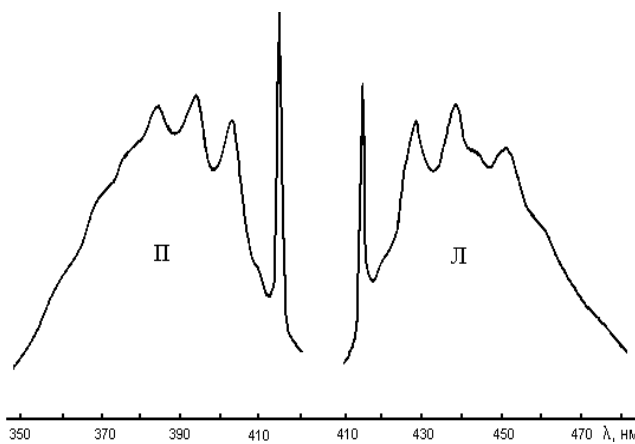


Рис.2 Спектры поглощения и люминесценции образца d-3.

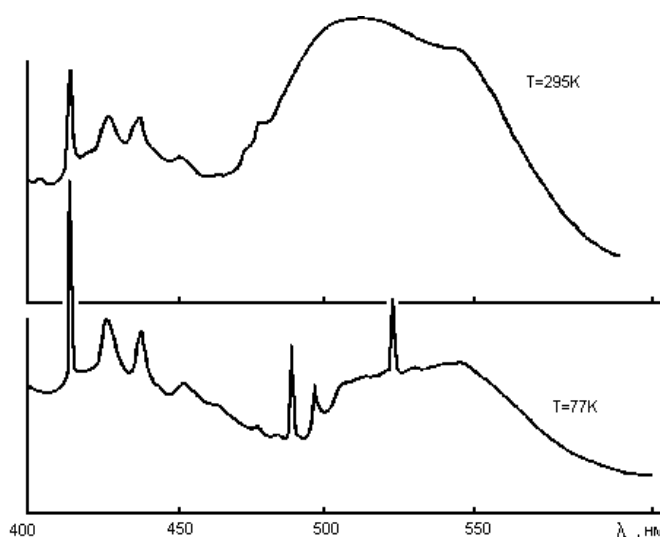


Рис.3. Фотолюминесценция алмаза (обр.d-1) с зеленым свечением.

Число люминесцирующих центров в обоих случаях одинаково. Интенсивность ФК в обоих случаях также одинакова. Интенсивность БФЛ во втором случае будет меньше, чем в первом (рис.5). Это связано с реабсорбцией. В затемненной части алмаза N3 центры находятся в нижнем энергетическом состоянии. Возможны лишь переходы с резонансным поглощением в частоте чисто электронного перехода. Интенсивность БФЛ с учетом реабсорбции люминесценции в затемненной части цилиндра уменьшится на величину, пропорциональную интенсивности БФЛ экспериментальной конфигурации (а):

$$I_2 = I_1 - k \cdot I_1 \cdot \Delta x; \quad k = \frac{h\nu}{c} \cdot V_{12} \cdot (N_1 - N_2), \quad (1)$$

где  $I_1, I_2$ - интенсивности люминесценции в (а) и (б) случаях соответственно,  $\Delta x$  - длина затемненной части алмаза,  $h\nu$  - энергия кванта (415.2 нм),  $V_{12}$  - вероятность индуцированного перехода,  $N_1$  и  $N_2$  - заселенности нижних и верхних уровней,  $c$  - скорость света. При невысоких температурах  $N_2 \ll N_1$ , тогда

$$\frac{I_2}{I_1} = 1 - \frac{h\nu}{c} \cdot V_{12} \cdot N_1 \cdot \Delta x. \quad (2)$$

Величину  $V_{12}$  можно оценить из формулы (2), измерив независимым способом концентрацию N3-центров (например, методом ЭПР или по спектрам оптического поглощения) и используя результаты измерений отношения интенсивности люминесценции в БФЛ  $I_2/I_1$  по описанной экспериментальной схеме (рис.4). Полагая, что  $V_{12}$  в других кристаллах имеет такую же величину, результаты измерения соотношения интенсивностей по предложенной методике можно использовать для определения заселенности  $N_1$  нижних энергетических уровней центров, которая характеризует концентрацию данных примесных центров N3 в алмазе:

$$n \approx N_1 = \frac{\lambda}{h} \cdot \frac{1}{V_{12}} \cdot \frac{1}{\Delta x} \left( 1 - \frac{I_2}{I_1} \right). \quad (3)$$

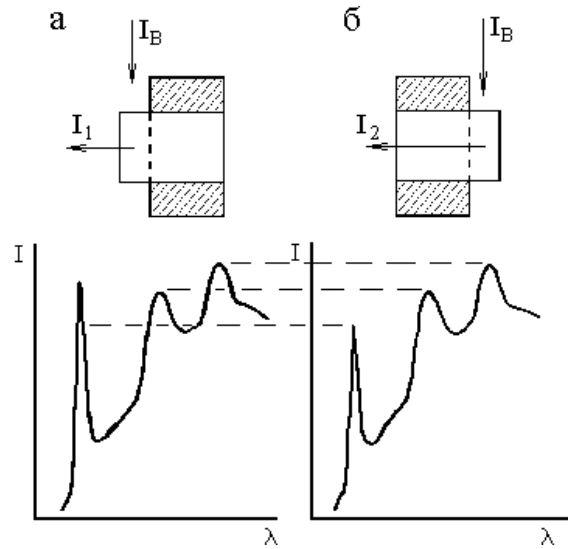


Рис.4. Фрагменты спектров (БФЛ и ФК) для различных конфигураций регистрации люминесценции алмаза.

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

Мы проводили одновременно измерения концентрации N3 центров в образцах алмазов по спектрам ЭПР и рентгенолюминесценции. Концентрации N3 центров для ряда образцов алмазов варьируются от :  $1 \cdot 10^{14}$  до  $3 \cdot 10^{15}$  на  $\text{см}^3$

Эта методика количественной оценки концентрации примесных центров определенного типа в алмазе обладает высокой чувствительностью и заслуживает внимание своей простотой и доступностью.

Работа поддержана РФФИ (грант 99-03-32567а).

#### Литература

1. Трифонов Е.Д. ДАН СССР.- 1962.-Т.147.-С.826
2. Ребане К.К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов.- М.:Наука.- 1968.- 232с.
3. Щанов М.Ф. Эволюция системы «Кристалл-среда» и примесных оптических центров при термобарическом воздействии. Дисс.на соискание д.ф-м.н. Москва, 1995, 304.с.
4. Природные алмазы России: Научно-справ.издание. , Ред.В.Б.Квасков.- М.:Полярон.- 1997.-304.
5. Бахтин А.И., Горобец Б.С. Оптическая спектроскопия минералов и руд и ее применение в геологоразведочных работах.- Казань: Изд.КГУ, 1992.- 234 с.

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

АБСТРАКТНЫЙ ФАКТОРНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРО-КИНЕТИЧЕСКОГО  
ЭКСПЕРИМЕНТА: ПРИМЕНЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР СМЕСЕЙ  
ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ.

Воробьева Г.А., Козинцев А.В., Рябенко А.Г., Дубинский А.А.

ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

Рассмотрены особенности применения методов абстрактного факторного анализа в спектроскопии ЭПР многокомпонентных систем переменного состава. Изучена система, в которой происходит образование и превращения комплексов с парамагнитными лигандами в гетерогенной реакции ортохинонов с  $\gamma$ -оксидом алюминия, причем формируется несколько типов центров с существенным перекрытием спектров и большим диапазоном изменения концентраций. Показано, что метод позволяет определять число спектрально активных компонент смеси, производить подавление шумов в ансамбле спектров различной формы, формализовать включение в анализ ограниченной либо избыточной априорной информации и дополнить ряд традиционных процедур вариационного подбора параметров, характеризующих состав смеси.

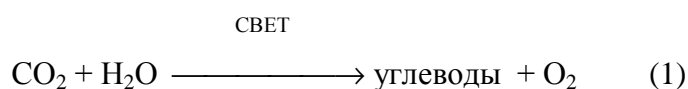
Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ № 99-03-33252.

ФОТОСИНТЕЗ: ВЕСТИ ИЗ ХИМФИЗИКИ.

Комиссаров Г.Г.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН 117977, ул. Косыгина,  
Москва, e-mail: komiss@chph.ras.ru

Фотосинтез - **глобальный, фундаментальный и уникальный** биологический процесс. В ходе его растения под действием света из диоксида углерода и воды синтезируют органические вещества и выделяют кислород:



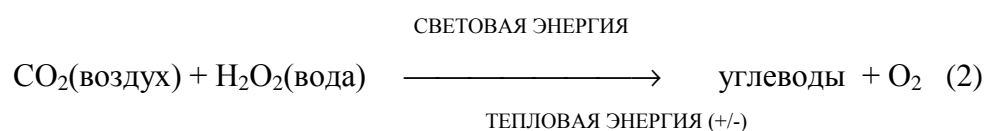
Предложена новая концепция фотосинтеза, базирующаяся на результатах, полученных в лаборатории автора по физико-химическому его моделированию, изучению кинетики выделения  $\text{O}_2$  *in vivo* и *in vitro* при импульсном освещении, на критическом анализе литературы. При формулировании концепции использовано ранее высказанное (1973г.) и обоснованное представление о необходимости участия в фотосинтезе тепловой энергии. Введено понятие локального разогрева хлоропласта (температура  $+70$  °С, время релаксации  $5 \cdot 10^{-6}$ с), что в последние годы нашло убедительную поддержку в многочисленных работах по локальному нагреву в стеклах, полимерах, кристаллах.

Всестороннее и многолетнее знакомство с физико-химическими свойствами воды привело нас к однозначному выводу - ***в природе нет чистой воды, в ней всегда присутствует примесь - пероксид водорода (ПВ).***

В тридистилляте концентрация ПВ равна  $10^{-9}$ М, в водах природных водоемов (морях, реках, озерах) она достигает  $10^{-6}$ М. Из каждого килограмма воды, впитанного корнями из почвы, только 1 грамм (1/1000 часть!) используется растением на синтез продуктов. Летучесть ПВ значительно меньше, чем у воды, что дает возможность рассматривать зеленый лист как своеобразный его концентратор.

Кроме экзогенного, в фотосинтезирующей клетке находится и эндогенный ПВ. Его источником в цитоплазме являются митохондрии, которые при интенсивно идущем фотосинтезе сближаются с хлоропластами, пероксисомы и др. Содержание ПВ в растительных клетках варьирует в широких пределах и составляет 0,5 - 1 Мкм на одну молекулу хлорофилла, то есть **на каждую молекулу хлорофилла** (включая

хлорофилл, входящий в состав так называемой антенны – светосборщика) **приходится одна молекула пероксида водорода**. Другими словами, количества ПВ *in vivo* вполне достаточно для объяснения наблюдаемой интенсивности выделения из него молекулярного кислорода. По оценкам, выполненным в нашей лаборатории, энергия связи ПВ с кислородвыделяющим комплексом на 0,2эв больше, чем таковая для воды. С помощью метода модулированной амперометрии было показано, что ПВ является участником процесса формирования O<sub>2</sub> при фотосинтезе. Это согласуется с литературными данными, полученными в хемилюминесцентных и масс-спектроскопических исследованиях выделения кислорода. Среди них особо следует выделить опыты с использованием H<sub>2</sub><sup>18</sup>O<sub>2</sub>. Оказалось, что весь фотосинтетический кислород имеет своим источником только меченный ПВ. В нашей лаборатории методом вращающегося дискового электрода с кольцом (скорость вращения до 3000 об./мин) была показана каталазная активность пленок хлорофилла, контактирующих с водным раствором ПВ. При действии света скорость разложения ПВ увеличивалась в 2-3 раза по сравнению с темновыми значениями. Сравнение стандартных электродных потенциалов реакций H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = O<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> (E<sup>0</sup> = -0,69 В) и H<sub>2</sub>O = 1/2O<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> (E<sup>0</sup> = -1,23В) а также термической устойчивости ПВ (разлагается при +70°C) и воды (степень диссоциации равна 0,034% при 1015°C) однозначно свидетельствует, что как при фотоэлектрохимическом, так и при термическом механизме единственным источником кислорода (водорода) следует признать ПВ. Общее уравнение фотосинтеза можно представить в виде:



Различие между (1) и (2) сводится в основном к двум положениям:

1. вода выступает лишь в качестве растворителя, а не субстрата реакции (такowymi являются диоксид углерода и ПВ);
2. тепловая энергия - не отброс фотосинтеза, а необходимый участник процесса.

Предложенная концепция фотосинтеза позволила дать вполне разумное и рациональное объяснение ряду физиологических явлений, которые в настоящее время рассматриваются как нежелательные (превращение 95% световой энергии в тепло при интенсивно идущем фотосинтезе, транспирация как метод концентрирования экзогенного ПВ, (фото)дыхание приводит к увеличению концентрации эндогенного ПВ и др.).

Согласно традиционным представлениям уравнение “фотосинтез-дыхание” носит полностью обратимый характер (см.(1)). В рамках предложенной концепции (2) обратимость этих двух процессов отсутствует, что приводит к принципиальному следствию – в замкнутых объемах невозможно использовать фотосинтетические организмы для полной регенерации O<sub>2</sub>. По нашему мнению неудовлетворительная динамика регенерации кислорода в “Биосфере-2” может быть связана с отсутствием в ней процессов, приводящих к образованию ПВ. Высказывается предположение, что при определенных условиях коэффициент преобразования света растениями может превысить 100% (аналогия с топливными элементами, когда не учитывается вклад тепловой энергии). Обсуждается схема предлагаемого опыта, в котором действие света заменено на СВЧ импульсы (например, длительностью 10<sup>-5</sup> с с варьируемой мощностью и скважностью). Успешная его реализация будет свидетельствовать о возможности замены световой энергии тепловой.

Предложенная концепция фотосинтеза позволяет с принципиально новых позиций подойти к его моделированию и реализации искусственного фотосинтеза, который в настоящее время представляется не научной, а финансовой проблемой.

На основе развитых представлений предложен новый фотохимический принцип преобразования солнечной энергии в электрическую /проект РФФИ 1998-2000 г.г./, даны рекомендации по экологически чистому методу стимулирования роста растений малыми (~10<sup>-5</sup>М) концентрациями ПВ, что подтверждено с помощью метода лазерной интерференционной ауксанометрии, высказаны новые представления об эволюции атмосферы Земли.

Благодарю РФФИ за финансовую поддержку (гранты №№ 94-02-04972а, 95-03-08982а, 96-0334064а, 98-03-32061а).

1. G.G. Komissarov, *Current Res. in Photosynthesis*, Ed. M. Baltschefskey, Kluwer Acad. Publish, 1990, 107.
2. Г.Г. Комиссаров, *Хим. физика*, 1995, **14**, № 11, 20
3. Г.Г. Комиссаров, *Оптика и спектроскопия*, 1997, **83**, № 4, 656.



## ИЗМЕНЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ИХ СВЯЗЫВАНИИ С ДНК

Аниковский М.Ю., Татиколов А.С., Кузьмин В.А.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Цианиновые красители хорошо известны как вещества, способные образовывать межмолекулярные комплексы с ДНК, поэтому они могут использоваться для изучения процессов, происходящих в молекулах ДНК. Исследования, направленные на изучение взаимодействия 3,3'-диэтилтиакарбоцианин иодида (ДТКЦ), 3,3'-диэтилоксакарбоцианин иодида (ДОКЦ) и 3,3'-диэтил-9-метилоксакарбоцианин иодида (ДМОКЦ) с ДНК были выполнены различными методами.

Спектры поглощения красителей снимались при их постоянной концентрации и различных концентрациях ДНК. Изобестические точки, наблюдаемые в этих спектрах, свидетельствуют об образовании комплексов между молекулами красителей и ДНК.

Фотохимические характеристики комплексов краситель — ДНК были изучены методом импульсного фотолиза. Для ДТКЦ увеличение концентрации ДНК приводит к уменьшению квантового выхода короткоживущего фотоизомера, к образованию и росту квантового выхода долгоживущего фотоизомера и росту квантового выхода триплетного состояния. Переход одной фотоизомерной формы в другую наблюдается для ДОКЦ с увеличением концентрации ДНК.

Влияние ДНК на фотохимические процессы в молекулах красителей проявляется также в росте квантового выхода флуоресценции этих красителей с ростом концентрации ДНК. Стехиометрический состав комплексов был определен методом, основанным на зависимости интенсивности флуоресценции от состава системы краситель — ДНК.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 99-03-32116).

ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ КАТИОН–РАДИКАЛОВ ЛИНЕЙНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ  
ПРОСТЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТАЛЕЙ В МАТРИЦАХ ФРЕОНОВ И SF<sub>6</sub>

Баскаков Д.В., Мельников М.Я.

Химический факультет МГУ им М.В. Ломоносова, Россия

Исследованы фотопревращения катион-радикалов (КР) линейных и циклических простых эфиров и их структурных аналогов на примере диметилового эфира и ТГФ, а также циклического ацеталя 1,3-диоксолана в матрицах различных фреонов и SF<sub>6</sub>.

Установлено, что фотохимические реакции катион-радикалов диметилового эфира в фреоновых матрицах и гексафториде серы при действии света с  $\lambda=436$  нм при 77К протекают по двум направлениям: передача заряда на молекулы матрицы в фреонах и депротонирование в матрице SF<sub>6</sub>. С использованием ENDOR показано, что последний процесс не приводит к образованию дистонического катион-радикала структуры  $\cdot\text{CH}_2(\text{OH})^+\text{CH}_3$ , а связан с межмолекулярным переносом протона. Относительно низкая эффективность фотодепротонирования  $\text{Me}_2\text{O}^+$ , измеренная в матрице SF<sub>6</sub>, объясняет, почему такого рода реакции не наблюдаются на фоне протекания реакции передачи заряда в фреонах.

Для катион-радикалов ТГФ проанализировано влияние матрицы (фреоны, SF<sub>6</sub>) на направление и эффективность фотохимических реакций. Установлено, что в стеклообразных фреоновых матрицах и гексафториде серы действие света приводит к образованию радикалов ТГФ, тогда как в поликристаллических фреоновых матрицах гибель катион-радикалов ТГФ происходит исключительно за счет передачи заряда на матрицу. Анализ кинетики и эффективности фотопревращения КР ТГФ в стеклообразных фреонах и SF<sub>6</sub> позволяет предположить, что в этих случаях возможен перенос протона от катион-радикала на молекулу ТГФ.

В случае катион-радикала 1,3-диоксолана в SF<sub>6</sub> при действии света с  $\lambda>620$ нм наблюдается раскрытие цикла и образование открытой формы КР. Фотопревращения последнего протекают через термически обратимую стадию и приводят, в результате, к циклическому парамагнитному продукту внутри- или межмолекулярного переноса протона. Действие света на КР 1,3-диоксолана в матрице поликристаллического фреона-11 приводит либо к передаче заряда (если это энергетически возможно за счет варьирования энергии фотона), либо к образованию комплекса с матрицей. В случае

стеклообразного фреона–113 фотолиз КР 1,3–диоксолана приводит к стабилизации парамагнитного продукта, возникающего при разрыве цикла исходного КР. Фотохимические превращения КР 1,3–диоксолана в матрице SF<sub>6</sub> дают ключевую информацию о структуре интермедиатов, которая может быть использована для интерпретации экспериментальных данных во фреонах. Величины квантовых выходов фотопревращений КР в фреонах и SF<sub>6</sub> приведены в таблице.

Катион-радикал	Матрица	E <sub>hv</sub> , эВ	Реакция	Квантовый выход, Φ·10 <sup>4</sup>
Me <sub>2</sub> O <sup>+•</sup>	CFCl <sub>3</sub>	2.84	Перенос заряда	1500±300
	CF <sub>2</sub> BrCF <sub>2</sub> Br	2.84	Перенос заряда	400±100
	SF <sub>6</sub>	2.84	Перенос протона	6.0±0.4
THF <sup>+•</sup>	CFCl <sub>3</sub>	3.06	Перенос заряда	4000±2000
		2.84	Перенос заряда	3000±1000
	SF <sub>6</sub>	2.84	Перенос протона	600±100
		CF <sub>2</sub> ClCFCl <sub>2</sub>	2.84	Перенос заряда
	CF <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	2.84	Перенос протона	
			Перенос заряда	≈1000
		Перенос протона		

Авторы выражают благодарность проф. А. Лунду (Университет Линчеплинга, Швеция) за ENDOR эксперименты, проф. Белевскому В.Н., и Барановой И.А. за помощь в проведении экспериментов и плодотворное обсуждение.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 98-03-32023, IR-97-1262) и федеральной целевой программой "Интеграция" (грант К093).

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА  
ПОЛИБЕНЗИЛМЕТАКРИЛАТА СВЕТОМ 147НМ И 123,6НМ

Дорофеев Ю.И., Вайнер А.Я.

Институт энергетических проблем химической физики РАН

Методом масс-спектрометрии изучено образование газообразных продуктов фотолиза полибензилметакрилата (ПБМА) в вакууме светом 147нм и 123,6нм. Основными продуктами фотолиза являются:  $\text{CO}_2$  (квантовый выход равен 0,27 и 0,6 для света 147 и 123,6нм, соответственно), толуол (0,16 и 0,21),  $\text{CO}$  (0,08 и 0,1), бензиловый спирт (0,08 и 0,08), бензол (0,008 и 0,011). При фотолизе светом 147нм преобладающим первичным процессом является свободно-радикальный распад боковых сложноэфирных групп с образованием молекулы  $\text{CO}_2$  и бензильного радикала. Такая особенность фотолиза ПБМА связывается с влиянием фенильной группы на прочность эфирной связи  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{O} -$ , находящейся в *o*-положении. Прочность этой связи в ПБМА 68ккал/моль значительно ниже прочности обычной эфирной связи (88ккал/моль), что обусловлено резонансной стабилизацией бензильного радикала. Особенностью фотолиза ПБМА светом 123,6нм является существенно меньший выход толуола в сравнении  $\text{CO}_2$ . Это обусловлено ионизацией фенильных групп (для бензола и толуола потенциалы ионизации равны 9,25эВ и 8,82эВ, соответственно) при облучении светом 123,6нм (энергия кванта 10эВ) в отличие от действия света 147нм (энергия кванта 8,4эВ):  $\text{M} + h\nu \rightarrow \text{M}^+ + e^-$ . Тогда после ионизации происходит электрон-ионная рекомбинация с образованием наряду с синглетными возбужденными состояниями и триплетных возбужденных состояний:  $\text{M}^+ + e^- \rightarrow [\text{M}]^*\text{S}^*$  и  $[\text{M}]^*\text{T}^*$ . Распад синглетных электронно-возбужденных состояний, по-видимому, протекает по свободнорадикальному пути, как в случае фотолиза светом 147нм, а распад триплетных электронно-возбужденных состояний идет по молекулярному механизму с образованием только молекулы  $\text{CO}_2$ .

## ФОТОХИМИЯ БИСБИПИРИДИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II)

Ершов А.Ю., Шашко А.Д., Сизова О.В., Иванова Н.В., Григорьев Я.М.,  
Никольский А.Б. (E-mail- *ersh@AE1220.spb.edu*)

Санкт-Петербургский государственный университет

Бисбипиридилные фрагменты  $\{Ru(bpy)_2\}^{2+}$  (bpy- 2,2'-бипиридил) комплексов рутения(II) широко используют в синтезе супрамолекулярных мостиковых соединений в качестве хромофорных строительных блоков, выполняющих функции "молекулярных" фотоаккумуляторов и фотопреобразователей энергии. В то же время фотохимические свойства комплексов  $[Ru(bpy)_2XY]^n$  изучены мало. Не ясна роль нехромофорных лигандов (X, Y) в структуре электронно-возбужденных состояний (ЭВС) этих комплексов, не определены механизмы фотолиза.

В данной работе исследовано фотохимическое поведение следующего ряда соединений: *cis*-  $[Ru(bpy)_2(4,4'-bpy)Y](BF_4)_n$  с терминально координированным 4,4'-бипиридилем и лигандами Y= Cl, Br, NO<sub>2</sub>, ONO, CN (n=1); NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN, CO, PPh<sub>3</sub> (n=2) и NO (n=3). Фотолиз проводили при стационарном облучении деаэрированных ацетонитрильных растворов комплексов видимым светом (450±10 нм) в области длинноволновой полосы переноса заряда Ru(II)→ bpy (MLCT). Продукты фотолиза идентифицировали методами ЦВА, ИК-, УФ- и <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. Установлено, что основным фотопроцессом является замещение 4,4'-bpy на молекулу растворителя. В случае комплексов с сильными π-акцепторными лигандами Y (NO, CO и CN) происходит их фотосольватация на первой стадии фотолиза. Определены квантовые выходы процессов.

Квантовохимическое моделирование потенциальных кривых отрыва лигандов для низколежащих триплетных ЭВС <sup>3</sup>MLCT и поля лигандов (<sup>3</sup>dd) комплексе с Y= NH<sub>3</sub> показало, что эти состояния сближаются при увеличении расстояний Ru-N за счет понижения энергии d→d переходов. В результате становится возможным термическое заселение триплета <sup>3</sup>dd, что приводит к заметному ослаблению связи Ru-N(4,4'-bpy) и стимулирует процесс ее диссоциации.

Работа выполнена по программе "Университеты России- фундаментальные исследования" (грант № 2200) при финансовой поддержке РФФИ (грант № 99-03-33130).

## СИНЕРГИЗМ ФОТОИНИЦИАТОРОВ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ

Иванов В.Б., Хавина Е.Ю.

Институт Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН

Обнаружено, что 1,4-бис-(трихлорметил)бензол и 1,4-бис-(бромметил)бензол значительно увеличивают скорости накопления алкильных радикалов, а также поглощения  $O_2$  и накопления карбонильных групп при облучении УФ-светом в вакууме или на воздухе пленок ПС или ПММА, содержащих бензофенон или антрахиноны.

Наблюдаемый эффект синергизма зависит от общего содержания и соотношения концентраций компонентов, а также от спектрального состава света. При облучении образцов длинноволновым светом ( $\lambda > 360$  нм), когда иницилирующее действие галоидметилароматического соединения практически не проявляется, синергизм выражен значительно сильнее. В вакууме величина эффекта синергизма существенно выше, чем в присутствии  $O_2$ .

Установлено, что в ТЭП галоидметилароматические соединения практически не усиливают действия кетонов и хинонов при фотолизе и фотоокислении данного полимера, в котором, в отличие от стеклообразных полимеров, кетоны и хиноны являются достаточно эффективными фотоинициаторами.

Предложен новый механизм синергизма фотоинициаторов классов ароматических кетонов и хинонов и галоидметилароматических соединений при фотолизе и фотоокислении стеклообразных полимеров. Он обусловлен увеличением скорости инициирования вследствие возрастания выхода радикалов из клетки в результате индуцированного радикалами первичных радикальных пар распада галоидметилароматических соединений. Синергизм по предложенному механизму выражен тем сильнее, чем ниже собственная фотохимическая активность инициаторов.

На основании разработанного нового механизма синергизма предложена кинетическая модель совместного действия инициаторов, учитывающая параметры их распределения в полимерном стекле, и рассмотрены основные частные случаи, когда синергизм в системе двух фотоинициаторов возможен. Даны количественные оценки эффектов синергизма изученных фотоиницирующих систем.

## ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ЦИНХОНИНОВЫХ КИСЛОТ И СИММЕТРИЧНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Ивахник В.В., Жукова В.А., Курбатова С.В., Яшкин С.Н.

Самарский государственный университет

Одним из наиболее изученных механизмов фотохромных превращений под действием излучения видимого диапазона является цис-транс-изомеризация. Спектры поглощения исходной и фотоиндуцированной форм регистрировали с помощью установки, созданной на базе монохроматора ИСП-51 или спектрометра СФ-26. Для отработки методик измерения фотохимических характеристик фотохромных превращений изучена фотоизомеризация симметричного красителя перинафттиоиндиго (ПНТИ). Активация красителей проводилась с помощью лампы накаливания и набора светофильтров или с помощью излучения гелий-неонового и азотного лазеров.

Для ПНТИ изучены спектры цис- и транс-форм, константы скорости реакции и квантовые выходы прямой и обратной реакций в растворах в толуоле, хлороформе, в полимерных пленках (полиметилметакрилатной и полистирольной), а также с добавками дихлорфенола, феназина, уксусной кислоты. Проведены расчеты электронного спектра, распределения электронной плотности и сил осциллятора для ПНТИ, дитиенила, некоторых производных цинхониновых кислот. Рассчитанные значения частот совпадают с экспериментальными результатами. Показано, что введение заместителей в хинолиновое ядро и боковую цепь увеличивает силу осциллятора, а следовательно, коэффициент экстинкции. Соответственно этим значениям изменяются и фотохромные свойства. Для растворов дитиенила в этаноле, хлороформе и диоксане также обнаружен фотохромный эффект, связанный с поворотом одной части молекулы относительно другой. Эффективность превращения возрастает в ряду растворителей этанол, хлороформ, диоксан.

Под действием излучения сине-зеленой области спектра (фильтр КС-11) ярко-желтый раствор изменяет цвет на светло-зеленый, при этом максимум полосы поглощения при 510 нм сдвигается до 450 нм. Обратный переход осуществляется под действием излучения через фильтр ЖЗС-1. Полученные экспериментальные результаты подтверждаются теоретическими расчетами.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФОТОПРИСОЕДИНЕНИЯ ВОДЫ И МЕТАНОЛА К  
2,2,4-ТРИМЕТИЛ-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИНАМ

Некипелова Т.Д.

Институт биохимической физики РАН, 117977 Москва, ул. Косыгина 4

При фотолизе 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолинов (ДГХ) с различными заместителями в положениях 6 и 8 в воде, метаноле и водно-спиртовых растворах образуются продукты присоединения растворителя к двойной связи ДГХ, соответствующие 4-гидрокси- или 4-алкокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолины. Присоединение происходит в соответствии с правилом Марковникова, что свидетельствует об участии промежуточных карбониевых ионов в реакции. Процесс является двухквантовым, и скорость реакции не зависит от наличия в системе кислорода, т.е. образование карбониевого иона происходит из высшего синглетного или триплетного состояния. В метаноле отчетливо выражена двухстадийность процесса. Спектр поглощения второго промежуточного продукта в метаноле совпадает со спектром поглощения промежуточного продукта в воде. При этом время жизни этого продукта в метаноле более, чем на порядок меньше, чем в воде. Предположительно этот продукт является карбониевым ионом. Проведен глобальный кинетический анализ кинетических кривых, полученных при импульсном фотолизе 6-метил-ДГХ в метаноле во всем интервале длин волн в рамках схемы для двух последовательных реакций 1 порядка ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ ) и определены константы скоростей  $k_1 = (290 \pm 15) \text{ c}^{-1}$  и  $k_2 = (550 \pm 50) \text{ c}^{-1}$ .



## ЭФФЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХРОМОФОРОВ В ФОТОНИКЕ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Татиколов А.С., Красная Ж.А. \*, Шведова Л.А., Кузьмин В.А.

Институт биохимической физики РАН, \*Институт органической химии РАН

Изучено влияние взаимодействия хромофоров на фотофизику и фотохимию двух классов полиметиновых красителей — бис( $\omega$ -аминополиенил)кетонов (кетоцианинов) и катион-анионных полиметинов. В частности, показано, что симметричные кетоцианины (с двумя аминополиеновыми фрагментами одинаковой длины) имеют более длинноволновую полосу в спектре поглощения, чем несимметричные красители с той же общей длиной полиеновой цепи. Кетоцианины с нелинейной структурой (с аминополиеновыми фрагментами, фиксированными под различными углами друг к другу) имеют дополнительную коротковолновую полосу поглощения, отсутствующую для линейных кетоцианинов, причем в случае острого угла между аминополиеновыми фрагментами коротковолновая полоса гораздо более интенсивна, чем длинноволновая.

Энергия низшего триплетного состояния кетоцианинов определяется главным образом длиной более длинного аминополиенового фрагмента и практически не зависит от более короткого фрагмента. Все эти свойства кетоцианинов можно объяснить на основе модели взаимодействия хромофоров (аминополиеновых фрагментов) в возбужденном синглетном и триплетном состояниях красителей. Модель также объясняет сильную сольватохромию кетоцианинов, поскольку энергетический барьер взаимодействия хромофоров (сопряжения через карбонильную группу) зависит от сольватации карбонильной группы: он ниже в полярных (протонодонорных) растворителях, чем в неполярных.

В катион-анионных красителях взаимодействие хромофоров катиона и аниона проявляется при образовании ионных пар; это приводит к тому, что спектрально-люминесцентные свойства катион-анионных красителей в ионных парах могут резко измениться (в частности, появляется высокоинтенсивная коротковолновая полоса поглощения, неактивная в возбуждении флуоресценции). Близость катиона и аниона в ионных парах таких красителей приводит также к возможности осуществления переноса энергии возбуждения между катионом и анионом (который проявляется в

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

том, что возбуждение иона-донора энергии приводит к флуоресценции иона-акцептора) и фотопереносу электрона от аниона к катиону (с образованием радикалов красителей).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (гранты 97-03-32168а и 99-03-32116).

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

## ФОТОХИМИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ ЛИНЕЙНЫХ АЛКАНОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТРИЦАХ.

Тюрин Д.А., Мельников М.Я.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Фотохимические реакции КР линейных алканов в различных низкотемпературных матрицах (фреоны,  $SF_6$ ) исследованы методами УФ- и ЭПР-спектроскопии. Для ряда катион-радикалов получены количественные характеристики оптических спектров поглощения ( $\lambda_{max}$ ,  $\epsilon_{max}$ ,  $f_{max}$ ).

Показано сильное влияние природы матрицы на направление и эффективность фотохимических реакций КР алканов. Установлено, что для исследованных КР возможны следующие типы фотохимических реакций: 1) перенос заряда на матрицу с последующей рекомбинацией; 2) фотохимическое депротонирование КР; 3) мономолекулярные перегруппировки.

Оказалось, что для КР линейных алканов в поликристаллической матрице фреона  $CFCl_3$  при действии света 578, 546 нм преимущественным направлением фотохимических реакций является фотостимулированная рекомбинация зарядов. В стеклообразной матрице фреона  $CFCl_2CF_2Cl$  при фотолизе КР алканов светом 546, 578 нм методом ЭПР регистрируется появление плохоразрешенного мультиплета, который не может быть однозначно интерпретирован. При этом общее число парамагнитных центров (ПМЦ) в образце не изменяется, что косвенно указывает на отсутствие фотостимулированной рекомбинации зарядов в этом случае. В матрице  $SF_6$ , которая в силу высокого потенциала ионизации делает невозможным процесс переноса заряда на матрицу, при фотолизе КР *n*-пентана светом 546, 436 нм наблюдается образование парамагнитного интермедиата (при сохранении общего числа ПМЦ), который при повышении температуры до 100-110К превращается в 1-пентильный радикал. Поскольку КР *n*-пентана в  $SF_6$  при повышении температуры до 100-110К превращается в 1-пентильные радикалы, то парамагнитный интермедиат, получаемый при фотолизе, возможно является комплексом с неполным переносом протона. В поликристаллической матрице фреона  $CF_3CCl_3$ , который имеет такой же потенциал ионизации как и фреон  $CFCl_3$ , при фотолизе КР линейных алканов  $C_5$ - $C_7$  светом 546, 578 нм протекает их перегруппировка, причем во всех случаях образуется только один парамагнитный продукт, КР бутена-2. При этом в начале фотолиза происходит падение

числа ПМЦ примерно на 25-35% и далее в течение 3-5 часов происходит превращение КР алкана в КР бутена-2 при постоянном числе ПМЦ. Во фреоне  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  обнаружено два канала фотохимических реакций КР алканов: рекомбинация зарядов с квантовым выходом  $\approx 0.02$  (эта величина близка к измеренной для фотостимулированной рекомбинации зарядов в матрице  $\text{CFCl}_3$ ) и мономолекулярный распад с квантовым выходом  $\approx 0.0001$  (оценка). Так как миграция зарядов по матрице в случае фреона  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  происходит на гораздо меньшие расстояния по сравнению с фреоном  $\text{CFCl}_3$ , то в первые минуты фотолиза с относительно высоким квантовым выходом происходит рекомбинация близкорасположенных КР алкана и анион-радикалов (анионов) матрицы. В дальнейшем основной вклад в превращение КР алканов вносит процесс их перегруппировки, который идет с малым квантовым выходом.

Установлено, что при фотолизе КР пентана в матрице  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  светом  $\lambda=610\text{нм}$  происходит перегруппировка в КР 2-метилбутана, в то время как КР гептана в этих же условиях не претерпевает никаких изменений.

Мы предполагаем, что механизм фотохимической мономолекулярной перегруппировки в матрице  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  заключается в 1,3-миграции метильной группы и дальнейшем распаде изомерных КР без стабилизации. На такой механизм могут указывать результаты квантовохимических расчетов показывающие наличие большого числа структур для основного состояния КР алкана. Наиболее интересной из них представляется структура (на примере КР н-пентана), у которой  $\text{C}_1\text{-C}_2$  связь удлинена до 1.74?. Если фотохимически активна только структура с удлинённой  $\text{C}_1\text{-C}_2$  то это объясняет малый квантовый выход фотохимической перегруппировки с образованием КР бутена-2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 98-03-32023, IR-97-1262) и федеральной целевой программой "Интеграция" (грант К093).

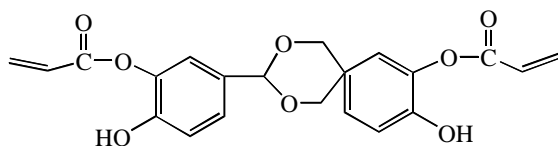
ФОТОСТИМУЛИРОВАННАЯ РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ  
ЭПОКСИАКРИЛАТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ КАК СПОСОБ  
РЕГИСТРАЦИИ РАЗВИТИЯ СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ УФ -ОТВЕРЖДЕНИИ

Крамер О.Л., Батталов Э.М., Волошин А.И., Прочухан Ю.А., Казаков В.П.

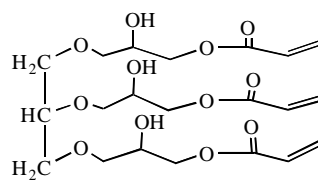
Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, 450054, Уфа, пр.

Октября, 71, chemlum@ufanet.ru

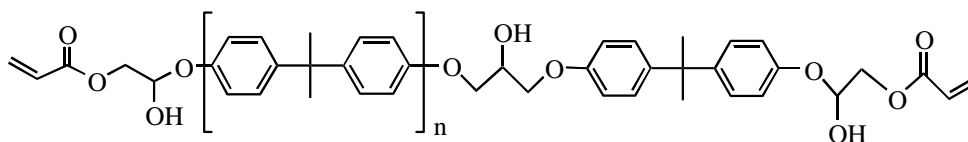
Олигомеры, полимеризующиеся под действием УФ облучения в последние десятилетия нашли свое применение в качестве покрытий для защиты кварцевых волокон, используемых в волоконно-оптических системах. К таким первичным защитным упрочняющим покрытиям предъявляется ряд требований, которые во многом определяют свойства оптических волокон, в частности, стойкость к температурным и механическим изменениям, к воздействию окружающей среды, прочность на разрыв и т.д. В настоящем докладе рассмотрены результаты применения явления фотостимулированной рекомбинационной люминесценции (ФРЛ) для мониторинга образования сетчатой структуры при УФ облучении пленок (толщина ~ 10мкм) полученных из олигомеров, этерифицированных акриловой кислоты (АК) промышленных эпоксидных смол УП-612, ЭД-16 и оксилаина. В качестве инициатора УФ-отверждения использовался бензофенон в количестве 5% масс.



УП-612-АК



Оксилин-АК

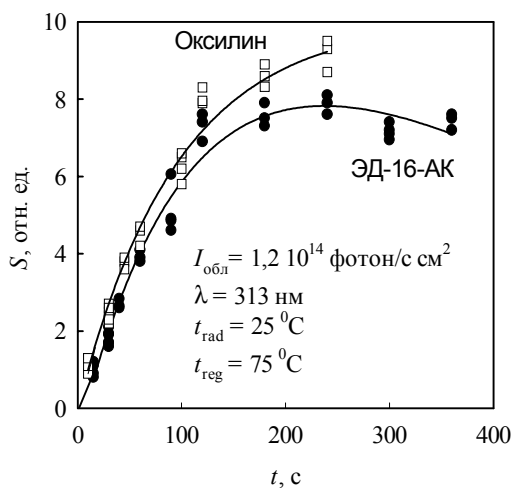


ЭД-16-АК

Явление ФРЛ регистрируемое как слабое излучение света после УФ облучения органических стекол или смол зависит от физических свойств материала, энергии

облучения, полярности среды, при этом могут так же протекать процессы ионизации молекулярных групп, с высоким сродством к электрону [1-3].

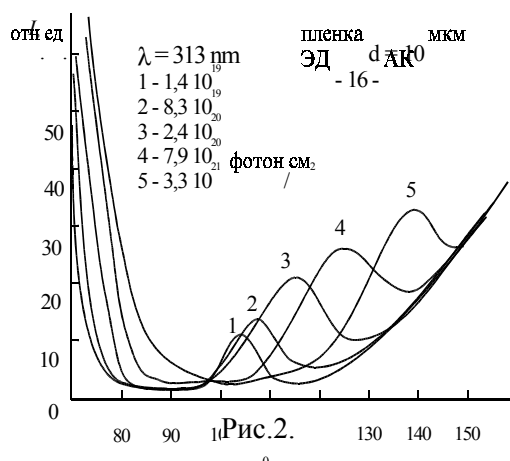
Были изучены кинетика рекомбинационной люминесценции в изотермических условиях в интервале температур 50 - 90<sup>0</sup>С и линейного нагрева при разных дозах облучения, зависимость интегрального высвечивания от длины волны облучающего света при постоянной дозе облучения и от дозы облучения образцов в изотермических условиях.. Показано, что кинетика люминесценции хорошо описывается в рамках полихроматической кинетики для всех изученных образцов, причем дисперсия констант с ростом температуры закономерно увеличивается, свидетельствуя о вовлечении в рекомбинационный процесс структурных дефектов, релаксация которых имеет относительно высокие энергии активации ( $E_a$ ). Светосумма высвечивания зависит от дозы облучения, причем зависимость имеет тенденцию к насыщению, свидетельствуя о предельном заселении фотоэлектронами физических дефектов (рис.1).



Из зависимости квазистационарной интенсивности люминесценции от температуры оценена  $E_a$  релаксации полимера (в диапазоне 70 - 90<sup>0</sup>С), которая изменяется от 6 до 12 ккал/моль при увеличении дозы облучения с  $1,4 \cdot 10^{19}$  до  $3,3 \cdot 10^{21}$  фотон/см<sup>2</sup> ( $\lambda = 313$  нм).

Найдено, что при линейном нагреве (~10<sup>0</sup>С/мин) пленок, приготовленных из ЭД-16-АК интенсивность люминесценции в области температур 100 -140<sup>0</sup>С, проходит через максимум, что указывает на

существование в данном температурном диапазоне перехода стекло – гель (рис.2), характеризуемого  $T_c$ . С увеличением дозы облучения, положение максимума кривых



свечения сдвигается в сторону больших температур. Полученные данные могут быть интерпретированы как результат увеличения доли сшитых полимерных цепей в ходе УФ облучения. Приводятся так же данные изучения набухаимости полимерных пленок, дифференциального термического анализа. Обсуждаются механизмы образования сетки при УФ полимеризации.

1. Lewis G.N., Lipkin D. *J. Am. Chem. Soc.* 1942, V.64, P.2801.
2. Коробейникова В.Н., Казаков В.П., Алеев Р.С., Чувилин Ю.Н.  
*Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 1974, №12, С.2717.
3. Lange J., Ekelof R. George G.A. *Polymer.* 1998, V.40, P.149.

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АМИНОКРЕМНЕЗЕМА И ЕГО СОЛЕЙ С HCl И HNO<sub>3</sub>

Алексеев С.А., Генина М.А., Зайцев В.Н.

Киевский университет им. Тараса Шевченко, 252033 Киев, Владимирская 60

Материалы, представляющие собой оксид кремния с ковалентно закрепленными на поверхности органическими группами, получили название химически модифицированных кремнеземов (ХМК). Эти материалы находят широкое применение в качестве селективных адсорбентов, хроматографических фаз, катализаторов, сенсоров [1, 2]. Особенностью ХМК является сравнительно низкое содержание органического вещества и, часто, мультифункциональная природа закрепленного органического слоя (на поверхности содержится смесь разных органических групп). Поэтому химический анализ закрепленного слоя в ХМК является сложной и окончательно не решенной задачей.

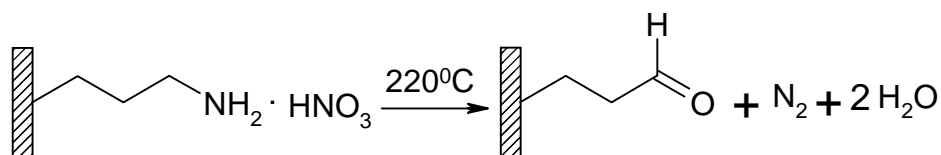
В литературе описаны ряд методов анализа ХМК, среди которых важное место занимает термогравиметрический анализ (ТГА) [3, 4, 5]. Его применение позволяет определить общую концентрацию иммобилизованного органического вещества и, в сочетании со спектральными методами, исследовать химические процессы терморазложения ХМК. Понимание природы этих реакций дает информацию о составе и структуре закрепленного слоя и может быть полезным при разработке новых методов синтеза ХМК.

В нашей работе исследовалось терморазложение кремнезема с ковалентно закрепленными аминопропильными группами, который является промежуточным материалом в синтезе большинства ХМК, и его солей с HCl и HNO<sub>3</sub>. Исходный аминокремнезем (CX-NH<sub>2</sub>) синтезирован через реакцию силанизирования [6]. Концентрация закрепленных аминогрупп: 180 мкмоль/г. Соли CX-NH<sub>2</sub> с соляной (CX-NH<sub>2</sub>·HCl) и азотной (CX-NH<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>) кислотами получены путем адсорбции соответствующих кислот из водного раствора. Продукт термодеструкции CX-NH<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub> (CX-A) был получен нагреванием CX-NH<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub> в вакууме до 220°C в течение 5 мин. Реакция CX-A с 2,4-динитрофенилгидразином (ДНФГ) проводилась в изопропанольном растворе ДНФГ в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для всех образцов были записаны ИК-спектры, электронные спектры диффузного отражения (СДО) и дериватограммы.

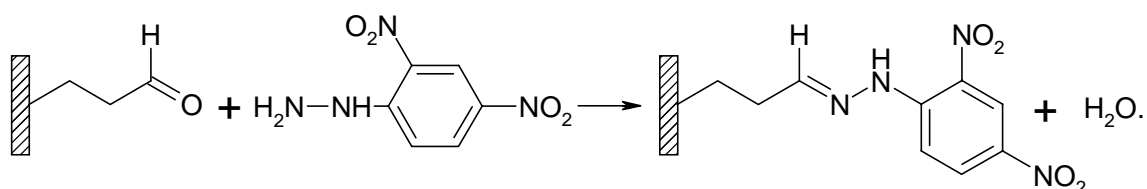


Из совокупности термогравиметрических и спектральных данных нами было сделано следующее отнесение наблюдавшихся на ДТА эффектов:

Наблюдаемый для всех образцов эндопроцесс в интервале 60-170°C связан с десорбцией физически адсорбированной воды. Экзоэффект в интервале 210-230°C для CX-NH<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub> относится к реакции разложения нитрата аминогрупп с образованием альдегидных групп:

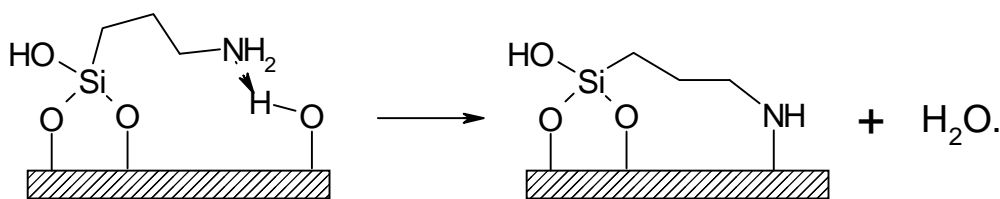


Для проверки этого был синтезирован образец CX-A и его шиффово основание с ДНФГ:



В ИК-спектре CX-A исчезают характерные для CX-NH<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub> полосы при 1520 и 1535 см<sup>-1</sup> (δ(N-H) протонированной аминогруппы) и появляется плечо при 1735 см<sup>-1</sup>, (ν(C=O) альдегида), которое исчезает в спектре шиффово основания. Образование шиффово основания подтверждается появлением полосы при 23000 см<sup>-1</sup> в СДО.

Экзоэффект при 270-340°C для CX-NH<sub>2</sub> и CX-NH<sub>2</sub>·HCl из данных по соответствующей ему потере массы отнесен нами к реакции отщепления воды и образования связи Si-N:



Приведенное в литературе [3] отнесение его к отщеплению негидролизированных этоксигрупп закрепленного силана не соответствует действительности, в связи с отсутствием такого эффекта для CX-NH<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>, синтезированного в аналогичных с CX-NH<sub>2</sub>·HCl условиях.

#### Література

1. Тертых В.А., Беякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. –К.: Наук. думка, 1991.

2. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
3. Белякова Л.А., Тертых В.А., Бортун А.И. // Хим. технология, №2(152). 1987. с.3-11.
4. Jaroniec S.P., Gilpin R.K., Jaroniec M. // J.Phys. Chem. В 1997, 101, 6861-6866.
5. Белякова Л.Д., Герасимова Г.А., Журавлев Л.Т. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. - 1989. -№ 5 -С. 983-990.
6. Донська Н.Д. Взаємодія  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  та  $Pd^{2+}$  з амінокремнеземами різної топографії // Дисертація к.х.н., Київ 1994.

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГРУПП В  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗМАХ МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ  
РЕЛАКСАЦИИ

Алексеев А.Н., Генина М.А., Евтушенко Н.В., Алексеев С.А.

Университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

Химически модифицированные кремнеземы (ХМК) находят широкое применение в качестве селективных адсорбентов, хроматографических фаз, катализаторов, сенсоров [1]. Знание характера распределения функциональных групп на поверхности ХМК позволяет более корректно предсказывать их физико-химические свойства, поэтому разработка методов исследования распределения поверхностных групп представляет большой интерес. Согласно [2], несмотря на то, что дальний порядок в системе силанольных групп поверхности  $\text{SiO}_2$  отсутствует, ближний порядок сохраняется. Это приводит к возможности ориентационной упорядоченности силанольных диполей [2, 3] в надмолекулярные структуры, существование которых возможно установить путем изучения диэлектрических свойств материала [4].

Целью нашей работы было изучения зависимости молекулярной подвижности диполей на поверхности модифицированного  $\text{SiO}_2$  от природы закреплённых групп. Для этого в диапазоне частот 1 - 100 кГц и температур 90-373 К была изучена диэлектрическая релаксация в полимерных композитах (ПК) на основе чистого силикагеля ( $\text{SiO}_2$ ), силикагеля, прогретого на воздухе при  $550^\circ\text{C}$  ( $\text{SiO}_2\text{-550}$ ), силикагелей, модифицированных алкильными ( $-\text{C}_2\text{H}_5$  и  $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ), фенильными ( $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), цианалкильными ( $-(\text{CH}_2)_3\text{CN}$ ) и аминоалкильными ( $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ) группами, и продукта адсорбции  $\text{HCl}$  на аминоалкильном силикагеле ( $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\cdot\text{HCl}$ ). В качестве образца для измерений использовали ПК с инертной матрицей (полиэтилен (ПЭ)), наполнителем в которых были модифицированные кремнеземы. Наполнитель смешивали с порошком ПЭ, затем прессовали в вакуумной пресс-форме при  $T=120^\circ\text{C}$  и  $p=150 \text{ кгс/см}^2$  и быстро охлаждали. Объемная концентрация  $\text{SiO}_2$  во всех исследованных ПК была одинаковой (20%), что выше порога перколяции (16%). Система регулирования температуры давала возможность обеспечить нагревание со скоростью 1К/мин. В ходе эксперимента получались температурные зависимости  $\epsilon'(T)$ ,  $\epsilon''(T)$ ,  $\text{tg}\delta(T)$  через  $\Delta T=1\text{-}2\text{K}$  на четырёх фиксированных частотах из указанного выше диапазона в виде файла данных, которые

можно было использовать для определения многих релаксационных параметров. Относительная погрешность  $\Delta \epsilon' / \epsilon' = 1\%$ , абсолютная погрешность  $\Delta \operatorname{tg} \delta = 5 \cdot 10^{-5}$ .

На кривой зависимости фактора диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) от температуры для ПЭ максимумы не наблюдаются. Это свидетельствует об отсутствии термодеструкции этого полимера при изготовлении образцов. Для зависимостей  $\operatorname{tg} \delta$  от  $T$  для ПК характерны максимумы в следующих интервалах температур: от  $-140$  до  $-90^{\circ}\text{C}$ , от  $-35$  до  $-20^{\circ}\text{C}$  и от  $20$  до  $50^{\circ}\text{C}$ . Высокотемпературный максимум характерен для следующих образцов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-550}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\cdot\text{HCl}$ . Его положение слабо зависит от температуры. По-видимому, он связан с процессами ионной проводимости в адсорбированной на поверхности  $\text{SiO}_2$  воде, присутствие которой в этих образцах определено из данных термогравиметрии.

Низкотемпературный максимум в диапазоне от  $-140$  до  $-90^{\circ}\text{C}$  характерен для всех образцов кроме  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\cdot\text{HCl}$ , его интенсивность качественно коррелирует с концентрацией силанольных групп. Данный максимум связан с процессом переориентации отдельных силанольных групп, связанных в небольшие кластеры. Подтверждением этому может служить близость значений энергий активации этого процесса и подобного процесса в полиоксиметиле [5]. Отсутствие низкотемпературных релаксационных процессов на зависимостях  $\operatorname{tg} \delta(T)$  для  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\cdot\text{HCl}$  не может быть следствием отсутствия силанольных групп на поверхности, так как известно [1], что полного замещения силанольных групп на аминоалкильные достигнуть невозможно. Возникновение водородных связей между  $\text{NH}_2$  и  $\text{OH}$ -группами меняет картину упорядоченности последних и возможные типы их молекулярной подвижности, что является причиной отсутствия низкотемпературного процесса.

Максимум на  $\operatorname{tg} \delta(T)$  в интервале температур от  $-35$  до  $-20^{\circ}\text{C}$  наблюдается в следующих образцах:  $\text{SiO}_2\text{-550}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  и  $\text{SiO}_2\text{-CN}$ . Мы предполагаем, что он имеет ту же природу, что и максимум с подобными температурными и активационными параметрами для поливинилового спирта и вызван подвижностью ориентационных дефектов в двумерной сетке силанольных групп. Аналогичный максимум, но с низкой интенсивностью наблюдается и для  $\text{SiO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$ . Его малая интенсивность связана, по видимому, с высокой поверхностной концентрацией этильных групп, что приводит к разрыву двумерной сетки силанолов. На  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\cdot\text{HCl}$  максимум в интервале температур  $-35$   $-20^{\circ}\text{C}$  не наблюдается. Это

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

указывает на разрыв системы водородных связей. На непрокаленном SiO<sub>2</sub> максимум также отсутствует, что может быть вызвано включением части силанолов в кристаллическую решетку адсорбированной воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
2. Чуйко О.О., Огенько В.М., Розенбаум В.М. // Вісник АН УРСР. - 1983. -№ 11. - С. 21–34.
3. Огенько В.М., Розенбаум В.М. // Теоретическая и экспериментальная химия. - 1981. – Т.17, № 1. - С. 66–71.
4. Sakamoto T., Nakamura H., Wada A. // J. Phys. Chem..- 1989–93. - № 1.- С.357–336.
5. Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров. – Л. Химия, 1986.-250с.

## ВЗГЛЯД НА АДГЕЗИЮ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН С УЧЕТОМ ТОПОГРАФИИ ИХ ПОВЕРХНОСТИ

Горенберг А.Я., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Значения адгезионной прочности  $\tau$  соединений волокно - матрица, измеряемые при использовании волокон со сложным рельефом поверхности весьма условны. Эти значения включают не только прочность, определяемую взаимодействием через границу раздела  $\tau_{\text{адг}}$ , но и прочность, определяемую механическим заклиниванием связующего в порах и неровностях субстрата  $\tau_{\text{мех}}$ . При этом доля механической адгезии в общем случае остается неопределенной. Однако, чем точнее будет оценена величина  $\tau_{\text{мех}}$ , тем с большей уверенностью можно говорить о природе сил, действующих через границу раздела [1].

Для оценки  $\tau_{\text{мех}}$  необходимо знать не только истинную  $S_{\text{ист}}$  и видимую  $S_{\text{вид}}$  площади соприкосновения полимерной матрицы и волокна, но и рельеф поверхности. Видимая площадь контакта волокна с матрицей измеряется в опытах по адгезии:  $S_{\text{вид}} = \pi dl$ , здесь  $d$  - диаметр волокна, адгезия к которому определяется,  $l$  - длина адгезионного соединения, т.е. длина участка волокна, погруженного в полимерную матрицу. Величина  $S_{\text{ист}}$  до сих пор оценивалась из данных по низкотемпературной газовой сорбции.

В последние годы в связи с развитием методов сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей силовой микроскопии (ССМ) появилась возможность непосредственно измерить или оценить величину  $S_{\text{ист}}$  этими методами.

В данной работе значение  $S_{\text{ист}}$  оценивалось для углеродных волокон (УВ) промышленного производства на основе полиакрилонитрила (ПАН), Т300 и М40 (Тогау) и на основе ПЕК (тип А и Е). При получении эти волокна были обработаны при низкой (Т300 и А) и высокой (М40 и Е) температурах. А и Е -волокна цилиндрической формы,  $\sim 10$  мкм в диаметре, Т300 и М40 имеют эллиптическое сечение с основными осями  $\sim 5$  и  $8$  мкм.

Наличие на поверхности волокон особенностей гранулярного типа, не различимое при помощи СЭМ, было показано ССМ и СТМ [2].

Исследованные волокна имеют морфологию фибриллярного типа, которая наследуется от исходного материала. Прямые и частично изогнутые, переходящие одна в другую, нанофибриллы с шириной, изменяющейся от 50 нм до 300 нм, наблюдались у большинства изображений ПАН-волокон. На поверхности ПЕК-волокон прямые нанофибриллы более однородны; их диаметры изменяются от 80 до 100 нм. Глубина рельефа определялась из моды изображений по высоте. Она лежит в диапазоне 200 нм на  $1\text{мкм}^2$  для волокон на основе ПАН. Для волокон на основе ПЕК глубина рельефа несколько меньше. В дополнение к многочисленным бороздкам вдоль основного направления волокна на всех изображениях были видны многочисленные детали в форме зерен различного размера. Слегка удлиненные зерна шириной 20-40 нм являются особенностью поверхности волокна Т300 (обнаружено на ССМ изображениях). Большие зерна шириной 100-200 нм характерны для поверхности высокомодульного волокна М40.

На основании анализа снятых для этих волокон профилограмм ССМ были рассмотрены различные модели для аппроксимации поверхности. Показано, что в двух предельных случаях (аппроксимация кубиками и полусферами) отношение  $K = S_{\text{ист}}/S_{\text{вид}}$  равны соответственно 3 и 2. Значение  $K$ , определенное для этих волокон из измерений низкотемпературной сорбции аргона, оказалось равным 2,7. Близость этих значений подтверждает возможность оценки истинной площади адгезионных соединений методами ССМ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) - № 98-03-33419.

#### Литература

1. Ю.А. Горбаткина. Адгезионная прочность в системах волокно-полимер. М., Химия, 1987, 192 с.
2. S.N. Magonov, A.Ya. Gorenberg, and H.-J. Cantow. Atomic force microscopy on polymers and polymer related compounds. Polymer Bulletin, 1992, v.28, 577-584.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ПО ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА  
NASICON-PbS

Винниченко В.Ю.\*, Левченко А.В.\*\*\*, Леонова Л.С.\*, Укше А.Е.\*,  
Добровольский Ю.А.\*\*.

\*Институт проблем химической физики РАН, \*\*Подмосковный филиал МГУ им. М.В.  
Ломоносова

Распределенные структуры полупроводник-твердый электролит (ПП-ТЭЛ) используются в большинстве технологических применений ТЭЛ, поэтому исследование электрохимических эффектов на их поверхностях представляет большой интерес.

В настоящей работе методом импедансометрии исследованы процессы переноса основных и побочных носителей зарядов в распределенных системах PbS-Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>(NASICON) в интервале 0°C—60°C в атмосфере аргона и воздуха. Измеряемая ячейка состояла из поликристаллической ионной мембраны, к двум сторонам которой были припрессованы “электроды”, состоявшие из распределенной смеси PbS-NASICON различного состава. Эквивалентная схема процессов на границе раздела распределенной структуры и NASICONa выбиралась исходя из модели адсорбционной релаксации двойного слоя [1].

Зависимости объемного сопротивления ячейки от толщины мембраны имеют линейный характер. Коэффициент диффузионного импеданса (постоянной Варбурга W) не зависит от толщины мембраны, т.е. относится к релаксации исследуемой границы. Температурные зависимости константы W для исследованных составов описываются уравнением Аррениуса. Значения энергий активации, рассчитанные по этому уравнению, не зависят от состава распределенного электрода, толщины мембраны и составляют 0.60±0,05 eV.

Температурные зависимости объёмного сопротивления R<sub>e</sub> также имеют аррениусовский характер и не зависят от состава распределенной структуры. Энергия активации равна 1.1±0,2 eV.

Увеличение концентрации твердого электролита в составе распределенной структуры должно приводить к усилению влияния релаксационных процессов на границе ее с мембраной. Однако, теория распределенных структур предсказывает для



зависимости  $1/W$  от состава два пика в области порогов протекания по обоим компонентам, т.е. в данном случае при  $x=0.35$  и  $x=0.65$ .

Экспериментально обнаружено три экстремальных точки, две из которых близки к предсказанным порогам протекания. Появление третьего пика в области  $x=0.9$  может быть объяснено в предположении сильного влияния поверхностных эффектов [2]. В этом случае  $x=0.9$  соответствует порогу протекания по “поверхностной фазе”, которая могла бы рассматриваться, как приповерхностный диффузионный слой в твердом электролите.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Интеграция” (проекты N 2.1.- 855 и №2.1. - АО118).

#### Литература.

1. Укше Е.А., Букун Н.Г., Твердые электролиты, М:Наука, 1977, 174 с.
2. Укше А.Е., Электрохимия, 1997, **33**, 8, с.938-944.

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ АМИНОКРЕМНЕЗЕМОВ НА  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ  
РАВНОВЕСИЙ.

Олейник В.Д., Бударин В.Л., Зайцев В.Н.

Киевский университет им. Т. Шевченко

Известно, что кислотно-основные свойства химически модифицированных кремнеземов (ХМК) зависят не только от природы закрепленных групп, но и от концентрации и топографии поверхностного слоя. Поэтому систематическое исследование термодинамических свойств поверхности ряда ХМК может быть использовано для получения дополнительной информации о строении закрепленного слоя, например, о характере распределения функциональных групп.

Цель данного исследования заключается в определении констант протолитического равновесия и их термодинамических характеристик ( $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) для ХМК модифицированных различными группами. Сравнивая эти характеристики можно оценить влияние на них топографии закрепленного слоя.

В данной работе мы исследуем модифицированные кремнеземы с различной концентрацией закрепленных групп и различной электронно - донорной активностью. Были исследованы три типа кремнеземов модифицированных вторичными аминами: 1) с высокой донорной активностью закрепленных групп (Sg-NHCH<sub>3</sub>); 2) с низкой донорной активностью благодаря электронно - акцепторному цианоэтил-фрагменту в закрепленных молекулах (Sg-NHCN), и 3) бидентатные амины, где донорные фрагменты имеют различные нуклеофильные свойства (Sg-Dien).

Для Sg-NHCH<sub>3</sub> (при температуре 273 К) были найдены две константы  $\lg K_1 = 6.6$ , и  $\lg K_2 = 3.4$ . Поскольку процесс происходит в растворе, то реакция закрепленных аминов с водородом не может быть описана как одностадийный процесс и описывается взаимным влиянием закрепленных групп. В этом случае первый протон реагирует с одной из аминогрупп и мешает приближению протона к второй группе. Из линейной корреляции, наблюдаемой между обратной температурой и логарифмом констант равновесия было выявлено безвариантность взаимодействия. Другими словами с увеличением температуры не происходит изменения геометрии закрепленных групп. И для зависимостей  $\log K_1 = 1300/T - 0.9$  ( $R = 0.61$ ) и  $\log K_2 = 1200/T + 2.57$  ( $R = 0.92$ ) наклоны почти идентичны. Таким образом энтальпия протонирования для различных

модифицированных кремнезёмов не отличается между собой. Напротив, энтропия первой и второй стадии реакции отличается существенно:  $-17 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  и  $+49 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  соответственно. Взаимодействие второго протона с закрепленными группами происходит с высокой положительной энтропией. Это указывает на нарушение закрепленного слоя в течении реакции. Реакция со вторым протоном должна инициировать разрушение закрепленного амина благодаря отталкиванию соседних униполярных групп.

Константы для Sg-NHCH <sub>3</sub>	Температура, К.			
	293	305	311	323
PK <sub>1</sub>	6.61	6.53	6.44	6.23
PK <sub>2</sub>	3.40	3.34	3.40	2.95

$$pK_1 = 1200/T + 2.57 \text{ (R=0.92)}; \Delta H_1 = 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \Delta S_1 = +49 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$pK_2 = 1300/T - 0.9 \text{ (R=0.61)}; \Delta H_1 = 22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \Delta S_1 = -17 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

Для Sg-NHCN и Sg-Dien была определена только одна константа равновесия, которая находилась в основной области. Были рассчитаны термодинамические характеристики реакций этих кремнезёмов с кислотой. Полученные данные о влиянии поверхности на свойства аминокремнезёмов и также о влиянии взаимодействия между соседними аминами приведены в Таблице 2.

Кремнезёмы	C <sub>L</sub> mmol/g	ΔH kJ/mol	ΔS J/mol·K	C <sub>L</sub> mmol/g
Sg-NHCH <sub>3</sub>	0.62	22	49	0.66
Sg-NHCN	0.27	27.66	-33	0.57
Sg-Dien	0.31	47.7	-112	0.31

На основе данных таблицы было установлено наличие линейной корреляция между энтальпией и энтропией адсорбции протона (эффект компенсации). Это явление подчеркивает, что термодинамические характеристики протонирования аминокремнезёмов не зависят от природы функциональных групп, а определяются только топографией привитого слоя.

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА *мезо*-ТЕТРА-ФЕНИЛПОРФИРИНАТОМАРГАНЦА(II) В ЕГО СУБЛИМИРОВАННЫХ СЛОЯХ

Куртикян Т.С., Мартиросян Г.Г., Казарян Р.К., Мадакян В.Н.

Армянский институт прикладной химии (АРИАК), 375005, г. Ереван; Центр исследования строения молекул (ЦИСМ) НАН, пр. Азатутян 26, г. Ереван; Ереванский государственный медицинский университет им. М. Гераци, Республика Армения, E-mail: [tkurt@msrc.am](mailto:tkurt@msrc.am)

При исследовании взаимодействия NO с низкотемпературными сублимированными слоями *мезо*-тетрафенилпорфиринатомарганца(II) (MnTPP) мы натолкнулись на ранее неизвестный факт образования нитрозильных комплексов MnTPP NO двух типов, отличающихся частотой валентного колебания  $\nu\{\text{NO}({}^{15}\text{NO})\}$  координированной NO (Рис. 1.).

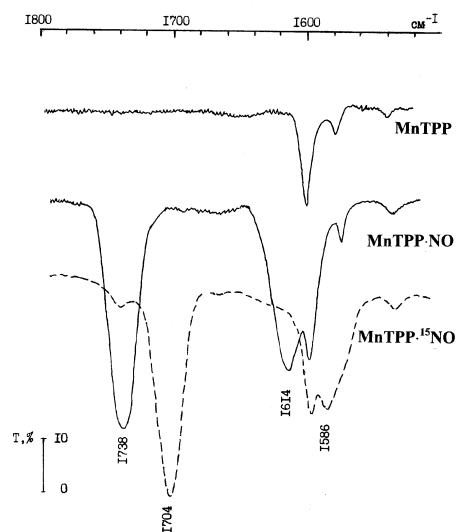


Рис.1. ИК спектры продукта взаимодействия NO ( ${}^{15}\text{NO}$ ) с низкотемпературными сублиматами MnTPP в области  $\nu(\text{NO})$  координированной нитрозильной группы.

Понижение температуры сублимированного слоя до 77K ведет к практически полному исчезновению низкочастотной из полос  $\nu\{\text{NO}({}^{15}\text{NO})\}$  и соответствующему росту интенсивности высокочастотной (Рис.2). Изменения интенсивности отмеченных полос носят с температурой обратимый характер. Полученные результаты мы склонны отнести к существованию в сублимированном слое двух изомеров, отличающихся углом наклона нитрозильной группы к порфириновому кольцу. Высокочастотную из полос разумно отнести к известному нитрозильному комплексу MnTPP NO линейного

строения, тогда как низкочастотную – к изомеру, характеризующемуся изогнутым строением фрагмента М-N-O. Основанием для такого предположения служит известный из литературы факт существования нитрозильного комплекса иридия в линейной и изогнутой формах [1], подтвержденный данными рентгеноструктурного анализа. Разность  $\nu(\text{NO})$  в них, составляющая  $125 \text{ см}^{-1}$ , близка к наблюдаемой нами величине.

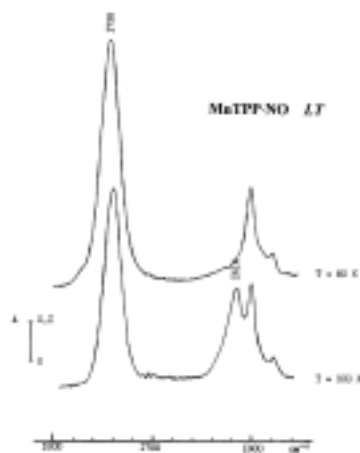
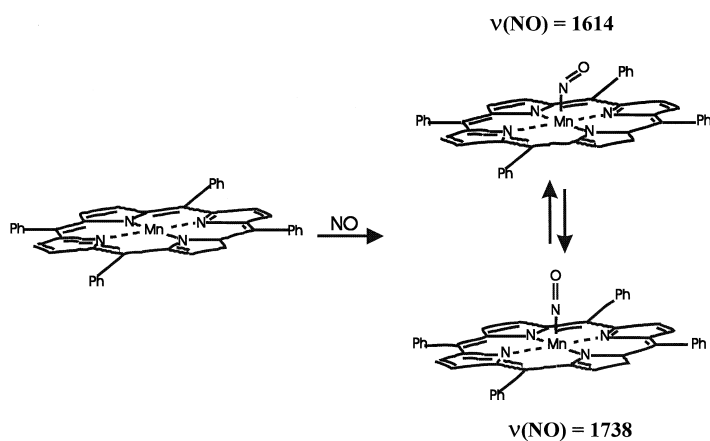


Рис. 2. Температурная зависимость спектров MnTPP NO в области  $\nu(\text{NO})$ .

Наряду с полосами валентных колебаний координированной нитрозильной группы, в экспериментах с толстыми слоями и дополнительным растяжением спектров по оси ординат, в ИК спектрах в области  $600\text{-}400 \text{ см}^{-1}$  обнаружены новые полосы, проявляющие чувствительность к изотопозамещению и отнесенные к колебаниям  $\nu(\text{M-N})$  и  $\delta(\text{M-N-O})$ . Координация с NO приводит также к смещениям некоторых нормальных колебаний самого порфирина, что можно связать с различиями в спиновых состояниях комплексов.

В работе сделано предположение, что сосуществующие в твердой фазе изомеры находятся в динамическом равновесии:



XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

В докладе обсуждены вопросы природы связи в подобных соединениях и возможные причины наблюдаемого явления.

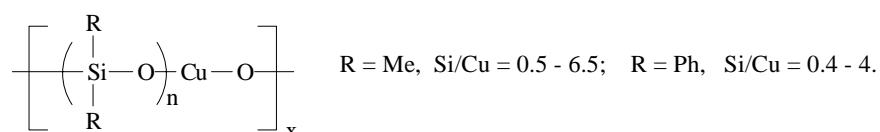
1. Schoonover M., Baker E., Eisenberg R. - J. Am. Chem. Soc., 1979, V. 101, N 7, p. 1880.

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ  
ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНОВ

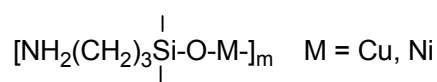
\*Левицкий М.М., \*\*Смирнов В.В., \*\*\*Кокорин А.И.

\*ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, \*\*МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, \*\*\*ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН

Синтезированы линейные медьсодержащие олигоорганосилоксаны:



а также металлоорганосилоксаны разветвленного строения, содержащие аминогруппу в органическом обрамлении кремния:



Сравнение ИК-спектральных характеристик линейных медьсодержащих олигоорганосилоксанов показывает, что в соединениях, имеющих  $\text{Si} / \text{M} \leq 1$  большинство атомов меди находятся в составе внутрицепных медьоксано-вых кластеров -O-M-O-M-O-. В соединениях, с  $\text{Si} / \text{M} \geq 2$ , атомы металла объединены исключительно в межцепные координационные кластеры.

Для соединений, содержащих  $\gamma$ -аминопропильную группу у атома Si, наблюдается (УФ-спектральные исследования) bathochromный сдвиг полосы, соответствующей иону металла. Установлено, что происходит преимущественная межцепная координация аминогруппы с ионом металла.

ЭПР-спектральные исследования в твердом виде Cu-содержащего олигомера с дифенильным обрамлением кремния показали неэквивалентность лигандных атомов кислорода и возможность значительных искажений координационного полиэдра Cu(II). Для того же соединения в растворе (бутанол,  $[\text{Cu}] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) характерны изолированные моноядерные комплексы Cu, в которых вакантные места в координационной сфере фрагмента -O-Cu-O- занимают молекулы растворителя.

НЕПЛОСКОЕ СТРОЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОНФОРМЕРА  
БУТАДИЕНА-1,3

Панченко Ю.Н.

Лаборатория молекулярной спектроскопии, Химический факультет, Московский  
государственный университет им. М.В. Ломоносова

Экспериментальные колебательные частоты *транс*-бутадиена-1,3, для которых установлено надежное отнесение, использованы для определения масштабирующих множителей его квантовомеханического силового поля в приближении МП2/6-31 ГФ\*//МП2/6-31 ГФ\*. Полученные масштабирующие множители перенесены на соответствующие силовые поля *цис*- и *гаш*-ротамеров бутадиена-1,3. Рассчитаны теоретические частоты колебаний всех трех ротамеров. Выявлена область ИК спектра бутадиена-1,3, в которой должна присутствовать только полоса *гаш*-ротамера. Измерения ИК спектра бутадиена-1,3 среднего и высокого разрешения в газовой фазе в указанной области привели к обнаружению полосы поглощения при  $749,22(20) \text{ см}^{-1}$ , обладающей контуром типа В. Согласие между экспериментальным и теоретическим ( $735 \text{ см}^{-1}$ ) значениями центра полосы, отчетливым контуром типа В, и чрезвычайно сложным характером высокоразрешенного спектра этой полосы показывают, что высокоэнергетический конформер бутадиена-1,3 в газовой фазе обладает неплоским *гаш*-строением [1].

Литература:

1. G.R. De Marй, Yu.N. Panchenko, J. Vander Auwera, J.Phys.Chem. A, 101 (1997) 3998-4004.



## МИКРОСТРУКТУРНЫЙ ДИЗАЙН ТОНКОЙ КЕРАМИКИ

Рябков Ю.И., Голдин Б.А., Щанов М.Ф.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г.Сыктывкар; e-mail: rui.chemi@ksc.komi.ru

Применительно к керамическим объектам, дизайн можно рассматривать как конструирование, создание микроstructures керамики, обеспечивающей определенный набор свойств. При проектировании микроstructures оксидной и карбидной керамических матриц нами использованы закономерности формирования их микроstructures за счет внутренних и внешних факторов [1]. При этом реализованы следующие подходы.

1. Кристаллохимический - предполагает целенаправленное фазообразование структурообразующих элементов керамики с заданной формой зерна и анизотропией свойств. При реакционном спекании керамики планируется стратегия и методика химического синтеза соединений, образующих в известных условиях **кристаллы определенной формы**. При этом важно найти технологические решения, чтобы форма этих кристаллов была преобладающей или отсутствовала среди зерен структурообразующих фаз в керамике. Здесь особый интерес представляют гексагональные, в частности, слоистые кристаллические решетки соединений:  $Ti_3SiC_2$ ,  $Al_4C_3 \cdot n SiC$ ,  $SiC-Al_2O_3$ , на основе которых получены керамические материалы с анизотропными зернами для оксидно-карбидных композитов.

2. Кристалломорфологический. В качестве исходных порошков для керамики берутся порошки, морфология которых в основных своих чертах сохраняется в продуктах спекания. Причем, в ходе термообработки исходной массы возможно изменение химического состава фаз и фазового состава системы. Здесь решающее значение требуется уровень макростроения (характеристик) материала. В результате термообработки природных бокситов, содержащих бемитовые зерна пластинчатой формы, и модельных систем получена **микрокомпозиционная структура корундовой керамики**. Это подтвердили микронзондовые исследования керамики, и, косвенно, – характер R-кривых (зависимость деформации материала от приложенной нагрузки), которые имеют форму, соответствующую разрушению типичного композита имеют параметры среды (агрегатное состояние, химический состав, свойства поверхностей раздела фаз, т.п.). Формообразующие зародыши (определенной формы) «задают» морфологию спеченных в керамику зерен новых или исходных фаз. Полученная при

этом микроструктура обеспечивает прочность корундовой керамики на изгиб – стандартную (300-360 МПа), а трещиностойкость – выше обычной (7,2 против 3,5-4,2 МПа м<sup>0.5</sup>) [2].

3. Трансформационный - предполагает осуществление фазовых переходов под действием внешних сил (высокие давления, сдвиговые деформации, др.), использование решеточной анизотропии кристаллов структурообразующих фаз керамики и композитов с керамической матрицей.

Воздействие **высокого давления** (10-40 Мбар) позволяет моделировать локальные ударные воздействия на бронезащитный трещиностойкий материал (действие пуль, осколков, т.д.). Использование, в качестве структурообразующих, соединений с анизотропными кристаллическими решетками позволяет перераспределить направленное распространение трещин и погасить энергию разрушающего воздействия на материал.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 99-03-32567а)

#### Литература

1. Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И. Петрогенетика керамики. Сыктывкар, 1996.-.196 с.
2. Голдин Б.А., Кормщикова З.И., Рябков Ю.И. Трещиностойкая керамика на основе бокситов //Огнеупоры и техническая керамика. 1998.- №9.- Сс.2-6.

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА ВОДЫ И ПРОТОННЫЙ ОБМЕН В ВОДЕ И ЕЕ  
СМЕСЯХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Сергеев Н.М.

Химический факультет МГУ, лаборатория ЯМР

Общепринятая модель воды включает кластерное описание структуры воды и протонный обмен в воде. Однако детали этого описания продолжают оставаться неизвестными. К числу пока еще нерешенных проблем можно отнести равновесие и динамику поведения кластеров в воде, механизм протонного обмена в воде, взаимодействия воды с другими растворителями или растворенными веществами, гетерогенные системы вода - гидрофобное вещество, система вода - белок. Возможно, что решение этих проблем может быть осуществлено только как результат существенно мультидисциплинарного подхода, включающего различные разделы химии и физики. На основании результатов исследования последних лет можно утверждать, что по крайней мере два метода могли бы дать достаточно полное описание структуры и динамики в воде. Это - ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и молекулярная динамика (МД). В докладе рассматриваются вопросы использования этих двух методов. Экспериментальные данные показывают, что при низких концентрациях воды в органических растворителях (до 6% в нитрометане и до 60% в диоксане) обмен остается медленным. Скорость обмена пропорциональна концентрации воды  $c$  и время жизни протона в индивидуальной молекуле не меньше чем 0.2 с. При повышении концентрации воды в диоксане (до 100 %) скорость начинает быстро возрастать (пропорциональна  $c^n$ , где  $n$  - порядок реакции). По предварительным оценкам порядок реакции составляет 7-8, что указывает на участие в промежуточных комплексах (оксониевых ионах) кластеров высокого порядка. В докладе также рассматриваются эффекты изотопического обмена в спектрах ЯМР воды и ее растворов.

1,2-ДИКЕТОНЫ РЯДА 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ ФЕНОЛА.

Усачев С.В., Коверзанова Е.В.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Работа посвящена методам синтеза дикетонов, содержащих фрагмент 2,6-ди-*трет*-бутилфенола.

Ацилирование фенола, по пара-положению, проводилось ангидридами уксусной, пропионовой, фенилуксусной, янтарной и глутаровой кислот, а так же линейными ангидридами монометилового эфира янтарной и глутаровой кислот.

В работе было показано, что ангидриды карбоновых кислот, обладающие циклической структурой, не вступают в реакцию ацилирования по пара-положению.

На основе полученных кетопроизводных, 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензил-толилкетон и 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензил-этилкетон, была показана возможность синтеза соответствующих 1,2-дикетонов. Далее полученные дикетоны были подвержены оксимированию и конденсации с *о*-фенилендиамином. В ходе реакций были получены соответствующие диоксимы и хиноксалины. Диоксимы были так же получены нитрозированием исходных кетонов *n*-бутилнитритом с образованием *а*-кетооксима и оксимирование последнего.

Таким образом, в ходе проведенной работы были отработаны методы ацилирования 2,6-ди-*трет*-бутилфенола в кислой среде. Получены соответствующие кето- и дикетопроизводные, диоксимы и хиноксалины.

Структуры дикетонов, диоксимов и хиноксалинов были доказаны ПМР-спектроскопией и масс-спектрометрией.

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО ИОНА В ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯХ НА ОСНОВЕ СЕ (IV).

Баитов А. А.

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова.

В связи с задачей поиска новых модельных систем для исследования процессов дальнего переноса электрона экспериментально изучены закономерности электрохимического восстановления церийдодекамолибдат- и церийдекавольфрамат-гетерополианионов на ртутном капельном электроде. Предварительно усовершенствованы методики получения  $(\text{NH}_4)_8[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_8[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (ЦМК) и  $\text{Na}_6[\text{CeW}_{10}\text{O}_{35}] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ .

С целью идентификации продуктов восстановления выполнен препаративный электролиз и зарегистрированы спектры поглощения полученных растворов. Проведены измерения полярограмм в растворах с различными значениями рН и ионной силы (электролиты фона - ацетатные буферные растворы и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Общей особенностью всех полярограмм является наличие необратимых волн восстановления в области потенциалов, предшествующих многоэлектронному восстановлению оксометаллатных лигандов. Эти волны могут быть отнесены к восстановлению гетероатома, однако, их нельзя рассматривать в рамках простейшего механизма переноса электрона с металла на гетерополианион из-за существования ярко выраженной рН-зависимости кинетических параметров восстановления в случае ЦМК и аномальной зависимости от концентрации электролита фона в случае церийвольфрамата натрия.

Так, предельный ток восстановления ЦМК в сильноокислой среде формально отвечает чрезвычайно низким значениям коэффициента диффузии; ход полярограммы в этом случае предположительно осложнен адсорбцией. В области рН  $\sim 4-5$  эти осложнения практически отсутствуют. Пограничное значение рН, при котором изменяется механизм процесса, соответствует резкому увеличению объемной концентрации частично депротонированной ЦМК.

Церийдекавольфрамат-анион восстанавливается по центральному иону в широком интервале потенциалов, охватывающем области как положительных, так и отрицательных зарядов Нг-электрода. В последнем случае процесс ускоряется с ростом концентрации фона, что объясняется ослаблением электростатического отталкивания.

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

В тоже время кинетика этой реакции при положительных зарядах поверхности определяется более сложными закономерностями неэлектростатической природы.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ 96-15-96995

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕТРАХЛОРПЛАТИНИТ ИОНА: НОВЫЕ  
МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ.

Побелов И.В., Цирлина Г.А., Назмутдинов Р.Р.\*, Борзенко М.И.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Кафедра электрохимии;\*Казанский  
государственный технологический университет

На примере электровосстановления иона  $PtCl_4^{2-}$  рассмотрены возможные микроскопические подходы к проблемам стадийности и ориентации реагента в гетерогенных реакциях переноса электрона в широких интервалах свободных энергий. Предпринята попытка установить природу некоторых выявленных ранее кинетических аномалий, не находивших объяснений в рамках простых феноменологических теорий даже на качественном уровне. Сделаны предположения об участии в электродном процессе ансамбля комплексных частиц, образовавшихся в результате частичного гидролиза  $PtCl_4^{2-}$ . Проведено дополнительное экспериментальное исследование процесса восстановления, а также анализ кинетических данных в рамках физически обоснованных теорий элементарного акта переноса электрона. Установлены новые факты, свидетельствующие о возможности участия в процессе гидролизованных форм. Показана некорректность применения для исследуемой системы в широкой области потенциалов как феноменологического уравнения теории замедленного разряда, так и уравнения Маркуса. Намечены перспективы количественного описания зависимости скорости восстановления от потенциала с использованием представлений об участии в процессе переноса нефермиевских уровней металла, а также с учетом реальной геометрии и зарядовых распределений в частицах реагентов. На основе результатов квантово-химического описания исследуемых реагентов рассчитаны микроскопические работы сближения и уточнен на этой основе состав реакционного слоя.

## О ВОССТАНОВЛЕНИИ УРАНА (VI) В РАСТВОРАХ ОКСИХЛОРИДА ФОСФОРА

Тихонов Г.В., Серёгина Е.А.

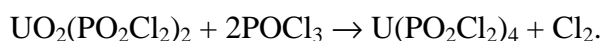
ГНЦ РФ "Физико-энергетический институт имени академика А.И. Лейпунского"

С целью создания активной жидкостной среды для прямого преобразования энергии деления атомных ядер в оптическое излучение в ГНЦ РФ-ФЭИ исследуются неорганические апротонные растворители, активированные ионами РЗЭ и уранила [1]. Наибольший интерес представляют растворы  $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ . Было установлено, что присутствие примеси урана (IV) приводит к уменьшению пропускания на длине волны основного лазерного перехода иона неодима  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$   $\lambda=1,05$  мкм и, соответственно, к увеличению порога генерации и к снижению энергии лазерного излучения.

В результате синтеза апротонной жидкости  $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}$  при температуре кипения растворителя ( $T=380$  К) образуется два типа комплексных соединений уранила с разным координационным окружением [2]. В жидкостях, полученных растворением безводного триоксида урана и хлорида уранила, уран (IV) не зарегистрировали. В процессе синтеза и под действием света в апротонных растворах  $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}$ , приготовленных из водосодержащих соединений урана (VI) за исключением перхлората уранила, идёт необратимое восстановление уранила. Константа скорости образования урана (IV)  $k[\text{U}^{4+}] \cong 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  при  $T=380$  К.

В растворах  $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$  образование урана (IV) идёт независимо от типа исходного соединения урана (VI) и ускоряется с увеличением концентрации как уранила, так и неодима,  $k[\text{U}^{4+}] \sim 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $T=380$  К.

Водосодержащие соединения урана (VI) растворяются в  $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$  благодаря образованию дихлорфосфатных комплексов уранила. Квант света переводит уранил в возбуждённое состояние. В результате взаимодействия возбуждённого уранила с молекулами  $\text{POCl}_3$  в растворе образуются устойчивые комплексы  $\text{U}^{4+}$  с дихлорфосфат-ионами, и идёт накопление урана (IV):



В растворах  $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$  образуются более прочные комплексные структуры урана (IV), в которых происходит взаимодействие между ионами  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ . Поэтому в растворах с неодимом уран (IV) накапливается быстрее.



XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

В докладе отмечаются особенности синтеза, влияющие на процесс восстановления уранила в растворах оксихлорида фосфора, и обсуждается механизм образования урана (IV).

1. Серёгина Е.А. Хим. физика. 1996.- Т. 15. № 8.- С. 23-27.
2. Тихонов Г. В. Радиохимия. 1999.- Т. 41. № 2.-С. 112-115.

МД МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В ЩЕЛЕВИДНЫХ  
МИКРОПОРАХ.

Берлин А.А.<sup>1</sup>, Синельников Н.Н.<sup>1</sup>, Мазо М.А.<sup>1</sup>, Балабаев Н.К.<sup>2</sup>, Товбин Ю.К.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, Москва; <sup>2</sup>Институт математических проблем биологии РАН, Пущино; <sup>3</sup>ГНЦ РФ "НИФХИ им. Л.Я. Карпова", Москва

Молекулярная структура пористых систем и находящегося в них флюида существенно влияет на макроскопические свойства пористых материалов. Особый интерес представляет исследование поведения сорбированного в порах флюида, свойства которого заметно меняются при попадании в микропоры. В настоящее время наиболее подробно исследована структура и термодинамическое поведение однокомпонентного флюида в щелевидной микропоре. Однако почти ничего не известно о поведении дисперсного наполнителя в микропорах и о влиянии микропоры на его механические свойства (объемный и сдвиговой модули упругости, дилатацию при сдвиге, пластичность).

Для моделирования структуры, агрегатных переходов и механических свойств бикомпонентной смеси в щелевидных микропорах методом молекулярной динамики разработано соответствующее математическое обеспечение. Стенки поры представляются в виде 3-х атомарных плоских слоев одноатомной кристаллической решетки. В качестве наполнителя рассматриваются двухкомпонентные смеси из упругих или леннард-джонсовых частиц с разным соотношением их размеров, которые находятся в тепловом равновесии со стенками поры. Вдоль этих плоскостей - периодические граничные условия. Взаимодействие между частицами смеси и частицами стенок также задается упругим или леннард-джонсовым потенциалами. Температура на границах поры поддерживается с помощью столкновительной динамики.

Проведены численные эксперименты для исследования влияния размера поры на структуру и термодинамические параметры смеси в поре. Исследована зависимость перехода жидкость-твердое тело от размера щели и соотношения размеров частиц смеси и стенки. Показано, что соотношение размеров смеси и стенки заметно влияет на термодинамические параметры агрегатных переходов. Термодинамическое поведение флюида сопоставлено с аналогичными расчетами, выполненными в рамках модели

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

решеточного газа.. Обсуждается возможность построения полной фазовой диаграммы флюида (от газовой фазы до твердого тела) для разных размеров пор.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда  
Фундаментальных Исследований (проект №99-03-33386).*

МД МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДА ТВЁРДОЕ ТЕЛО – ЖИДКОСТЬ В  
БИДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЕ СФЕР В МАЛОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ПОРЕ

Берлин А.А.<sup>1</sup>, Синельников Н.Н.<sup>1</sup>, Мазо М.А.<sup>1</sup>, Балабаев Н.К.<sup>2</sup>, Товбин Ю.К.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова, Москва; <sup>2</sup>Институт математических проблем биологии РАН, Пущино; <sup>3</sup>ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва

Наполнитель, попадая в узкие поры, меняет свои физические, механические и тепловые свойства. Эти изменения зависят от молекулярной структуры наполнителя, химической структуры, размера и формы пор матрицы. Компьютерное моделирование позволяет проводить детальный анализ процессов затвердевания в микропорах и выявлять механизмы деформаций, фазовых и агрегатных переходов.

Данная работа посвящена анализу особенностей агрегатных переходов твёрдое тело – жидкость и жидкость - пар в бидисперсных смесях сферических частиц в сферической микропоре. Моделирование переходов твёрдое тело – жидкость проводилось с помощью метода молекулярной динамики для систем из  $N$  частиц ( $N$  менялось от 1 до 100) двух радиусов, взаимодействующих с упругим или леннард-джонсовым потенциалами. Сферическая пора задавалась с помощью эффективного потенциала, который позволяет учитывать изменение плотности матрицы от температуры и давления в процессе численного моделирования. Стандартный алгоритм Берендсена использовался для поддержки постоянного давления внутри поры. Относительная разница в размерах частиц  $\delta = (r_2 - r_1)/r_1$ , где  $r_2 > r_1$ , изменялась от 0 до 0,4.

Рассчитывались температуры плавления рассматриваемых систем, плотности упаковки и изменения объема в широком диапазоне давлений. Полученные результаты сравниваются с данными для таких же систем сферических частиц в блоке (от 10 000 до 40 000 частиц в расчетной ячейке с периодическими граничными условиями).

Как оказалось, не смотря на то, что механизмы плавления 13 частиц в поре и смеси в блоке должны существенно различаться, относительное изменение объёма при переходе твёрдое тело – жидкость было практически одинаково в обеих системах во всем диапазоне  $\delta$ . При этом плотность упаковки внутри поры была меньше, чем в блоке при том же давлении, и для обеих систем не зависела от  $\delta$ . Для смеси леннард-джонсовых частиц в блоке при относительно больших значениях  $\delta$ , когда система находится в аморфном состоянии, в узком температурном интервале в области

расстекловывания наблюдался также увеличение примерно в 3 раза температурного коэффициента расширения  $dV/dT$ . Однако величина этого "скачка" зависит от числа частиц в системе и заметно уменьшается при переходе от 2000 к 400 частицам. Такое же изменение  $dV/dT$  наблюдалось и для смеси частиц с обрезанным леннард-джероновым взаимодействием, когда рассматривается только отталкивательная ветвь потенциала, но отсутствует в смесях с упругим взаимодействием. Это указывает на определяющую роль нелинейности отталкивательной ветви потенциала на величину "скачка" температурного коэффициента расширения.

Результаты сопоставлены с условиями переходов типа жидкость - пар для разных размеров пор рассчитанных в модели решеточного газа. Проведено сравнение с аналогичными результатами, полученными в цилиндрической поре.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда  
Фундаментальных Исследований (проект №99-03-33386).*

## КОРРЕЛЯЦИЯ ФОРМЫ И СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ С КИНЕТИЧЕСКИМИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ СЛОЖНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Червоненкис А.А., Чалых А.Е.

Институт физической химии РАН

Используя полученные нами результаты исследований самодиффузии и вязкости эфиров фталевой кислоты, были определены соответствующие энергии активации. В нашем случае с высокой достоверностью можно утверждать, что  $E_D = E_\eta$ . Функция  $E_{D\eta}$  от числа атомов углерода ( $n_C$ ) в алифатических радикалах имеет экстремум с минимумом в районе  $n_C \approx 2 - 3$ .

Были рассмотрены следующие возможные причины такого отклонения от законов аддитивности:

- трансформирование равновесной конформации (от сплющенного эллипсоида к вытянутому).
- изменение величины подвижного сегмента (от всей молекулы к ее части)
- разная удаленность гомологов от  $T_c$ .

На основании анализа взаимосвязи массы, объема, размеров, формы и химической природы молекул ЭФК с их кинетическими и реологическими характеристиками нами было подтверждено предположение об отклонении некоторых физико-химических свойств первых членов гомологического ряда от общей зависимости вследствие того, что индукционный эффект от полярной группы распространяется только на  $\alpha$ -атом углерода и не передается по алифатической цепи.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОТОННОГО ТРАНСПОРТА В РУТИЛОПОДОБНЫХ ОКСИДАХ.

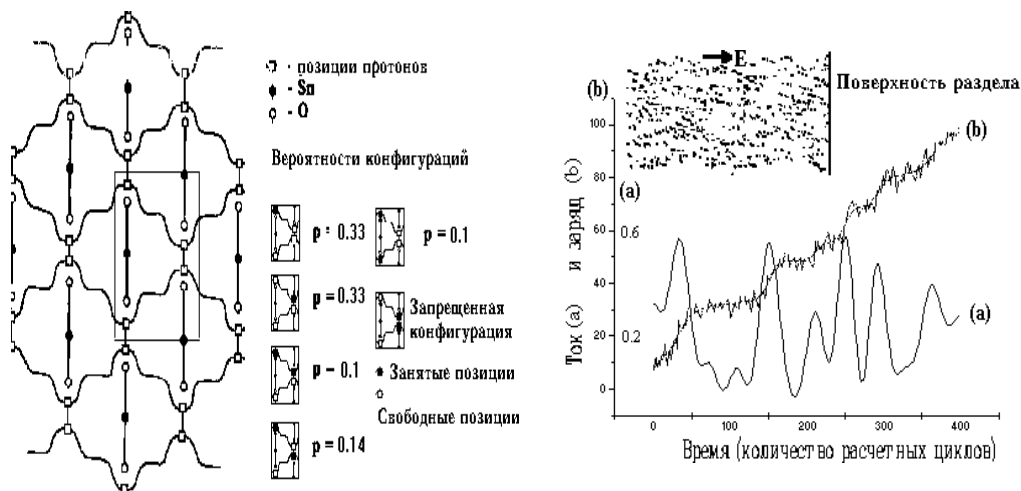
Зюбина Т.С., Добровольский Ю.А., Укше А.Е., Домашнев Д.И., Леонова Л.С.  
Институт проблем химической физики РАН, Подмосковный филиал МГУ им. М.В.  
Ломоносова

Быстрый ионный перенос протона по поверхности диоксида олова и аналогичных оксидов может объяснить большое количество эффектов, обнаруженных при измерении сопротивления полупроводниковых аналогичных оксидов может объяснить большое количество эффектов, структур, изучения поверхностных реакций в присутствии следов адсорбированной влаги. Поверхностный транспорт по двумерной сетке каналов проводимости может служить удобной моделью для исследования процессов быстрого ионного переноса.

В рамках кластерного приближения рассчитывались кластеры  $\text{MO}_2(\text{SnO}_2)_n$ ,  $n=1 \div 31$ ,  $M=\text{Ge, Sn, Pb, In, Sb}$ . Расчеты проводились, используя MNDO-PM3 и приближение Хартри-Фока-Рутана с псевдопотенциалом и базисом LanL2DZ(d,p). Корреляционные поправки учитывались в рамках теории функционала плотности с трехпараметрическим функционалом B3LYP. Ширина запрещенной зоны оценивалась по синглет-синглетному переходу на уровне CIS/LanL2DZ(d). Расчеты показывают, что в ряду  $M=\text{Ge, Sn, Pb}$  сродство к электрону меняется в зависимости от допанта незначительно в пределах 1-7 ккал/моль. При миграции по поверхности протон избегает пути, примыкающие к допанту-германию и предпочитает пути, прилегающие к допанту-свинцу. В случае допирования атомом сурьмы абсолютная величина сродства к протону больше, чем для остальных допантов. Поверхностное допирование диоксида олова сурьмой облегчает выталкивание поверхностных протонов в объем. Движение вдоль рассчитанных каналов проводимости неэквивалентно по разным направлениям (рис.): движение по направлению вдоль связи SnO проходит с меньшими барьерами, чем в перпендикулярном направлении.

Исследование коллективного эффекта проводилось методами компьютерного моделирования на сетке 800x400 точек. Вероятность для протона оказаться в том или ином соседнем минимуме канала проводимости обратно пропорциональна высоте активационного барьера, разделяющего эти минимумы (термоактивационный механизм), вероятность протонной диспозиции коррелирует с расстоянием между

протонами. Из-за неравноценности направлений происходит блокировка движения протона и образование самоорганизующихся структур, размывающихся со временем. Результатом блокировки ионного транспорта вдоль связи SnO является осцилляция тока и волновой зависимости потенциала. Справа внизу показаны кривые изменения потенциала и тока в зависимости от времени и числа циклов.



Полученный теоретически эффект диффузионной релаксации протонной проводимости диоксида олова был обнаружен нами экспериментально при изучении проводимости как чистого диоксида олова, так и распределенных структур диоксид олова- гидросульфат цезия. При изучении проводимости распределенных структур в области протонной проводимости гидросульфата цезия (140-200°C) обнаружено резкое увеличение как ионной, так и электронной составляющих проводимости. При этом ионная составляющая имеет два максимума, тогда как резкое увеличение электронной проводимости наблюдается только в районе второго максимума, когда площадь контакта полупроводник - протонный проводник максимальна, что подтверждает поверхностный характер протонного транспорта в диоксиде олова.

Данная работа была выполнена благодаря финансовой поддержке ФЦП "Интеграция" (№2.1 - АО118) РФФИ (№ 98-07-90290 и № 98-03-32580а).



МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕН/ПРОПИЛЕН. ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ ФАЗА.

Кармилов И.А., Шеногин С.В., Олейник Э.Ф.

Институт Химической Физики РАН

Методом молекулярной динамики нами был создан компьютерный кристалл n-парафина C-50. Расчетная ячейка с периодическими граничными условиями во всех трех направлениях состояла из 48-ми цепочек, каждая из которых содержала 48 -CH<sub>2</sub>-групп и две концевых -CH<sub>3</sub> группы.

Численный эксперимент проводился при постоянной температуре и давлении в системе. Валентные связи представлялись абсолютно жесткими стержнями, что позволило на порядок увеличить шаг интегрирования, который составлял 0.001 пс. Валентные углы в системе задавались потенциалом  $U(\theta) = \frac{1}{2}K_{\theta}(\theta - \theta_0)^2$ , торсионные взаимодействия  $U_{\phi} = C_{\phi}/2[1 + Z_{\phi}(3\cos^3(\phi) - 2\cos(\phi))]$ . Атомы разделенные более чем двумя другими или принадлежащие разным цепочкам взаимодействовали между собой с потенциалом типа Леннард-Джонса. Все атомы в системе задавались явным образом.

При температуре 200К и времени релаксации 36 пс. нами был получен орторомбический кристалл с параметрами кристаллографической ячейки и плотностью хорошо совпадающими с данными реального эксперимента  $a=7.416\text{\AA}$ ,  $b=4.723\text{\AA}$ ,  $c=2.625\text{\AA}$ ,  $\rho=1.014\text{ г/см}^3$ . Нагрев системы до температуры 450К показал температурное расширение по всем кристаллографическим осям, также хорошо совпадающее с экспериментом. При температуре 400К исходный орторомбический кристалл переходит в гексагональное состояние.

Анализ вращательной и трансляционной подвижности гексагональной фазы показал, что все цепочки испытывают быстрое вращение вокруг своей оси на углы 200-360° в течение 15 пс. Замораживание ротационного кристалла до 200К резко уменьшает амплитуду вращения цепочек, которая при этой температуре составляет  $\pm 12^\circ$  и соответствует колебаниям. Подобный тип колебательных движений демонстрируют цепочки орторомбического кристалла при температуре 200К. Введение в исходную систему химических дефектов путем замещения атомов водорода на -CH<sub>3</sub> группы позволило нам получать статистические сополимеры Этилен/Пропилен.

В данной работе мы моделировали сополимеры с содержанием пропиленовых звеньев до 20%. Увеличение концентрации дефектов замещения при постоянной

температуре приводит к аморфизации системы, оказалось, что этот процесс происходит анизотропно, нарушение дальнего порядка вдоль оси ***b*** становится заметным при [ПП]=3.5%, в то время как вдоль оси ***a*** упорядоченность сохраняется вплоть до [ПП]=10%.

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФОТОХРОМНЫХ СВОЙСТВ НА ОСНОВАНИИ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ

Курбатова С.В., Ивахник В.В., Жукова В.А., Яшкин С.Н., Евдокимова О.Б.  
Самарский государственный университет

Прогнозирование фотохромных свойств органических соединений предложено осуществлять на основании квантово-химических исследований, включающих следующие основные этапы:

- Определение энергетических уровней основных и электронновозбужденных состояний молекул – потенциальных фотохромов.
- Получение спектров поглощения для установления природы электронных переходов.
- Оценка термодинамических параметров, характеризующих фотохромную реакцию, таких как энергия активации, энтальпия активации, энтропийные факторы и т.д.
- Выяснение химической структуры соединений – потенциальных фотохромов - с использованием спектроскопических данных, параметров электронной структуры и термодинамических характеристик.
- Изучение взаимосвязи между структурой соединений и этими параметрами с целью оптимизации процесса прогнозирования.

Для оценки возможностей предложенной схемы исследовано 22 производных хинолина, содержащих заместители различной молекулярной структуры (производные замещенных цинхониновых кислот). Получены электронные спектры исследованных соединений, определены максимумы полос поглощения и оптическая плотность их растворов в этаноле, диоксане и хлороформе. Показано влияние различных заместителей в молекуле цинхониновых кислот на смещение максимумов полос поглощения в спектрах соединений и их фотохромные свойства. С использованием программы HyperChem с полной оптимизацией геометрии молекул методом PM3 рассчитаны величины поляризуемости и дипольных моментов исследованных соединений. Для оценки влияния растворителя на возможность протекания той или иной фотореакции и высоту энергетических барьеров рассчитаны энергии сольватации молекул. Определены основные геометрические параметры молекул - рассчитаны длины и энергии связей, объем и площадь поверхности молекул - производных цинхониновых кислот. Определены оптимальные условия освещения для прямой и обратной реакций фотопревращения исследованных молекул.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО И ФЛУКТУАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ

Клочихин В.Л., Лакеев С.Г., Посошков И.В.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова

Одним из основных способов изучения химических превращений является наблюдение их развития во времени. Предметом научных исследований обычно является статистически усредненная макроскопическая кинетика. С другой стороны, ценную информацию об элементарных стадиях наблюдаемого процесса можно получить, анализируя его флуктуации, что особенно важно в случае стационарных химических процессов, усредненные характеристики которых вообще не меняются во времени. Для получения знаний о таких процессах можно использовать общий феноменологический подход к эволюции нелинейных диссипативных систем, основанный на анализе временных рядов измеряемых динамических величин.

Для получения длинных временных рядов проведено компьютерное моделирование по методу Монте-Карло на кубической решетке одной из классических задач - кинетики стационарного процесса гомогенной и негомогенной генерации и рекомбинации активных частиц в твердой фазе. В качестве кинетической переменной рассматривается полное число частиц в системе (см. рис.1).

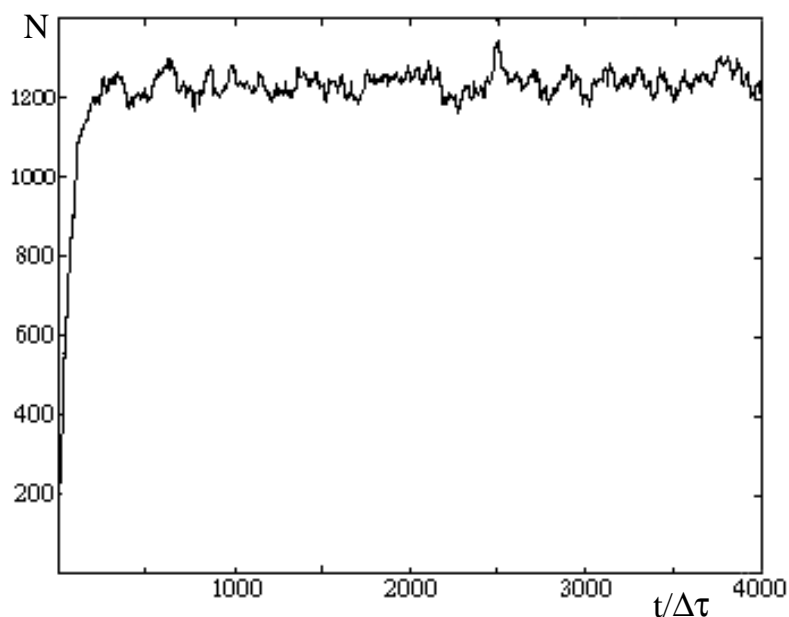


Рис.1. Типичный временной ряд числа свободных радикалов в трехмерной кубической решетке размером  $101 \times 101 \times 101$  постоянных решетки в разыгранном методом Монте-Карло процессе генерации и бимолекулярной рекомбинации свободных радикалов. Единицей времени  $\Delta t$  является время ожидания прыжка радикала из узла в узел.

Найдены параметры процесса, характеризующие спектр мощности флуктуаций (см. рис.2) и разностный момент второго порядка. Показано, что из анализа спектра флуктуаций, в том числе в области фликкер-шума, возможно получить оценку кинетических параметров элементарных стадий рассматриваемого процесса - константу скорости бимолекулярной реакции и степень неоднородности пространственного распределения частиц. Построены вейвлет-карты наблюдаемой кинетики числа частиц в системе, демонстрирующие феномен масштабной инвариантности флуктуаций во времени.

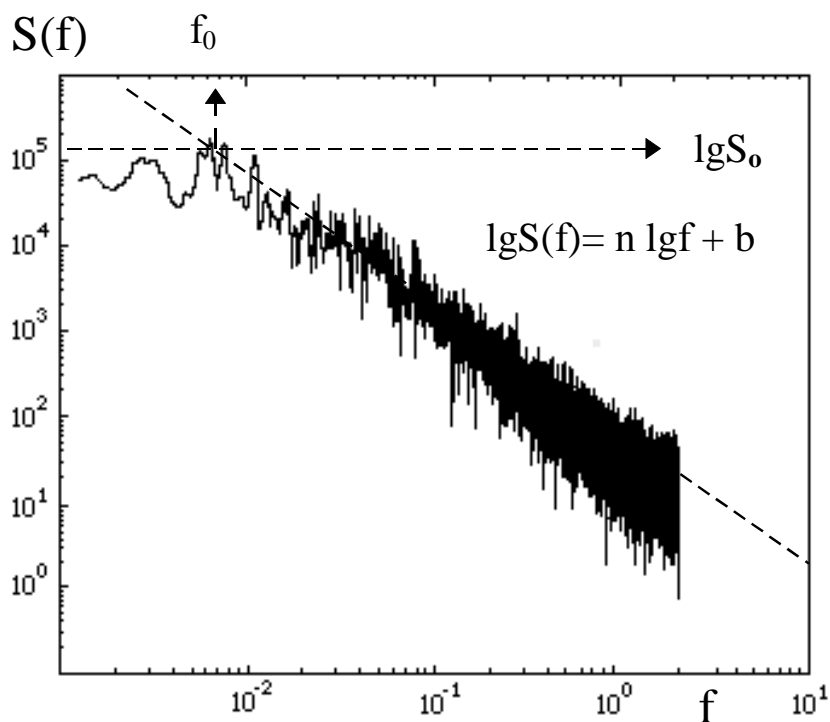


Рис.2. Феноменологические параметры типичного спектра автокорреляционной функции  $\langle N(t)N(t+\tau) \rangle$ : частота  $f_0 = \tau_M^{-1}$ , соответствующая характерному времени потери памяти в системе ( $\tau_M$ ), и наклон  $n$  частотной зависимости в области фликкер-шума.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ  
МОЛЕКУЛ МББА В НИЗКОЧАСТОТНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Мигранов Н.Г.

Кафедра теоретической физики, Башкирский государственный педагогический университет, ул. Октябрьской Революции, 3-А, 450000, Уфа-Центр.

Использование жидкокристаллических мезофаз, молекулярных образований, в современной технике отображения информации, интенсивное внедрение в компьютерные технологии требует всестороннего исследования химических и физических свойств термотропных, а также лиотропных жидких кристаллов [1,2]. С другой стороны жидкие кристаллы являются прекрасным модельным объектом для изучения нелинейных явлений в системах вдали от термодинамического равновесия. Сочетание таких уникальных возможностей, на протяжении последних десятилетий привлекает внимание исследователей.

В предлагаемой работе рассматривается поведение ориентированных молекул нематического жидкого кристалла (речь идет о молекулах МББА, материальные параметры которых достаточно хорошо известны) в низкочастотном электрическом поле, когда учитываются граничные условия (сцепление молекул с ограничивающими нематик токопроводящими стеклянными пластинами) и решается проблема флуктуаций молекул во внешнем поле близи первой точки бифуркации. При исследовании этой проблемы в начальную систему уравнений движения молекул МББА включаются стохастические члены [3] и решается задача относительно физических переменных, которые удастся выразить как функционалы от флуктуационных членов. В работе также получены корреляционные функции для указанных стохастических членов, которые позволили выразить флуктуации длинных осей молекул в виде спектрального представления в области ниже критической.

На основе программного продукта, написанного для MAPLE-V, удалось методом итераций в аналитическом виде получить квазитермодинамический потенциал [4], аналог свободной энергии для систем вдали от термодинамического равновесия, который позволяет описывать появление всевозможных диссипативных структур выше первого порога неустойчивости системы. Исследование полученного потенциала

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

(функционала Ляпунова) позволило объяснить ряд экспериментальных фактов по формообразованию структур во внешних электрических полях.

[1] L. Blinov, V. Chigrinov Electrooptic effects in liquid crystals materials. Springer Verlag, 1994.

[2] A Buka, L. Kramer Pattern formation in liquid crystals. . Springer Verlag, 1996.

[3] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. ЖЭТФ 1957. **33**, С.618.

[4] Е.Д. Белоцкий, Н.Г. Мигранов, П.М. Томчук Теор. и Мат. Физика.-1989. **81** № 12.  
С.1811

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ САМОПОДОБНЫХ ОБЪЕКТОВ: МЕТОД РЕНОРМГРУППОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ.

Ошмян В.Г., Патлажан С.А., Тиман С.А.

Институт Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН

Физические свойства регулярных самоподобных систем (фракталов) тесно связаны со свойствами таких объектов как агрегаты в неоднородных средах или перколяционные кластеры. Прямой расчёт эффективных характеристик развитых фрактальных структур требует больших вычислительных мощностей.

В работе предложен метод численного моделирования зависимостей эффективных жёсткостей регулярных фракталов от размера системы, основанный на технике масштабных (ренормгрупповых) преобразований. Идея метода состоит в подстановке эффективных модулей конечной генерации фрактала в ту же самую генерацию в качестве модулей матрицы. Такая процедура может быть продолжена до достижения любого наперёд заданного значения размера системы, что обеспечивает возможность детального исследования скейлинговых зависимостей.

Описанная процедура применена для изучения скейлинга упругих модулей анизотропного континуального фрактала - двухмерного ковра Серпинского. В работах [1] и [2] было обнаружено, что для случая пор в упругой матрице показатели продольных и сдвиговой компонент тензора жёсткостей ковра различны. С другой стороны, хорошо известно, что показатели независимых модулей изотропных фракталов (например, перколяционных кластеров) одинаковы.

Природа такого отличия оставалась невыясненной. Применение ренормгрупповой процедуры и анализ неподвижных точек соответствующих отображений позволили нам получить оценки показателей упругих модулей, свидетельствующие об одинаковом скейлинге различных компонент тензора жёсткостей.

Кроме того, обнаружено, что коэффициент Пуассона двухмерного ковра Серпинского отличен от нуля, и его значение не зависит от упругих характеристик матрицы. Различие показателей, обнаруженное в работах [1] и [2], связано с анализом скейлинговых зависимостей эффективных жёсткостей для трёх начальных генераций ковра Серпинского.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда



XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

Фундаментальных Исследований (код проекта 97-03-32808a)

1. P. Sheng, R. Tao, Phys. Rev. B **31**, 6131 (1985).
2. S. A. Patlazhan, Proc. Mech. of Polymer Composites - MPC'91, Prague, 1991, p. 221.

## ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ МОЛЕКУЛ В УЗКИХ ПОРАХ

Товбин Ю.К., Жидкова Л.К., Комаров В.Н.

ГНЦ РФ "НИФХИ им. Л.Я Карпова", Москва

В узких порах ограничение пространства проявляется в процессах адсорбции двояким образом: большую роль играет потенциал стенок и сам факт наличия стенок. Кроме того, важную роль играет собственный размер молекулы адсорбата. Блокировка адсорбированными молекулами нескольких соседних центров адсорбции резко усложняет подсчет числа реализуемых конфигураций молекул, поэтому теория адсорбции для них развита в значительно меньшей мере, чем для частиц, занимающих один центр.

Изложены основы теории адсорбции больших молекул, блокирующих более одного адсорбционного центра поверхности, в щелевидных порах. Теория отражает главные свойства реальных систем латеральные взаимодействия адсорбат - адсорбат и неоднородность стенок пор. Для получения уравнений изотерм адсорбции использован кластерный подход. Латеральные взаимодействия учитываются в приближениях квазихимическом и среднего поля. Учитываются разные возможные ориентации адсорбата в плоскости поверхности, так как при определенных условиях по мере увеличения заполнения адсорбатом более выгодными становятся упорядоченные расположения молекул, имеющие одинаковые ориентации их длинных осей (реализуется двумерный аналог трехмерных фазовых переходов типа нематик (и/или смектик) - разупорядоченная фаза). Энергетические параметры модели рассчитываются на основе атом-атомных потенциальных кривых.

В работе обсуждаются: 1) роль размерного эффекта малых пор для фазовых диаграмм адсорбата (для разных идеальных геометрий пор - щели, цилиндр, сфера) и изменение вида фазовой диаграммы под влиянием адсорбционного потенциала стенки; 2) точное решение для димера в двухслойной поре с однородными стенками; 3) влияние соотношения размера адсорбата и ширины поры на вид изотерм адсорбции в подкритической и надкритической областях температур (на примерах молекул метана, этана и пропана); 4) концентрационные зависимости вероятностей формирования кластеров сорбированных молекул разных размеров и характер их распределения по сечению поры; 4) влияние неоднородностей стенок щелевидных пор на процессы кластерирования молекул воды на стенках графита в зависимости от ширины поры и

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

типа неоднородностей стенок; 5) оценки давлений, отвечающих объемным заполнениям узких порах, и 6) влияние неоднородностей стенок пор на величины этих давлений.

Результаты расчетов сопоставлены с аналогичными расчетами, выполненными методами Монте Карло и молекулярной динамики, а также с экспериментальными данными по адсорбции молекул воды в микропористых адсорбентах.

Работа выполнена при поддержке ИНТАС (проект 96-1186).

## АТОМАРНЫЕ МОДЕЛИ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ДВИЖЕНИЙ ДИСЛОКАЦИЙ В ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАНАХ

Вотяков Е.В., Васюткин Н.Ф., Сенявин М.М., Товбин Ю.К.

ГНЦ РФ "НИФХИ им. Л.Я Карпова", Москва

Общие свойства влияния растворенного водорода на проницаемость металлических мембран рассматриваются на примере системы  $H_2$ -Pd. В системе водород - палладий локальные механические свойства сильно зависят от концентрации водорода, которые могут меняться в широком диапазоне  $0 \leq \theta \leq 1$  (от нуля до одного атома водорода на один атом металла) - это приводит к изменению фазового состояния матрицы: реализуются  $\alpha$  (с малым содержанием внедренных атомов водорода) и  $\beta$  (с большим содержанием водорода) фазы. Поэтому при работе водородопроницаемых мембран по их длине всегда имеются изменения механических свойств. Одним из центральных вопросов анализа механических свойств водородопроницаемых мембран является анализ влияния растворенного водорода на характеристики системы дислокаций, ответственных за пластическую деформацию палладия, его прочность и возможность образования трещин.

Дислокации в ГЦК структуре палладия имеют два типа движения - скольжения и переползания. Первый тип движения протекает много быстрее движения точечных дефектов (вакансий и междоузельных атомов металла). Второй тип движения непосредственно связан с характером движения указанных точечных дефектов, которые определяют процессы достраивание и/или уменьшения дополнительной плоскости металла. Наличие внедренного водорода меняет энергетику всех элементарных процессов движения атомов металла и вакансий, что приводит к его влиянию на процессы движения дислокации по обоим типам движения. В первом режиме движения меняются вероятности "обхода" дислокацией локальных барьеров, создаваемых примесями, областями пересечения дислокаций и других стопоров ее движения (помимо изменения величины силы Пайерлса, необходимой для начала движения дислокации). Во втором режиме движения внедренные атомы водорода влияют на вероятность образования и характер движения по междоузлиям внедренных атомов металла и вакансий в решетке металла.

Считается, что деформационные возмущения реализуются много быстрее любых перемещений атомов металла и водорода. Скорости элементарных перескоков

внедренных атомов водорода и металла по междоузлиям и смещения атомов в решетке металла, рассчитываются на основе модели переходного состояния. Построен эффективный потенциал взаимодействия атомов металла, учитывающий локальные концентрации внедренных атомов водорода.

Получены выражения для локальных механических характеристик матрицы мембраны (модули сдвига и сжатия, а также модуль Юнга и коэффициент Пуассона) как функции локальных концентрации внедренных атомов водорода с учетом того, что последние определяются интенсивностью потока водорода через мембрану. Механические характеристики выражены через силовые постоянные, связанные с потенциалами межатомных взаимодействий. Получены оценки для величины активационного барьера Пайерлса движения краевой дислокации в зависимости от локальной концентрации растворенного водорода и для скорости смещения ядра дислокации в режиме переползания. Обсуждается связь фазового состояния мембраны и характеристики движений дислокаций, а также влияния структуры решетки металла (при смене ее с ГЦК на ОЦК).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 97-03-33197а)

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ВАКАНСИЙ В ПОЛИМЕРНОМ КРИСТАЛЛЕ

Зубова Е.А., \*Балабаев Н.К., Маневич Л.И.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, \*Институт математических проблем биологии РАН

Точечные дефекты типа вакансий могут перемещаться с постоянной скоростью вдоль вытянутой цепи макромолекулы, помещенной в потенциал подложки, создаваемый неподвижными соседними цепями кристалла. Этот результат следует из континуального описания системы с помощью хорошо известной модели Френкеля-Конторовой.

Можно ожидать, что тип движения вакансий не изменится кардинально при включении в рассмотрение подвижности соседних цепей - при условии, что внутрицепные взаимодействия намного сильнее межцепных (а это так в полимерном кристалле).

Молекулярно-динамическое моделирование простейшего полимерного кристалла (полиэтилен в приближении "объединенных атомов") показывает, что медленные дефекты (со скоростями меньшими 0.6 от скорости звука), действительно, сохраняют свои скорости. Однако вакансии, движущиеся со скоростями 0.8-0.9 скорости звука, замедляются.

Это замедление - результат более интенсивного взаимодействия быстрых вакансий с соседними цепями. При этом происходит излучение энергии дефекта в соседние цепи (скорости 0.9 звука недостаточно для проявления эффектов дискретности: дефект не излучает в цепь, по которой распространяется).

Представленная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 98-03-33366).

РИДБЕРГОВСКИЕ АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ В СРЕДЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ И  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ УПОРЯДОЧЕННО РАСПОЛОЖЕННЫХ ЦЕНТРОВ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Иванов Г.К., Боднева В.Л., Голубков Г.В.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

Асимптотический метод в сочетании с методами теории многократного рассеяния применен для решения задачи о возмущении ридберговских состояний (РС) атомов и молекул системой хаотически и упорядоченно расположенных силовых центров. Метод позволяет учитывать корреляции в рассеянии слабосвязанного электрона на различных центрах, попадающих "внутри" ридберговского атома (РА).

Задача решается на основании перестроенных уравнений Липп-мана-Швингера с использованием квазиклассических представлений кулоновской функции Грина и характеристик рассеяния, присущих изолированным центрам взаимодействия. При этом предположение о конечном радиусе действия силового поля центров не делается.

Показано, что при сближении центров рассеяния, которые по отдельности относительно слабо расщепляют кулоновские уровни, может происходить сильное (на масштабе характерных ридберговских интервалов  $\approx 1/n^3$ ) возмущение РС. В результате формируются потенциальные ямы, глубина которых  $\Delta U \approx 10^{-2}$  а.е. при  $n \approx 10$ , т.е. соизмерима с энергией теплового движения частиц (при нормальных условиях). Образующиеся потенциальные ямы резко зависят от расстояния между центрами, но плавно меняют свои характеристики при изменении положения центра тяжести частиц и исчезают при сближении с ионным остовом, а также на границе РА. Существенно подчеркнуть, что в подобных условиях возможно объединение РА с парой возмущающих его частиц в связанное состояние.

При взаимодействии РА с достаточно протяженными структурами из периодически расположенных центров (например, в виде линейной цепочки конечных размеров или фрагментов периодической решетки) образуются зоны уровней, расположенных в пределах характерных ридберговских интервалов  $\approx 1/n^3$  при каждом значении главного квантового числа  $n$ . Их важнейшее свойство - ярко выраженная немонотонная зависимость от расстояния до центра РА.

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

Рассмотренные модельные системы с упорядоченным расположением центров взаимодействия позволяют ответить на принципиальные вопросы, связанные с влиянием периодических структур на состояние возмущаемых ими ридберговских частиц. Их изучение по логике развития науки должно предшествовать более детальному и углубленному исследованию взаимодействия ридберговских атомов и молекул с поверхностью твердого тела.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 99-0332119)



ВЛИЯНИЕ КВАНТОВАННОГО ТРАНСЛЯЦИОННОГО ДВИЖЕНИЯ НА  
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Лизенгевич А.И.

Киевский университет имени Тараса Шевченко

В работе исследуется влияние нелокальности квантовых частиц на структуру низкотемпературных жидкостей. Отличие квантовой радиальной функции распределения от соответствующей классической описывается в терминах зависящего от температуры псевдопотенциала. Получается система с эффективным, "одетым в движение", межмолекулярным взаимодействием.

Основным предметом исследования является радиальная функция распределения

$$G(\vec{x}, \vec{y}) = \langle \Psi^+(\vec{x})\Psi^+(\vec{y})\Psi(\vec{y})\Psi(\vec{x}) \rangle = n^2 g(\vec{x}, \vec{y}),$$

где  $\Psi^+$ ,  $\Psi$  - оператор рождения и оператор уничтожения частицы в точке  $\vec{x}$ ,  $n$  - средняя плотность числа частиц.

Для усреднения выбирается большой канонический ансамбль. Статистический оператор имеет вид

$$\rho = Q^{-1} \exp[-\beta(H - \mu N)],$$

где  $H$  - гамильтониан системы,  $Q$  - статистическая сумма,  $\mu$  - химический потенциал,  $N$  - оператор числа частиц. Этот оператор представим в виде

$$\rho = Q^{-1} e^{-\beta[H_t + V - \mu N]} = Q^{-1} e^{\beta\mu N} e^{-\beta W} e^{-\beta H_t} E(\beta).$$

где  $W$  - зависящий от температуры оператор псевдопотенциала, уже в нулевом приближении, учитывающий отличие пространственного распределения в квантовой и соответствующей классической системе,  $E(\beta)$  - подлежащий определению оператор (рассчитывается по теории возмущения). Выбор конкретного  $W$  осуществляется после получения общих соотношений.

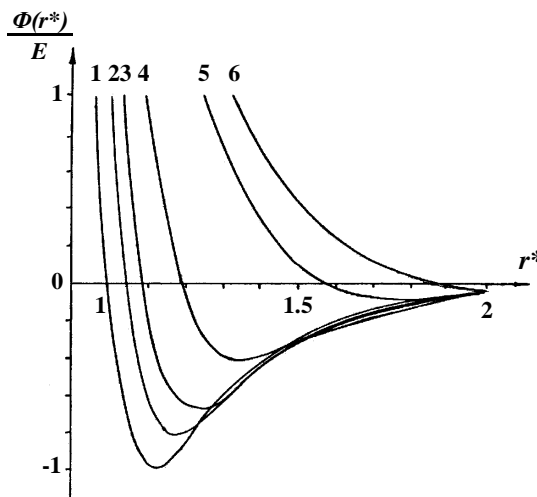
Исходя из полученных выражений представляется плодотворным выбор псевдопотенциала в виде

$$W(R) = \frac{\sqrt{2}}{2\lambda} \int_0^1 d\alpha A^{-1} \int_0^\infty dr \frac{r}{R} \Phi(r) \left\{ \exp\left[-\pi(R-r)^2 / 2\lambda^2 A^2\right] \right\}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  - тепловая длина волны,  $A = \sqrt{\alpha(1-\alpha)}$ . Такого вида псевдопотенциал впервые был предложен Грином (1951 г.) для описания систем с близкой к нулю температурой. Диапазон применимости (1) на самом деле шире. Его можно рассматривать как в пределе низких температур ( $\lambda$  велико), так и высоких ( $\lambda$  мало). Рабочая область как раз ограничена снизу по температуре, т.к. по мере увеличения  $\lambda$  все большую роль играют коллективные эффекты, и бинарное приближение (1) уже недостаточно.

На рисунке представлены кривые, отображающие псевдопотенциал (6) для гелия при разной температуре (1 - потенциал Леннарда-Джонса, 2 - T=100 К, 3 - T=50 К,

4 - T=20 К, 5 - T=5 К, 6 - T=2.9 К).



Главная особенность псевдопотенциала - уменьшение притягивательной части взаимодействия, сглаживание потенциальной ямы и сдвиг минимума в сторону больших расстояний при понижении температуры. Одновременно происходит увеличение эффективного диаметра частиц. Как следствие такого поведения возрастает

роль многочастичных взаимодействий, которые в итоге приводят к существенно коллективному явлению сверхтекучести гелия. Кроме гелия многочастичные перекрытия волновых пакетов могут играть заметную роль и в жидком водороде.

Такая интерпретация изменения межмолекулярного взаимодействия позволяет объяснить "аномальное" положение критической температуры  $T_c$  водорода и гелия относительно температуры  $T_0=E/k$  ( $E$  — глубина потенциальной ямы):  $T_c < T_0$ . Замена классического потенциала взаимодействия на зависящий от температуры псевдопотенциал восстанавливает ожидаемое соотношение.

## МЕТОД ОБОБЩЁННОГО РЕЛЯТИВИСТСКОГО ЭФФЕКТИВНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОСТОВА: ТЕОРИЯ И РАСЧЕТЫ.

Титов А.В., Мосягин Н.С.

Петербургский институт ядерной физики, г. Гатчина, Ленинградская обл. 188350

В расчетах молекул с тяжелыми атомами методом «согласованного по форме» Релятивистского Эффективного Потенциала Остова (РЭПО) явным образом участвуют только валентные и некоторые внешние остовные оболочки. Радиальные осцилляции спиноров сглаживаются в области тяжелых остовов, а малые компоненты четырехкомпонентных спиноров исключаются из расчетов. В результате удается кардинально сократить вычислительные затраты.

Очевидно, что для улучшения точности расчета и расширения области применения метода РЭПО необходимо увеличить число остовных электронов, явно включаемых в расчет. Однако, в рамках вариантов РЭПО со стандартным эффективным (радиально-локальным) оператором все попытки увеличить число таких электронов более некоторого предела не приводят к улучшению точности РЭПО-расчетов. Погрешности, обусловленные приближением «безузловых» вариантов РЭПО, достигают  $2000 \text{ см}^{-1}$  и более для энергий диссоциации и перехода (даже для наименьших электронных возбуждений), что является неудовлетворительным для многих приложений.

Более того, в результате сглаживания спиноров в остовных областях невозможно непосредственное вычисление таких свойств, как электронная плотность вблизи тяжелого ядра, сверхтонкая структура и матричные элементы других сингулярных на тяжелом ядре операторов (P, T-нечетных взаимодействий и т.д.).

В настоящем докладе обсуждаются пути преодоления указанных недостатков метода РЭПО (см. также нашу работу в *Int.J.Quant.Chem.*, **71**, 359-401, (1999) и ссылки).

Предложенный и развиваемый нами метод Обобщенного РЭПО (ОРЭПО) рассматривается с теоретической и вычислительной точек зрения. Показано, что форма оператора ОРЭПО может быть получена на основе естественных физических положений, а процедура построения ОРЭПО может быть обоснована теоретически. Обсуждается точность приближения ОРЭПО при моделировании валентной и внешней остовной областей, а также надежность моделирования взаимодействий с внутренними остовными электронами, исключенными из расчетов с ОРЭПО. Предлагается способ

учета корреляций с остовными оболочками посредством ОРЭПО на стадии его генерации.

Для расчета матричных элементов сингулярных на тяжелом ядре операторов должна быть восстановлена правильная узловая структура сглаженных псевдоспиноров (псевдоорбиталей) в атомных остовах после РЭПО-расчета. Нами развиты как невариационная, так и вариационная (Int.J.Quant.Chem., **57**, 453-463, (1996)) процедуры восстановления. Возможность «расщепления» расчета корреляционной структуры молекулы на два последовательных шага (сначала ОРЭПО-расчет в валентной области, а затем восстановление корреляционной структуры в остовных областях) представляется нам весьма перспективной.

Предложенные нами варианты развития метода РЭПО проверены в многочисленных тестовых расчетах. Невариационная процедура восстановления применена к расчету параметров P,T-нечетного спин-вращательного гамильтониана в молекулах BaF, YbF и др.

МЕТОДЫ РЕЛЯТИВИСТСКИХ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ И ОБОБЩЕННОГО  
РЕЛЯТИВИСТСКОГО ЭФФЕКТИВНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОСТОВА ДЛЯ  
ПРЕЦИЗИОННЫХ РАСЧЕТОВ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ. РАСЧЕТЫ АТОМА  
РТУТИ И ЕГО ИОНОВ.

Мосягин Н.С., Eliav E., Титов А.В., Kaldor U.

Петербургский институт ядерной физики, г. Гатчина, Ленинградская обл. 188350;  
School of Chemistry, Tel Aviv University, Tel Aviv 69978, Israel

Метод релятивистского эффективного потенциала остова (РЭПО) в настоящее время наиболее активно используется для расчета электронной структуры соединений тяжелых элементов [1], так как позволяет значительно сократить потребности в компьютерных ресурсах по сравнению с аналогичным полноэлектронным расчетом. В ПИЯФ был разработан метод Обобщенного РЭПО (ОРЭПО), который позволяет приблизительно на порядок повысить точность расчетов с РЭПО, и были построены ОРЭПО для атомов Hg—Rn [2]. Расчет энергий перехода для тяжелого атома представляет собой хороший тест для проверки и оценки точности различных приближений перед использованием их в более трудоемких молекулярных расчетах. В данной работе выполнены как РЭПО расчеты, так и полноэлектронные расчеты с гамильтонианом Дирака-Кулона энергий перехода между низколежащими состояниями атома ртути и его ионов с помощью метода релятивистских связанных кластеров [3] и при использовании эквивалентных базисных наборов. Результаты РЭПО расчетов сравниваются с соответствующими полноэлектронными расчетами, для того чтобы оценить точность различных вариантов РЭПО, известных в литературе [2,4,5] (см. табл. 1). Изучаются вклады в энергии перехода от корреляций в различных оболочках и от базисных функций с различными орбитальными угловыми моментами. Исследуются эффекты, связанные с использованием различных моделей атомного ядра и с погрешностью гауссовой аппроксимации компонент ОРЭПО. Показано, что корреляции по крайней мере 34 внешних электронов атома ртути должны быть учтены и одноэлектронный базисный набор должен включать h-функции, для того чтобы достичь надежного согласия с экспериментальными данными на уровне  $200 \text{ см}^{-1}$ . Показано, что корреляции 4f,5s,5p электронов могут быть эффективно учтены на стадии построения ОРЭПО. В последующих молекулярных расчетах с этим ОРЭПО

корреляции должны рассматриваться явно только для 12 внешних электронов атома ртути.

Таблица 1. Полноэлектронные расчеты энергий перехода и потенциалов ионизации для ртути и погрешности РЭПО в воспроизведении полноэлектронных результатов (в см<sup>-1</sup>).

Ведущая конф.	LS <sub>J</sub>	Энергии перехода, I.P.			Абсолютные погрешности РЭПО		
		Эксп[6]	Полноэлектр.	ОРЭПО[2]	Ross[4]	Haussermann[5]	
Число коррелир. эл-нов:			34	20	20	20	20
5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	1S <sub>0</sub>	→					
5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> 6p <sup>1</sup>	3P <sub>0</sub>	37645	37470	37256	-11	359	-664
5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> 6p <sup>1</sup>	3P <sub>1</sub>	39412	39318	39089	2	373	-416
5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> 6p <sup>1</sup>	3P <sub>2</sub>	44043	44211	43925	26	434	616
5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> 6p <sup>1</sup>	1P <sub>1</sub>	54069	55469	55146	71	406	203
5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	2S <sub>1/2</sub>	84184	84509	84171	32	470	-30
5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	2S <sub>1/2</sub>	→					
5d <sup>10</sup> 6p <sup>1</sup>	2P <sub>1/2</sub>	51485	51981	51692	3	433	-774
5d <sup>10</sup> 6p <sup>1</sup>	2P <sub>3/2</sub>	60608	61222	60839	22	545	965
5d <sup>10</sup>	1S <sub>0</sub>	151280	151159	150661	-58	718	115

#### Литература

- [1] W.C.Ermler, et al., Adv.Quant.Chem. **19**, 139 (1988).
- [2] N.S.Mosyagin, et al., Int.J.Quant.Chem. **63**, 1107 (1997).
- [3] E.Eliav, et al., Phys.Rev.A **52**, 2765 (1995).
- [4] R.B.Ross, et al., J.Chem.Phys. **93**, 6654 (1990).
- [5] U.Haussermann, et al., Mol.Phys. **78**, 1211 (1993).
- [6] C.E.Moore, Circ.Natl.Bur.Stand.(U.S.) **467** (1958).

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТОЧНОСТИ МЕТОДОВ РСК-ОД И КВ/МЧТВ2 В ПОЛНОЭЛЕКТРОННЫХ И РЭПО-РАСЧЕТАХ АТОМА СВИНЦА.

Исаев Т.А., Мосягин Н.С., Козлов М.Г., Титов А.В., Eliav E.\*, Kaldor U.\*

Петербургский Институт Ядерной Физики, Гатчина, Ленинградская область 188350, Россия, \*School of Chemistry, Tel Aviv University, Tel Aviv 69978, Israel

В последние годы значительно повысился интерес к прецизионным методам расчета электронной структуры атомов и молекул. Это вызвано как потребностями современного эксперимента, так и новыми возможностями вычислительной техники. Развиваемые авторами работы метод релятивистских связанных кластеров (РСК) и комбинированный метод конфигурационного взаимодействия с многочастичной теорией возмущений второго порядка (КВ/МЧТВ2) являются относительно экономичными и достаточно надежными. Они позволяют проводить расчеты на уровне точности нескольких сотен  $\text{см}^{-1}$  для энергий переходов на компьютерах типа PC Pentium и представляются нам наиболее перспективными подходами к изучению корреляционной структуры молекул с тяжелыми атомами.

Поскольку прецизионные вычисления для таких молекул обычно проводятся с использованием различных релятивистских эффективных потенциалов остова (РЭПО), представляет интерес оценка точности известных в литературе вариантов РЭПО.

Для низколежащих состояний атома свинца (два валентных электрона в открытой бр-оболочке и два - в заполненной 6s-оболочке) наряду с корреляциями ключевую роль играют релятивистские эффекты. Поэтому Pb является хорошей тестовой системой для методов расчета молекул с тяжелыми атомами. Расчет электронной структуры атома и ионов свинца является также актуальным в связи с планируемыми нашей группой расчетами соединений свинца. Последние же, в свою очередь, необходимы для проведения эксперимента и интерпретации экспериментальных данных.

Мы выполнили вычисления энергий перехода между низколежащими состояниями свинца с помощью четырехкомпонентных вариантов методов РСК-ОД (т.е. РСК с одно- и двухчастичными амплитудами возбуждений) и КВ/МЧТВ2 в одинаковых базисах. В полноэлектронных расчетах с гамильтонианом Дирака-Кулона исследованы вклады от корреляций валентных электронов с остовными (Таблица 1). В расчетах нейтрального атома Pb и иона  $\text{Pb}^{2+}$  проанализирована точность как нашего ОРЭПО (1995), так и РЭПО, построенного группой проф. Christiansen (1999).

Показано, что для прецизионного учета корреляций между 4-мя валентными электронами недостаточно учитывать только одно- и двухчастичные кластерные амплитуды в методе РСК (Таблица 2).

Таблица 1. Энергии возбуждения для  $6s^2 6p^2$  конфигурации атома свинца, полученные методами КВ/МЧТВ2 и РСК-ОД; погрешности РЭПО в воспроизведении полноэлектронных результатов (в  $\text{см}^{-1}$ ).

$2S+1L_J$	Экспер. данные	Энергии переходов из полноэлектронных расчетов					
		КВ/МЧТВ2			РСК-ОД		
Число корр. эл-ов		36	22	4	36	22	4
$^3P_0$	0	0	0	0	0	0	0
$^3P_1$	7819	7454	7646	7012	7405	7369	6658
$^3P_2$	10650	10368	10614	9898	10330	10286	9421
$^1D_2$	21457	21055	21442	19750	20927	20839	19194
$^1S_0$	29466	29556	29847	27913	29757	29665	28104

Абс. погр. РЭПО	РСК-ОД		КВ		Абс. погр. $s^2(^1S_0) \rightarrow$	КВ	
	ОРЭП О	Chr.P ЭПО	ОРЭП О	Chr.P ЭПО		ОРЭП О $Pb^{2+}$	Chr.PЭПО $Pb^{2+}$
Корр.эл.	4	4	4	4	Корр.эл.	2	2
$s^2 p^2 \ ^3P_0$	0	0	0	0	$s^1 p^1 \ ^3P_0$	-40	-279
$s^2 p^2 \ ^3P_1$	12	-17	-26	-31	$s^1 p^1 \ ^3P_1$	-43	-295
$s^2 p^2 \ ^3P_2$	-13	-35	-31	-38	$s^1 p^1 \ ^3P_2$	-45	-358
$s^2 p^2 \ ^1D_2$	-24	-75	-38	-76	$s^1 p^1 \ ^1P_1$	-131	-431
$s^2 p^2 \ ^1S_0$	-48	-76	-54	-77	$p^2 \ ^3P_0$	-152	-679



ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЭНЕРГИЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО  
РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ МОЛЕКУЛ  $\text{MX}_k$  НА ОСНОВАНИИ *AB INITIO* РАСЧЕТОВ  
ЭНЕРГИЙ АДИАБАТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В ДВУХ И ТРЕХАТОМНЫХ  
МОЛЕКУЛАХ.

Боженко К.В.\*, Тимохина Е.Н.\*, Сидорова М.Н.\*\*\*, Зинкевич В.П.\*\*\*

\*Институт биохимической физики РАН, \*\*Московский государственный открытый университет

Исследована область применимости молекулярной модели валентных состояний (ММВС), предназначенной для описания закономерностей энергий последовательного разрыва связей (ЭПРС) в неорганических молекулах.  $\text{MX}_k$ , образующих изорядные переменновалентные ряды (ИПВ-ряды):  $\text{M-MX-MX}_2\text{-...-MX}_k$ . Валентности центрального атома М пробегают все значения от 1 до k (k-номер группы, в которой находится данный элемент). В основе ММВС лежит то обстоятельство, что ход ЭПРС в ИПВ-рядах определяется энергией возбуждения электрона с МО, состоящей в основном из ns-АО атома М, на МО, состоящую в основном из его np-АО. Такие переходы отвечают возбуждению ns→np атома М в молекуле с образованием двух неспаренных электронов, способных образовывать новые связи. В связи с этим в рамках неограниченного метода Хартри-Фока-Рутана (UHF) и с учетом энергии электронной корреляции по теории возмущений Меллера-Плессета четвертого порядка (MP4(SDTQ)) выполнены расчеты около 30 двух и трехатомных молекул гидридов, фторидов и хлоридов, валентно-изоэлектронных молекул  $\text{BH}$ ,  $\text{BF}$ ,  $\text{BCl}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{CF}$ ,  $\text{CCL}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CCl}_2$  и т.д. в основных ( $X^1\Sigma$ ,  $X^2\Pi$ ) и возбужденных ( $a^3\Pi$ ,  $4\Sigma$ ) состояниях с полной оптимизацией геометрии для каждого состояния. Использован стандартный валентно-расщепленный базис 6-31G\*.

Результаты хорошо соответствуют имеющимся в литературе результатам неэмпирических расчетов и экспериментальным данным по энергиям рассматриваемых возбуждений этих молекул:  $X^1\Sigma \rightarrow a^3\Pi$  и  $X^2\Pi \rightarrow 4\Sigma$ . Проанализированы экспериментальные данные по ЭПРС в ИПВ-рядах типа  $\text{MX-MX}_2\text{-MX}_3\text{-MX}_4$  ( $\text{M}=\text{B}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{Si}$ ;  $\text{X}=\text{H}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ), образованных рассчитанными молекулами. На основании ММВС показана четкая корреляция энергий возбуждений и ЭПРС в ИПВ-рядах. Продемонстрированы преимущества ММВС перед атомной моделью валентных состояний (АМВС), использующей энергии возбуждения из атомных спектров.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К  
ПРОДУКТАМ НЕПОЛНОГО СГОРАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ.

Овчинников А.А., Тимохина Е.Н., Боженко К.В.

Институт биохимической физики РАН, 117334, Москва, ул. Косыгина, 4.

В связи с проблемой дизайна органических высокоспиновых полирадикалов выполнены *ab initio* расчеты структуры и стабильности комплексов гидридов Li и Na с молекулами C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, моделирующими фрагменты продуктов неполного сгорания углеводородов. Молекула C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, является модельным фрагментом кристалла ферроуглерода, присутствующего в данных продуктах. Используя методы УНФ, MP2 и MP4 исследованы реакции нуклеофильного присоединения к продуктам неполного сгорания углеводородов. В базисе 6-31G\* показана возможность образования стабильных комплексов C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>·MH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·MH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>·MH и C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>·MH (M=Li, Na). Обнаружено сходство в координации молекул MH в рассмотренных комплексах по атомам углерода, несмотря на значительные отличия межъядерных расстояний ( ~1Å) между этими атомами. Теплоты образования Q, рассчитанные как в приближении УНФ, так и с учетом энергии электронной корреляции по теории возмущений Меллера-Плессета второго и четвертого порядка в приближениях MP2 и MP4, удовлетворяют следующим соотношениям:  $Q(C_2H_6 \cdot \dot{I}H) < Q(C_2H_4 \cdot \dot{I}H) < Q(C_2H_2 \cdot \dot{I}H) < Q(C_4H_8 \cdot \dot{I}H)$ . Наблюдается тенденция к уменьшению соответствующих значений Q при переходе от Li к Na:  $Q(C_2H_2 \cdot LiH) > Q(C_2H_2 \cdot NaH)$ ,  $Q(C_2H_4 \cdot LiH) > Q(C_2H_4 \cdot NaH)$  и  $Q(C_4H_8 \cdot LiH) > Q(C_4H_8 \cdot NaH)$ .

Полученные результаты позволяют интерпретировать экспериментальные данные методом ЭПР. В основу интерпретации положен кинематический (концентрационный) магнетизм, возникающий при попадании в парамагнитную среду высокоподвижных электронов. Источником таких электронов служат комплексы с переносом заряда в ненасыщенных углеродных матрицах. Следовательно комплексы, образуемые щелочными металлами с фрагментами твердых матриц продуктов неполного сгорания углеводородов, способны эффективно влиять на стабилизацию высокоспинового состояния и создавать ферромагнитное упорядочение в них без примесей переходных металлов.

## МЕТОД ЛИНЕЙНЫХ ПРИСОЕДИНЕННЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ВОЛН В ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОПРОВОДОВ

Дьячков П.Н., Кепп О.М., Кирин В.Д.

Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

Синтез нанотрубок, представляющих собой свернутые графитовые слои, а также эксперименты по внедрению металлов внутрь таких цилиндров, открывает перспективы для создания нанопроводов и устройств для электронной техники, элементы которых могут иметь молекулярные размеры. Перед теоретиками встает задача интерпретации и прогноза свойств таких систем. Для этого нами развит метод линейризованных присоединенных цилиндрических плоских волн и рассчитаны зонные структуры и плотности электронных состояний углеродных и боронитридных нанотрубок, а также таких трубок, легированных переходными, и одноатомных металлических цепочек. В этом методе принимается, что система в перпендикулярных трансляционной оси направлениях заключена в непроницаемый цилиндрический барьер, за пределами которого потенциал и волновая функция равны нулю. Для нелегированных нанотрубок дополнительно учитывается наличие внутренней цилиндрической полости, которая описывается как еще один непроницаемый барьер. Электронный потенциал в окрестности атомов считается сферически симметричным и постоянным в межатомном пространстве. Такой вид потенциала и граничных условий позволил выбрать базисные волновые функции в явной аналитической форме и рассчитать интегралы перекрытия и матричные элементы секулярного уравнения.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку (грант 97-03-33729)

МАСШТАБИРОВАННОЕ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ СИЛОВОЕ ПОЛЕ  
МОЛЕКУЛЫ

Панченко Ю.Н.

Лаборатория молекулярной спектроскопии, Химический факультет, Московский  
государственный университет им. М.В. Ломоносова

Обсужден ряд вопросов, связанных с применением масштабированных квантомеханических силовых полей для интерпретации колебательных спектров сравнительно больших молекул и поворотных изомеров. Показано, что процедура масштабирования соответствует эмпирической коррекции теоретических хартри-фоковских квадратичных силовых постоянных на эффекты электронной корреляции, так как электронные плотности, полученные для точного нерелятивистского предела и для хартри-фоковского предела, приблизительно пропорциональны.

Приведено несколько конкретных примеров переноса масштабирующих множителей, полученных для простых модельных молекул, на более сложные молекулы и предсказания колебательных спектров поворотных изомеров. Подчеркнуто, что использование указанных силовых полей позволяет в отличие от традиционной методики решения обратной колебательной задачи проводить теоретически обоснованный колебательный анализ достаточно сложных молекул и всех поворотных изомеров исследуемой молекулы [1-3].

Литература:

1. Ю.Н. Панченко, Изв. АН, сер. хим., 1996, # 4, 800-807.
2. Ю.Н. Панченко, Вестн. Моск. ун-та, сер. хим., 37 (1996), # 5, 453-460.
3. Yu.N. Panchenko, J.Mol.Struct., 410-411 (1997) 327-329.

## МЕХАНИЗМ ФОТОКАТАЛИЗИРОВАННОЙ ИОДОМ РЕАКЦИИ ЦИС-ТРАНС ИЗОМЕРИЗАЦИИ СТИЛЬБЕНА. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ.

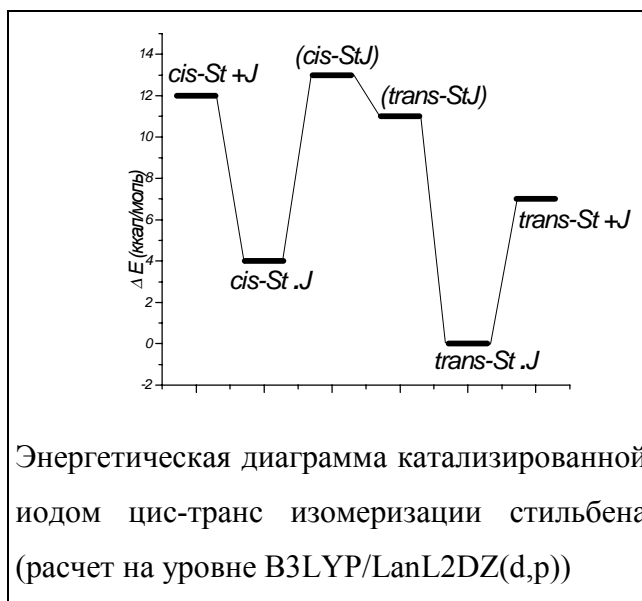
Зюбина Т.С., Разумов В.Ф.

Институт проблем химической физики РАН

Известно, что при фотокатализируемой иодом реакции цис-транс изомеризации диарилэтиленов возможен радикально-цепной характер процесса. Атом йода, полученный в результате фотолиза молекулы  $I_2$ , может, многократно вступая в реакцию, перевести в транс-форму большое число молекул цис-изомера.

Вопрос о лимитирующей стадии этого процесса неоднократно обсуждался в литературе, одни авторы склоняются к тому, что лимитирующей стадией является вращение вокруг одинарной связи в радикальном аддукте, другие – что, лимитирующей стадией реакции является присоединение свободного радикала к двойной связи стильбена.

В настоящей работе на основе квантовохимических расчетов и анализа экспериментальных данных предложен новый механизм фотокатализируемой иодом цис-транс-изомеризации стильбена (St).



Расчеты проводились с использованием полуэмпирического MNDO-PM3 метода и на уровне ROHF/LanL2DZ. Корреляционные поправки учитывались на уровне второго порядка теории возмущений Меллера-Плессета и в рамках теории функционала плотности B3LYP с базисом LanL2DZ(d,p).

Процесс взаимодействия атома иода с молекулой стильбена проходит в несколько стадий. На первой стадии атом иода практически безбарьерно присоединяется к молекуле цис-стильбена с образованием  $\pi$ - комплекса (*цис-St·J*),

Энергия комплексообразования равна 8ккал/моль при расчете на уровне B3LYP/LanL2DZ(d,p) и 5ккал/моль в эксперименте.

Второй этап заключается в том, что в процессе цис-транс изомеризации происходит вращение вокруг центральной C1-C2 связи. В области углов вращения  $20 \div 120^\circ$  из комплекса образуется радикал иодстильбена (*StJ*), в котором связь между центральными атомами углерода одинарная, и атом иода связан с одним из них ковалентной связью. Выделяющаяся при образовании J-C связи энергия частично компенсирует энергетические затраты, необходимые для разрыва  $\pi$ -связи и образования цис-иодстильбена, который безбарьерно переходит в транс-иодстильбен. Затем транс-иодстильбен переходит в  $\pi$ -комплекс атома иода с транс-стильбеном (*транс-St·J*), реакция отрыва атома иода от которого эндотермична на 7ккал/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований гранты № 98-07-90290 в ИОХ РАН и № 98-03-32363а.

## КОНДЕНСАТОРНАЯ МОДЕЛЬ ШАРОВОЙ МОЛНИИ.

Никитин А.И.

Институт энергетических проблем химической физики РАН.

Результаты наблюдений шаровых молний свидетельствуют о наличии в них двух типов энергии [1]. Один из них – электрическая энергия, которая может освобождаться практически мгновенно и содержание которой может достигать до 200 кДж [1,2]. Однако известны случаи, когда шаровые молнии были способны выполнять механическую работу [3] или нагревать воду в сосуде [4-6] в течение довольно значительного периода времени (несколько минут). Для этих случаев удалось измерить энергию шаровой молнии, которая оказалась равной 10 МДж [3,4], 260 МДж [5] и 2350 МДж [6].

В настоящей работе сделана попытка сконструировать модель шаровой молнии, которая могла бы объяснить ее способность запасать большую энергию [7]. Исходной посылкой модели служит предположение, что основным элементом энергетического ядра шаровой молнии служит динамический электрический конденсатор, образованный из внутреннего кольца из электронов, движущихся в вакууме по замкнутой орбите, и внешней сферы, заполненной орбитами протонов, вращающихся вокруг электронного кольца. Движение протонов создает в месте расположения электронов магнитное поле, которое вызывает дрейф электронов в направлении, перпендикулярном векторам электрического и магнитного полей, обеспечивая тем самым их движение по замкнутой орбите. Бочкообразная форма магнитного поля препятствует выходу электронов из плоскости орбиты. Для создания магнитного поля достаточно высокой напряженности, обеспечивающей незамыкание электронных и протонных орбит, количество протонов в рассматриваемой системе должно быть в несколько раз больше количества электронов, в связи с чем она должна иметь избыточный положительный заряд. Энергия динамического конденсатора запасается, главным образом, в виде кинетической энергии протонов.

Для создания центростремительной силы, искривляющей орбиты протонов, а также препятствующей расширению протонных орбит из-за кулоновского расталкивания и взаимодействия их магнитных полей, необходимо присутствие силы, направленной к центру системы. Эта сила создается сферической водяной оболочкой. В

неоднородном электрическом поле, создаваемом положительным зарядом энергетического ядра, возникает сила, величина которой пропорциональна градиенту электрического поля. Эта сила стремится сжать оболочку в направлении центра. При заряде энергетического ядра 0,1 Кл, радиусе оболочки 6 см и ее толщине 1 мм величина этой силы равна  $7 \times 10^8$  Н, что достаточно для создания центростремительного ускорения для группы протонов, полная кинетическая энергия которых равна 20 МДж. Оболочка толщиной 2-3 см способна, кроме этого, обеспечить компенсацию силы кулоновского расталкивания протонов. Кроме рассмотренного случая одноэлементного энергетического ядра возможно существование энергетического ядра, состоящего из большого числа однотипных элементов малого размера, связанных друг с другом магнитным полем.

Разработанная модель шаровой молнии позволяет объяснить с единой точки зрения большинство свойств наблюдавшихся шаровых молний.

#### Литература.

1. Дж. Барри. Шаровая молния и четочная молния. М.: Мир, 1983.
2. И.П.Стаханов. О физической природе шаровой молнии. М.: Энергоатомиздат, 1985.
3. M.D.Altshuler *et al*, Nature, 228,545 (1970).
4. P.L.Goodlet, J.Inst.Elect.Eng., 81, 1 (1937).
5. И.Имянитов, Д.Тихий. За гранью законов науки. М.: Атомиздат, 1980.
6. А.Лисов. Парадоксы молний.  
<http://main.fmsch64.omsk.elecom.ru/misc/mmk/ufo/source/10.html> .
7. А.И.Никитин, Электричество, №11, 14-23 (1998).



## ОБРАЗОВАНИЕ ШАРОВОЙ МОЛНИИ В ПРИРОДЕ.

Никитин А.И.

Институт энергетических проблем химической физики РАН.

Согласно [1] шаровая молния является сложным образованием, состоящим из электронов и протонов, движущихся с большими скоростями в вакууме, и водяной оболочки. Природным генератором шаровых молний является, вероятнее всего, разряд линейной молнии, энергия которого в среднем равна 5000 МДж. Обычно разряд молнии состоит из серии следующих друг за другом разрядов, идущих по одному и тому же пути.

Майснер [2] высказал предположение, что вблизи изгиба канала разряда молнии может возникнуть миниатюрный вихрь с вакуумной полостью внутри. Оценки показывают, что для поддержания высокого вакуума внутри вихря линейная скорость на границе вращающегося слоя воздуха должна превышать 1000 м/с. Для вихря радиусом 0,2 м период существования высокого вакуума составляет около 40 мс. Высокая скорость (до 2000 м/с) движения газа вдоль канала молнии может возникнуть благодаря детонации водород-кислородной смеси, которая может появиться в нем из-за диссоциации воды током предшествующего разряда [3].

Предположим, что спустя некоторое время, меньшее 40 мс, по изгибу канала, охватывающего вихрь, пройдет новый разряд молнии. Ультрафиолетовое излучение разряда вызовет ионизацию газа. Наряду с этим ток разряда создаст переменное магнитное поле, которое, в свою очередь, вызовет появление вихревого электрического поля. Под действием этих взаимно перпендикулярных полей в плотных слоях вращающегося газа будет происходить дрейф зарядов, направленный к оси вакуумной полости [4]. Поскольку скорость дрейфа электронов в 1000 раз больше скорости дрейфа протонов, в вакуумную полость будут инжектироваться преимущественно электроны. Это приведет к разделению зарядов и к возникновению радиального электрического поля. Под действием этого поля начнется инжекция протонов в вакуумную полость. Магнитное поле, генерируемое током разряда молнии, будет искривлять траектории протонов и заставлять их двигаться в вакууме по круговой орбите. На стадии уменьшения напряженности внешнего магнитного поля будет происходить дрейф электронов в направлении от центра, что приведет к сближению электронных и

протонных орбит. Это вызовет рост радиального электрического поля в зазоре между орбитами и приведет к ускорению протонов. На этой стадии напряженность внешнего магнитного поля уже становится недостаточной для обеспечения центростремительного ускорения протонов. Эту роль берет на себя оболочка, образованная из поляризованных молекул воды, первоначально находившихся в слое вращающегося газа. Оболочка приобретает жесткость благодаря наличию внутри нее положительного заряда. Этот заряд возникает из-за потерь значительного количества электронов, которые происходят в стадии формирования энергетического ядра. Потеря электронов вызвана их движением вдоль силовых линий внешнего магнитного поля, что приводит к их рекомбинации с положительными зарядами, окружающими канал разряда молнии.

#### Литература.

1. А.И.Никитин, Электричество, №11, 14-23 (1998).
2. А.Meissner, Meteorol. Zeitschrift, 47, 17 (1930).
3. П.Н.Чирвинский, Природа, №6, 14 (1949).
4. Ю.П.Райзер, Физика газового разряда, М.: Наука, 1987.

## W-МОДА ШАРОВОЙ МОЛНИИ ПО МОДЕЛИ ВИХРЕВОГО КОЛЬЦА

Власов А.Н.

Балтийский Государственный Технический Университет, *E-mail: anv@fulcra.ryazan.ru*

### 1. ВОЗМОЖНЫЕ СОСТОЯНИЯ ШМ

По модели вихревого кольца возможны три состояния шаровой молнии: «S-мода» (Strong-mode), «M-мода» (Mix-mode) и «W-мода» (Weak-mode). S-мода ШМ рассмотрена в <sup>1, 2</sup> и представляет собой кольцевой газовый вихрь со встроенной тороидальной токовой оболочкой. Предположительно M-мода ШМ представляет собой кольцевой газовый вихрь в сильно заряженной среде. Ниже рассматривается W-мода ШМ.

### 2. СТРУКТУРА И РОЖДЕНИЕ W-МОДЫ ШМ

Схематически W-мода ШМ представлена на рис. 1(А). Она представляет собой кольцевой газовый вихрь 1 с захваченными пылинками горючего материала, окруженный светящимся ореолом 2.

ШМ рассматриваемой структуры предположительно рождается при ударе линейной молнии, рис. 1(Б), в землю 3 с покрытием 4 из горючего материала, например, торфа. При прорастании лидеров 5 и 6 в земле образуется воронка 7 и выбрасываемый материал покрытия 4, испаряясь и распыляясь, образует при взаимодействии с краями воронки 7 кольцевой газовый вихрь 1, который затем приобретает светящийся ореол 2. Свечение происходит благодаря процессу горения захваченных пылинок покрытия 4.

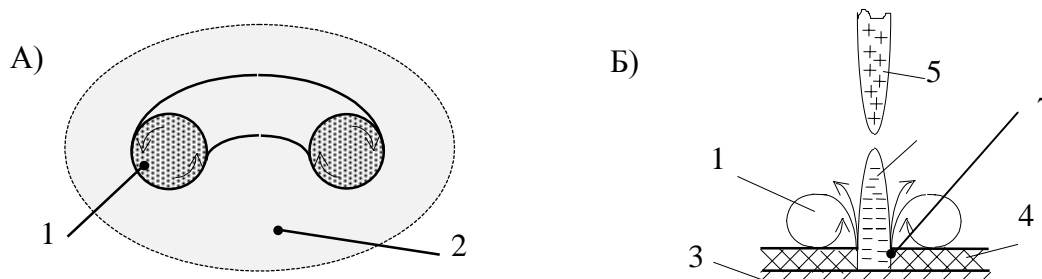


Рис. 1. Структура W-моды ШМ (А) и схема процесса её рождения (Б)

### 3. ЭНЕРГИЯ И ВРЕМЯ ЖИЗНИ ШМ

Энергия W-моды ШМ имеет химическую природу (до 10 кДж) и определяется теплотворной способностью и массой захваченных пылинок.

Время жизни ШМ определяется временем затухания кольцевого вихря, которое можно оценить по формуле <sup>3</sup>:  $\tau \approx (4\rho r^2 / \pi^2 \eta) \ln(v_0/v_c)$ , где  $\rho$  - плотность вещества вихря,  $r$  - малый радиус тора,  $\eta$  - коэффициент внутреннего трения,  $\ln(v_0/v_c)$  - логарифм отношения начальной и критической скоростей. При  $\rho = 1,2$  кг/м<sup>3</sup>,  $r = 0,05$  м,  $\eta = 10^{-5}$  Н·с/м<sup>2</sup> и  $\ln(v_0/v_c) = 1$  имеем время жизни ШМ  $\tau \approx 120$  с, т.е. около двух минут.

#### 4. ВОЗМОЖНЫЕ СЦЕНАРИИ РАЗВИТИЯ И ГИБЕЛИ ШМ

В процессе развития W-моды ШМ захваченные пылинки могут образовывать кластеры <sup>4</sup>, или полимеризоваться <sup>5</sup>. В этом случае существование ШМ возможно и после деградации вихря.

Гибель простой W-моды ШМ (без кластеров и полимеров) может происходить двояко: без взрыва, если пылинки успеют выгореть до потери устойчивости вихря, и со взрывом, если пылинки не успеют выгореть.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A.N. Vlasov. *Proceedings 6<sup>th</sup> International Symposium on Ball Lightning (ISBL-99)*, 23-25 August 1999, University of Antwerp, Antwerp Belgium, p. 133.
2. А.Н. Власов. *Техника - молодёжи*, № 9 (1992), с. 12.
3. А.Н. Власов. *ЖЭТФ*, Т. 97, вып. 2 (1990), с. 468.
4. И.П. Стаханов. *Письма в ЖЭТФ*, Т. 18, №3 (1973), с. 193.
5. Vladimir L. Bychkov. *Physika Scripta. Vol. 50 (1994), p. 591.*

## ХИМИЧЕСКИ АКТИВНАЯ ПЛАЗМА И ЭКОЛОГИЯ

Панкова М.Б., Самсонов А.К.

ГУП ГосНИИАС ГУМП "Экология"

Необычное сочетание радиационных, электродинамических и газодинамических свойств высокоорганизованной плазменной струи на основе углеводородов, отмеченной в [1,2], открывает широкую область исследований. В работе представлены предварительные результаты по начатому изучению взаимодействия этого плазменного образования с жидкими средами, на примере сточных вод металлургического производства с целью их очистки ( доочистки) от солей тяжелых металлов, нефтепродуктов, а также коррекции РН раствора, снижения жесткости воды и т.п. Все это направлено на снижение общего солесодержания для определения возможности возврата очищенной воды в оборот. Анализы проводились аналитическими и фотокалориметрическими методами по методике НИИМосВодоканала. При этом использовались 9 режимов генерации углеводородной плазменной струи при вариации мощности 150 мВт - 2 Вт в каждом опыте. Плазма входила в воду или располагалась параллельно поверхности. Время облучения варьировалась, но не превышало 0.1 сек. По трем сериям (170 опытов), проведенных широко для поиска направлений более углубленной работы были убедительно выявлены 3 направления: 1) снижение концентрации солей Cu (в 20 раз) , Fe, Cr VI (в 2 раза), Ni (в 3 раза), 2) снижение жесткости воды (мг/экв) в 1.4 раза, 3) резкое снижение содержания нефтепродуктов (мг/л) до порога обнаружения. Исследования по этим направлениям продолжаются с целью поиска режимов генерации плазмы доводящих чувствительные к фотофизическим процессам параметров воды до оптимальных.

1. Панкова М.Б. и др. « Шаровая молния в лаборатории» под ред. Авраменко Р.Ф., М: Химия, 1994, с.95.
2. Леонов С.Б., Панкова М.Б. //Химическая физика //1997, т.16, N 6, с.144.

*Авторский указатель*

Eliav E.	155, 157	Варфоломеева В.В.	13
Kaldor U.	155, 157	Василевская Л.Н.	21, 73
Schaumburg K.	57, 58	Васюткин Н.Ф.	146
Авакян Ю.А.	61	Винниченко В.Ю.	110
Алексеев А.Н.	105	Винокур Р.А.	58, 59
Алексеев С.А.	102, 105	Власов А.Н.	169
Амитон И.П.	58, 59	Волкова Н.Н.	51
Аниковский М.Ю.	87	Волошин А.И.	99
Багрянская Е.Г.	40, 42, 44	Воробьева Г.А.	83
Баженова М.А.	7	Воскобойников В.Л.	77
Баженова Т.А.	7	Вотяков Е.В.	146
Баитов А. А.	123	Гавриленко О.О.	73
Балабаев Н.К.	128	Гарина Е.С.	48
Балабаев Н.К.	130, 148	Генина М.А.	102, 105
Бальжинимаев Б.С.	5	Глухов Ю.В.	79
Баскаков Д.В.	88	Голдин Б.А.	119
Батгалов Э.М.	99	Голубева Е.Н.	19
Белов Г.П.	23	Голубков Г.В.	149
Белоногова О.В.	75	Гольдинг И.Р.	61
Берлин А.А.	128, 130	Горбаткина Ю.А.	108
Богатыренко В.Р.	75	Горенберг А.Я.	108
Богданова Л.М.	51	Городецкий В.В.	2, 3
Боднева В.Л.	149	Григорьев Я.М.	71, 91
Боженко К.В.	159, 160	Гришин М.В.	66
Болдырев В.В.	37	Дворикова Р.А.	61
Болдырева О.Ю.	9	Дзивицкая Г.Г.	21
Борзенко М.И.	125	Динок В.Е.	11
Бродский Е.С.	72	Добровольский Ю.А.	17, 110, 133
Бударин В.Л.	11, 112	Догадкин Д.Н.	69
Буланова А.В.	13	Домашнев Д.И.	133
Бучаченко А.Л.	63	Дорофеев Ю.И.	90
Вайнер А.Я.	90	Дубинский А.А.	83

Дьячков П.Н.	161	Коверзанова Е.В.	72, 122
Евдокимова О.Б.	137	Кожушнер М.А.	63
Евтушенко Н.В.	105	Козел С.А.	73
Елохин В.И.	3, 5	Козинцев А.В.	83
Ерофеев Л.Н.	51	Козлов М.Г.	157
Ершов А.Ю.	71, 91	Кокорин А.И.	117
Жидкова Л.К.	144	Колесникова А.М.	17
Жукова В.А.	93, 137	Комаров В.Н.	144
Зайцев В.Н.	102, 112	Комиссаров Г.Г.	84
Заремский М.Ю.	55	Котельников А.И.	77
Зельвенский В.Ю.	72	Крамер О.Л.	99
Зинкевич В.П.	159	Красная Ж.А.	95
Зломанов В.П.	66	Ксенофонтов М.А.	21, 73
Зубова Е.А.	148	Кузьмин В.А.	87, 95
Зюбина Т.С.	17, 133, 163	Кузьмина С.Л.	37
Иванов В.Б.	92	Кузьмич И.В.	31
Иванов Г.К.	149	Куликов А.В.	75
Иванова Н.В.	91	Куликова В.С.	29
Иванова-Мумжиева В.Г.	108	Курбатова С.В.	93, 137
Ивахник В.В.	93, 137	Куртикян Т.С.	114
Исаев Т.А.	157	Курыкин М.А.	59
Казаков А.И.	24	Кучеренко М.Г.	26
Казаков В.П.	99	Лакеев С.Г.	138
Казарян Р.К.	114	Латкин Е.И.	3
Калинина И.Г.	23	Лачинов М.Б.	46
Кармилов И.А.	135	Левицкий М.М.	1, 117
Касаткин Э.В.	64	Левченко А.В.	110
Кепп О.М.	161	Леменовский Д.А.	1
Кирин В.Д.	161	Леонова Л.С.	17, 110, 133
Киселева О.И.	58	Лизенгевич А.И.	151
Клочихин В.Л.	138	Литвинов П.Ю.	77
Кобелева С.П.	66	Литке А.С.	71
Ковалев Е.В.	5	Литке С.В.	71
Ковальский Д.А.	19	Лютоев В.П.	79

Лялин Г.Н.	71	Паносян Г.А.	78
Мадакян В.Н.	114	Панченко Ю.Н.	118, 162
Мазо М.А.	128, 130	Пастухов А.В.	77
Макаров Т.Н.	44	Патлажан С.А.	142
Маневич Л.И.	50, 148	Петрова Г.Н.	7
Манелис Г.Б.	24	Петрова О.Е.	59
Мартirosян Г.Г.	114	Петровский П.В.	61
Мебель А.М.	17	Побелов И.В.	125
Медведев А.В.	33	Пономарев Г.В.	15
Мезенцева Т.В.	71	Посошков И.В.	138
Мельников М.Я.	88, 97	Прочухан Ю.А.	99
Мигранов Н.Г.	140	Разумов В.Ф.	163
Миронова С.А.	7	Рафеев В.А.	24
Мосягин Н.С.	153, 155, 157	Реснянский Е.Д.	5
Мурясов Р.Р.	63	Рубцов Ю.И.	24
Мышлявцев А.В.	5	Русанов А.Л.	61
Назмутдинов Р.Р.	125	Рябенко А.Г.	83
Небурчилова Е.Б.	64	Рябков Ю.И.	119
Невская С.Н.	19	Сагдеев Р.З.	40, 44
Некипелова Т.Д.	94	Саид-Галиев Э.Е.	57, 58, 59, 61
Никитин А.И.	165, 167	Самойленко Н.Г.	24
Никитин Л.Н.	57, 58, 59, 61	Самсонов А.К.	171
Никольский А.Б.	91	Сенявин М.М.	146
Нифонтова Г.А.	35	Сергеев Н.М.	121
Овчинников А.А.	160	Серёгина Е.А.	126
Одегова Г.В.	37	Сидорова М.Н.	159
Олейник В.Д.	112	Сизова О.В.	91
Олейник Э.Ф.	135	Синельников Н.Н.	128, 130
Олексенко Л.П.	9, 31	Смирнов В.В.	117
Осипчук Д.А.	35	Соловьева А.Б.	15
Островская Л.Е.	21	Сумманен Е.В.	51
Ошмян В.Г.	53, 142	Татиколов А.С.	87, 95
Павлюхина Л.А.	37	Тельбиз Г.М.	31
Панкова М.Б.	171	Тиман С.А.	142



XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.

Тимохина Е.Н.	159, 160	Череменская О.В.	15
Титов А.В.	153, 155, 157	Черникова Е.В.	48
Тихонов Г.В.	126	Черняк А.В.	17
Тихонов Е.В.	39	Шакиров С.Р.	44
Товбин Ю.К.	128	Шаталова Т.Б.	66
Товбин Ю.К.	130, 144, 146	Шахатуни А.Г.	78
Трофимчук А.К.	9	Шашко А.Д.	91
Тюрин Д.А.	97	Шведова Л.А.	95
Укше А.Е.	110, 133	Шворина Е.Б.	66
Усачев С.В.	122	Шеногин С.В.	135
Федин М.В.	42	Шибаетов П.В.	58, 59
Федотова Ю.И.	61	Шкредова Н.А.	73
Фогель В.Р.	77	Штанов В.И.	39
Фокеева Л.С.	75	Шуб Б.Р.	63
Хавина Е.Ю.	92	Шумм Б.А.	51
Хатенко А.С.	21	Щанов М.Ф.	79, 119
Хохлов А.Р.	57, 58	Яновская Э.С.	9
Хренов В.А.	48	Яцимирский В.К.	9, 11, 31
Цирлина Г.А.	125	Яшина Л.В.	39, 66
Чалых А.Е.	132	Яшкин С.Н.	93, 137
Червоненкис А.А.	132		

Оглавление

ВЫДАЮЩИЕСЯ МОЛЕКУЛЫ СТОЛЕТИЯ * <i>Левицкий М.М., Леменовский Д.А.</i> *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН; Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет	1
ПРИРОДА ХИМИЧЕСКИХ ВОЛН В РЕАКЦИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ПЛАТИНЕ <i>Городецкий В.В.</i> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск	2
СТАТИСТИЧЕСКИЕ РЕШЕТОЧНЫЕ МОДЕЛИ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМОВ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОГО И АВТОВОЛНОВОГО ПОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ПЛАТИНЕ И ПАЛЛАДИИ. <i>Елохин В.И.<sup>a,b)</sup>, Латкин Е.И.<sup>b)</sup>, Городецкий В.В.<sup>a)</sup></i> <sup>a)</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, <sup>b)</sup> Новосибирский государственный университет	3
ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЕМ ФОРМЫ И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНЕСЁННЫХ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ НАНОМЕТРОВОГО РАЗМЕРА: МОНТЕ КАРЛО МОДЕЛЬ <i>Ковалев Е.В., Реснянский Е.Д., Елохин В.И., Мышлявцев А.В., Бальжинимаев Б.С.</i> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск	5
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗО-МОЛИБДЕНОВОГО КОФАКТОРА НИТРОГЕНАЗЫ В НЕЭНЗИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ <i>Баженова Т.А., Баженова М.А., Петрова Г.Н., Миронова С.А.</i> Институт проблем химической физики РАН	7
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ <i>Олексенко Л.П., Яцимирский В.К., Болдырева О.Ю., Трофимчук А.К., Яновская Э.С.</i> Киевский университет имени Тараса Шевченко, Киев Украина	9
РОЛЬ КОЛЛЕКТИВНЫХ ЯВЛЕНИЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА NiO <i>Бударин В.Л., Дюк В.Е., Яцимирский В.К.</i> Киевский университет им. Тараса Шевченко	11

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРАНГИДРИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ <i>Варфоломеева В.В., Буланова А.В.</i> Самарский государственный университет	13
КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРО-БИС- МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ. <i>Череменская О.В., Соловьева А.Б., *Пономарев Г.В.</i> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, *Институт биологической и медицинской химии РАМН, Москва	15
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КИСЛЫХ СОЛЕЙ ОРТОИОДНОЙ КИСЛОТЫ. ** <i>Добровольский Ю.А., **Черняк А.В., *Леонова Л.С., *Колесникова А.М., *Зюбина Т.С., ***Мебель А.М.</i> *Институт проблем химической физики РАН, **Подмосковный филиал МГУ им. М.В. Ломоносова, ***Институт атомных и молекулярных наук, Тайвань	17
АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ В ИНИЦИИРОВАНИИ И КАТАЛИЗЕ МЕТАТЕЗИСА С-С1 СВЯЗИ <i>Голубева Е.Н., Невская С.Н., Ковальский Д.А.</i> Химический факультет МГУ им.М.В. Ломоносова	19
ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИЭФИРОВ И ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ С СИНЕРГИЧЕСКИМИ СМЕСЯМИ АНТИПИРЕНОВ. <i>Хатенко А.С., Островская Л.Е., Дзивицкая Г.Г., Василевская Л.Н., Ксенофонтов М.А.</i> НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, г. Минск	21
БИО- И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АЛЬТЕРНАНТНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИКЕТОНОВ <i>Калинина И.Г., Белов Г.П.</i> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН	23
КИНЕТИКА ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПИРОЛИЗЕ ПОРИСТЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ОКИСЛЕНИИ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА <i>Рубцов Ю.И., Казаков А.И., Рафеев В.А., Самойленко Н.Г., Манелис Г.Б.</i> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка	24

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА С НЕПОДВИЖНЫМИ СЕНСИБИЛИЗАТОРАМИ <i>Кучеренко М.Г.</i> Оренбургский государственный университет	26
ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ С-Н И С-С СВЯЗЕЙ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ С УЧАСТИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА <i>Куликова В.С.</i> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка	29
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ Cu/ZSM-5, Pd/ZSM-5, Cu-Pd/ZSM-5 В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА. <i>Олексенко Л.П., Яцимирский В.К., Тельбиз Г.М., Кузьмич И.В.</i> Киевский университет им. Тараса Шевченко	31
КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ ПОТОКА В ФАЗОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ ДЛЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА <i>Медведев А.В.</i> МГУ, Химический факультет	33
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СРЕД ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕТАЛЛАМ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМ Cu – RHAL – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД <i>Осинчук Д.А., Нифонтова Г.А.</i> Подмосковный филиал МГУ им. М.В. Ломоносова в Черноголовке, химическое отделение; Институт проблем химической физики в Черноголовке РАН	35
МОДЕЛИРОВАНИЕ СООТНОШЕНИЙ СОСТАВ-СТРУКТУРА-СВОЙСТВА ГИПОФОСФИТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИЯХ ТВЕРДОФАЗНОГО ТЕРМО - И ФОТОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ. <i>Павлюхина Л.А.<sup>1)</sup>, Одегова Г.В.<sup>2)</sup>, Кузьмина С.Л.<sup>1)</sup>, Болдырев В.В.<sup>1)</sup></i> 1 - Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 2 - Институт катализа им. Борескова СО РАН, Новосибирск	37
КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РbSe ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И В УСЛОВИЯХ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ 3-Х ФАЗ (ПЖК). <i>Тихонов Е.В., Яшина Л.В., Штанов В.И.</i> МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет	39
ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОРОТКОЖИВУЩИХ РАДИКАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ <i>Багрянская Е.Г., Сагдеев Р.З.</i> Международный Томографический центр СО РАН	40
ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНЫХ ПАР В ГОМОГЕННОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР С ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕМ	

- ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ. *Федин М.В., Багрянская Е.Г.*  
Международный Томографический Центр СО РАН 42
- ПОЛЯРИЗАЦИЯ РАДИКАЛОВ В УСЛОВИЯХ ДВОЙНОГО  
ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ *Макаров Т.Н.,  
Шакиров С.Р., Багрянская Е.Г., Сагдеев Р.З.* Международный  
томографический центр СО РАН 44
- КИНЕТИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ РОСТА И ОБРЫВА ЦЕПИ  
РАДИКАЛЬНОЙ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ. (АНАЛИЗ  
СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ). *Лачинов М.Б.* Химический факультет, МГУ  
им. М.В. Ломоносова 46
- КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПСЕВДОЖИВОЙ РАДИКАЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БИНАРНЫХ СИСТЕМ. *Черникова  
Е.В., Хренов В.А., Гарина Е.С.* Московский государственный университет им.  
М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра высокомолекулярных  
соединений 48
- НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ. *Маневич Л.И.*  
ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН 50
- МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ  
ГУСТОСШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ *Волкова Н.Н., Шумм Б.А., Ерофеев Л.Н.,  
Сумманен Е.В., Богданова Л.М.* Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка 51
- МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ *Ошмян В.Г.* Институт Химической Физики  
им. Н.Н. Семенова РАН 53
- КИНЕТИКА ПСЕВДОЖИВОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В  
ПРИСУТВИИ НИТРОКСИЛОВ *Заремский М.Ю.* Московский  
государственный университет, Химический факультет 55
- СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАУКЕ И  
ТЕХНОЛОГИИ *Саид-Галиев Э.Е.<sup>1</sup>, Никитин Л.Н.<sup>1</sup>, Хохлов А.Р.<sup>1</sup>, Schaumburg  
К.<sup>2</sup>* <sup>1</sup>ИНЭОС РАН, <sup>2</sup>Copenhagen University, Denmark 57
- К ВОПРОСУ О МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ  
ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА *Саид-Галиев Э.Е.<sup>1</sup>, Никитин Л.Н.<sup>1</sup>, Шибеев П.В.<sup>2</sup>,  
Винокур Р.А.<sup>2</sup>, Амитон И.П.<sup>1</sup>, Киселева О.И.<sup>2</sup>, Хохлов А.Р.<sup>1</sup>, Schaumburg К.<sup>3</sup>*

- <sup>1</sup>ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, <sup>2</sup>Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, <sup>3</sup>Copenhagen University, Denmark 58
- СИНТЕЗ НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНОВ, ИЗУЧЕНИЕ ИХ РАСТВОРИМОСТИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИМПРЕГНАЦИИ И СОЗДАНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ *Курькин М.А.<sup>1</sup>, Петрова О.Е.<sup>1</sup>, Саид-Галиев Э.Е.<sup>1</sup>, Никитин Л.Н.<sup>1</sup>, Шибает П.В.<sup>2</sup>, Винокур Р.А.<sup>2</sup>, Амитон И.П.<sup>1</sup>*
- <sup>1</sup>ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, <sup>2</sup>Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова 59
- СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ИМПРЕГНАЦИЯ ЦИМАНТРЕНОМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА НОВЫХ ОЛИГОФЕНИЛЕНОВ С ОКСИАЛЛИЛЬНЫМИ И ОКСИПРОПАРГИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ *Дворикова Р.А., Федотова Ю.И., Русанов А.Л., Гольдинг И.Р., Никитин Л.Н., Саид-Галиев Э.Е., Петровский П.В., Авакян Ю.А* Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва 61
- ПОДБАРЬЕРНОЕ РАССЕЙНИЕ *Кожушнер М.А., Мурашов Р.Р., Шуб Б.Р., Бучаченко А.Л.* ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН 63
- РАСЧЕТ ЛОКАЛЬНЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БАРЬЕРОВ ТУННЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОНА ПО ДАННЫМ *IN-SITU* ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СТМ И СТС-ИЗМЕРЕНИЙ *Касаткин Э.В., Небурчилова Е.Б.* ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва 64
- ИЗУЧЕНИЕ РОСТОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА  $\alpha$ -GeTe МЕТОДАМИ СТМ И ФЭС *Шворина Е.Б.\**, *Яшина Л.В.\**, *Гришин М.В.\*\**, *Кобелева С.П.\*\*\**, *Зломанов В.П.\**, *Шаталова Т.Б.\** \*Химический факультет, Московский государственный университет, \*\*ИХФ им. Н.Н. Семенова, \*\*\*ГИРЕДМЕТ 66
- ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ЭКСИПЛЕКСОВ С ПЕРЕМЕННОЙ СТЕПЕНЬЮ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В РАСТВОРИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ *Догадкин Д.Н.* Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова 69
- СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II) С 2,2'-БИПИРИДИЛОМ И ФОСФИНАМИ В РАСТВОРАХ И

- АДСОРБИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ *Ершов А.Ю., Литке С.В., Мезенцева Т.В., Литке А.С., Григорьев Я.М., Лялин Г.Н.* Санкт-Петербургский государственный университет 71
- ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИРЕТРОИДОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ. *\*Коверзанова Е.В., \*\*Бродский Е.С., \*\*\*Зельвенский В.Ю.* \*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, \*\*Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, \*\*\*Федеральный информационный центр Санэпиднадзора. 72
- СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ *Ксенофонтов М.А., Гавриленко О.О., Козел С.А., Василевская Л.Н., Шкредова Н.А.* НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, г. Минск 73
- НОВЫЙ МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА СПЕКТРЫ ЭПР ПОЛИАНИЛИНА *Куликов А.В., Богатыренко В.Р., Белоногова О.В., Фокеева Л.С.* Институт проблем химической физики РАН 75
- ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МЕДЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ДИНАМИКИ БЕЛКОВ И ВЯЗКИХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ ФОСФОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ *\*Литвинов П.Ю., Пастухов А.В., Воскобойников В.Л., Фогель В.Р., Котельников А.И.* \*Подмосковный филиал МГУ им. М.В. Ломоносова, Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка 77
- ИЗМЕРЕНИЕ ЧИСТО ДИПОЛЬНЫХ КОНСТАНТ ВРАЩЕНИЕМ ПОД ВТОРЫМ МАГИЧЕСКИМ УГЛОМ В СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ОРИЕНТИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ *Шахатуни А.Г., Паносян Г.А.* Центр Исследования Строения Молекул Академии Наук Армении 78
- ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТНЫХ ЦЕНТРОВ (N3) В АЛМАЗАХ ПО СПЕКТРАМ ФОТО- И РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЭПР *Щанов М.Ф.\*, Лютоев В.П.\*\*\*, Глухов Ю.В.\*\** \*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, КГПИ, Сыктывкар; \*\*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар 79
- АБСТРАКТНЫЙ ФАКТОРНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРО-КИНЕТИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА: ПРИМЕНЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР СМЕСЕЙ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ. *Воробьева Г.А., Козинцев А.В., Рябенко А.Г., Дубинский А.А.* ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН 83

ФОТОСИНТЕЗ: ВЕСТИ ИЗ ХИМФИЗИКИ. <i>Комиссаров Г.Г.</i> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН	84
ИЗМЕНЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ИХ СВЯЗЫВАНИИ С ДНК <i>Аниковский М.Ю., Татиколов А.С., Кузьмин В.А.</i> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН	87
ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ КАТИОН–РАДИКАЛОВ ЛИНЕЙНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТАЛЕЙ В МАТРИЦАХ ФРЕОНОВ И SF <sub>6</sub> <i>Баскаков Д.В., Мельников М.Я.</i> Химический факультет МГУ им М.В. Ломоносова	88
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА ПОЛИБЕНЗИЛМЕТАКРИЛАТА СВЕТОМ 147НМ И 123,6НМ <i>Дорофеев Ю.И., Вайнер А.Я.</i> Институт энергетических проблем химической физики РАН	90
ФОТОХИМИЯ БИСБИПИРИДИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II) <i>Ершов А.Ю., Шашко А.Д., Сизова О.В., Иванова Н.В., Григорьев Я.М., Никольский А.Б.</i> Санкт-Петербургский государственный университет	91
СИНЕРГИЗМ ФОТОИНИЦИАТОРОВ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ <i>Иванов В.Б., Хавина Е.Ю.</i> Институт Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН	92
ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ЦИНХОНИНОВЫХ КИСЛОТ И СИММЕТРИЧНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ <i>Ивахник В.В., Жукова В.А., Курбатова С.В., Яикин С.Н.</i> Самарский государственный университет	93
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФОТОПРИСОЕДИНЕНИЯ ВОДЫ И МЕТАНОЛА К 2,2,4-ТРИМЕТИЛ-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИНАМ <i>Некипелова Т.Д.</i> Институт биохимической физики РАН	94
ЭФФЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХРОМОФОРОВ В ФОТОНИКЕ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ <i>Татиколов А.С., Красная Ж.А.* , Шведова Л.А., Кузьмин В.А.</i> Институт биохимической физики РАН, *Институт органической химии РАН	95
ФОТОХИМИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ ЛИНЕЙНЫХ АЛКАНОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТРИЦАХ <i>Тюрин Д.А., Мельников М.Я.</i> Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова	97
ФОТОСТИМУЛИРОВАННАЯ РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭПОКСИАКРИЛАТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ КАК СПОСОБ РЕГИСТРАЦИИ РАЗВИТИЯ СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ УФ –ОТВЕРЖДЕНИИ <i>Крамер О.Л., Батталов Э.М.,</i>	



<i>Волошин А.И., Прочухан Ю.А., Казаков В.П.</i> Институт органической химии Уфимского научного центра РАН	99
НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АМИНОКРЕМНЕЗЕМА И ЕГО СОЛЕЙ С HCl И HNO <sub>3</sub> <i>Алексеев С.А., Генина М.А., Зайцев В.Н.</i> Киевский университет им. Тараса Шевченко	102
ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГРУПП В МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗМАХ МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ <i>Алексеев А.Н., Генина М.А., Евтушенко Н.В., Алексеев С.А.</i> Университет имени Тараса Шевченко	105
ВЗГЛЯД НА АДГЕЗИЮ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН С УЧЕТОМ ТОПОГРАФИИ ИХ ПОВЕРХНОСТИ <i>Горенберг А.Я., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г.</i> Институт химической физики им.Н.Н.Семенова РАН	108
ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ПО ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА NASICON-PbS * <i>Винниченко В.Ю., **Левченко А.В., *Леонова Л.С., *Укше А.Е., **Добровольский Ю.А.</i> *Институт проблем химической физики РАН, **Подмосковный филиал МГУ им. М.В. Ломоносова	110
ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ АМИНОКРЕМНЕЗЕМОВ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ. <i>Олейник В.Д., Бударин В.Л., Зайцев В.Н.</i> Киевский университет им. Т. Шевченко	112
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА мезо-ТЕТРА-ФЕНИЛПОРФИРИНАТОМАРГАНЦА(II) В ЕГО СУБЛИМИРОВАННЫХ СЛОЯХ <i>Куртикян Т.С., Мартиросян Г.Г., Казарян Р.К., Мадакян В.Н.</i> Армянский институт прикладной химии (АРИАК), Центр исследования строения молекул (ЦИСМ) НАН, Ереванский государственный медицинский университет им. М. Гераци,	114
СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНОВ * <i>Левцкий М.М., **Смирнов В.В., ***Кокорин А.И.</i> *ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ** МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, ***ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН	117
НЕПЛОСКОЕ СТРОЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОНФОРМЕРА БУТАДИЕНА-1,3 <i>Панченко Ю.Н.</i> Лаборатория молекулярной спектроскопии, Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова	118

МИКРОСТРУКТУРНЫЙ ДИЗАЙН ТОНКОЙ КЕРАМИКИ <i>Рябков Ю.И., Голдин Б.А., Щанов М.Ф.</i> Институт химии Коми НЦ УрО РАН	119
КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА ВОДЫ И ПРОТОННЫЙ ОБМЕН В ВОДЕ И ЕЕ СМЕСЯХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ <i>Сергеев Н.М.</i> Химический факультет МГУ, лаборатория ЯМР	121
1,2-ДИКЕТОНЫ РЯДА 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ ФЕНОЛА. <i>Усачев С.В., Коверзанова Е.В.</i> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН	122
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО ИОНА В ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯХ НА ОСНОВЕ СЕ (IV) <i>Баитов А. А.</i> Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова	123
КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕТРАХЛОРПЛАТИНИТ ИОНА: НОВЫЕ МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ. <i>Побелов И.В., Цирлина Г.А., Назмутдинов Р.Р. *, Борзенко М.И.</i> МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Кафедра электрохимии,*Казанский государственный технологический университет	125
О ВОССТАНОВЛЕНИИ УРАНА (VI) В РАСТВОРАХ ОКСИХЛОРИДА ФОСФОРА <i>Тихонов Г.В., Серёгина Е.А.</i> ГНЦ РФ	126
МД МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В ЩЕЛЕВИДНЫХ МИКРОПОРАХ. <i>Берлин А.А.<sup>1</sup>, Синельников Н.Н.<sup>1</sup>, Мазо М.А.<sup>1</sup>, Балабаев Н.К.<sup>2</sup>, Товбин Ю.К.<sup>3</sup></i> <sup>1</sup> Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, <sup>2</sup> Институт математических проблем биологии РАН, Пущино; <sup>3</sup> ГНЦ РФ	128
МД МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДА ТВЁРДОЕ ТЕЛО – ЖИДКОСТЬ В БИДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЕ СФЕР В МАЛОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ПОРЕ <i>Берлин А.А.<sup>1</sup>, Синельников Н.Н.<sup>1</sup>, Мазо М.А.<sup>1</sup>, Балабаев Н.К.<sup>2</sup>, Товбин Ю.К.<sup>3</sup></i> <sup>1</sup> ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова; <sup>2</sup> Институт математических проблем биологии РАН, Пущино; <sup>3</sup> ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова	130
КОРРЕЛЯЦИЯ ФОРМЫ И СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ С КИНЕТИЧЕСКИМИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ СЛОЖНЫХ ЖИДКОСТЕЙ <i>Червоненкис А.А., Чалых А.Е.</i> Институт физической химии РАН	132
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОТОННОГО ТРАНСПОРТА В РУТИЛОПОДОБНЫХ ОКСИДАХ. <i>Зюбина Т.С., Добровольский Ю.А., Укше А.Е., Домашнев Д.И., Леонова Л.С.</i> Институт проблем химической физики РАН, Подмосковный филиал МГУ им. М.В. Ломоносова	133

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕН/ПРОПИЛЕН. ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ ФАЗА. <i>Кармилов И.А., Шеногин С.В., Олейник Э.Ф.</i> Институт Химической Физики РАН	135
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФОТОХРОМНЫХ СВОЙСТВ НА ОСНОВАНИИ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ <i>Курбатова С.В., Ивахник В.В., Жукова В.А., Яшкин С.Н., Евдокимова О.Б.</i> Самарский государственный университет	137
МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО И ФЛУКТУАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ <i>Клочихин В.Л., Лакеев С.Г., Посошков И.В.</i> Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова	138
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ МББА В НИЗКОЧАСТОТНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ <i>Мигранов Н.Г.</i> Кафедра теоретической физики, Башкирский государственный педагогический университет	140
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ САМОПОДОБНЫХ ОБЪЕКТОВ: МЕТОД РЕНОРМГРУППОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ. <i>Ошмян В.Г., Патлажан С.А., Тиман С.А.</i> Институт Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН	142
ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ МОЛЕКУЛ В УЗКИХ ПОРАХ <i>Товбин Ю.К., Жидкова Л.К., Комаров В.Н.</i> ГНЦ РФ	144
АТОМАРНЫЕ МОДЕЛИ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ДВИЖЕНИЙ ДИСЛОКАЦИЙ В ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАНАХ <i>Вотяков Е.В., Васюткин Н.Ф., Сенявин М.М., Товбин Ю.К.</i> ГНЦ РФ	146
МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ВАКАНСИЙ В ПОЛИМЕРНОМ КРИСТАЛЛЕ <i>Зубова Е.А., *Балабаев Н.К., Маневич Л.И.</i> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, *Институт математических проблем биологии РАН	148
РИДБЕРГОВСКИЕ АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ В СРЕДЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ И ПОД ДЕЙСТВИЕМ УПОРЯДОЧЕННО РАСПОЛОЖЕННЫХ ЦЕНТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ <i>Иванов Г.К., Боднева В.Л., Голубков Г.В.</i> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва	149

- ВЛИЯНИЕ КВАНТОВАННОГО ТРАНСЛЯЦИОННОГО ДВИЖЕНИЯ НА  
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ *Лизенгевич А.И.* Киевский  
университет имени Тараса Шевченко 151
- МЕТОД ОБОБЩЁННОГО РЕЛЯТИВИСТСКОГО ЭФФЕКТИВНОГО  
ПОТЕНЦИАЛА ОСТОВА: ТЕОРИЯ И РАСЧЕТЫ. *Тумов А.В., Мосягин Н.С.*  
Петербургский институт ядерной физики 153
- МЕТОДЫ РЕЛЯТИВИСТСКИХ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ И  
ОБОБЩЕННОГО РЕЛЯТИВИСТСКОГО ЭФФЕКТИВНОГО ПОТЕНЦИАЛА  
ОСТОВА ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННЫХ РАСЧЕТОВ ЭЛЕКТРОННОЙ  
СТРУКТУРЫ. РАСЧЕТЫ АТОМА РТУТИ И ЕГО ИОНОВ. *Мосягин Н.С.,  
Eliav E., Tumor A.B., Kaldor U.* Петербургский институт ядерной физики, School  
of Chemistry, Tel Aviv University 155
- СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТОЧНОСТИ МЕТОДОВ РСК-ОД И КВ/МЧТВ2  
В ПОЛНОЭЛЕКТРОННЫХ И РЭПО-РАСЧЕТАХ АТОМА СВИНЦА. *Исаев  
Т.А., Мосягин Н.С., Козлов М.Г., Тумов А.В., Eliav E. \*, Kaldor U. \**  
Петербургский Институт Ядерной Физики, \*School of Chemistry, Tel Aviv  
University 157
- ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЭНЕРГИЙ  
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ МОЛЕКУЛ  $MX_K$  НА  
ОСНОВАНИИ АВ *INITIO* РАСЧЕТОВ ЭНЕРГИЙ АДИАБАТИЧЕСКИХ  
ПЕРЕХОДОВ В ДВУХ И ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ *Боженко К.В. \*,  
Тимохина Е.Н. \*, Сидорова М.Н. \*\*, Зинкевич В.П. \*\** \*Институт биохимической  
физики РАН, \*\* Московский государственный открытый университет 159
- ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К  
ПРОДУКТАМ НЕПОЛНОГО СГОРАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ *Овчинников  
А.А., Тимохина Е.Н., Боженко К.В.* Институт биохимической физики РАН 160
- МЕТОД ЛИНЕЙНЫХ ПРИСОЕДИНЕННЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ВОЛН В  
ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОПРОВОДОВ *Дьячков П.Н.,  
Кепп О.М., Курин В.Д.* Институт общей и неорганической химии РАН, Москва 161
- МАСШТАБИРОВАННОЕ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ СИЛОВОЕ ПОЛЕ  
МОЛЕКУЛЫ *Панченко Ю.Н.* Лаборатория молекулярной спектроскопии,  
Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова 162
- МЕХАНИЗМ ФОТОКАТАЛИЗИРОВАННОЙ ИОДОМ РЕАКЦИИ ЦИС-  
ТРАНС ИЗОМЕРИЗАЦИИ СТИЛЬБЕНА. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ. <i>Зюбина Т.С., Разумов В.Ф.</i> Институт проблем химической физики РАН	163
КОНДЕНСАТОРНАЯ МОДЕЛЬ ШАРОВОЙ МОЛНИИ <i>Никитин А.И.</i> Институт энергетических проблем химической физики РАН	165
ОБРАЗОВАНИЕ ШАРОВОЙ МОЛНИИ В ПРИРОДЕ <i>Никитин А.И.</i> Институт энергетических проблем химической физики РАН	167
W-МОДА ШАРОВОЙ МОЛНИИ ПО МОДЕЛИ ВИХРЕВОГО КОЛЬЦА <i>Власов А.Н.</i> Балтийский Государственный Технический Университет	169
ХИМИЧЕСКИ АКТИВНАЯ ПЛАЗМА И ЭКОЛОГИЯ <i>Панкова М.Б. Самсонов А.К.</i> ГУП ГосНИИАС ГУМП	171
<i>Авторский указатель</i>	172
<i>Оглавление</i>	176

XI – симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе – 1999.