

ТУАПСЕ 2013

Современная химическая физика

XXV конференция



сборник
тезисов

20 сентября–1 октября, 2013 года
Пансионат «Маяк», г. Туапсе

УВАЖАЕМЫЕ УЧАСТНИКИ XXV КОНФЕРЕНЦИИ «СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА»!

В двадцать пятый раз мы собираемся на Конференции для того, чтобы обменяться научными новостями и узнать о новых достижениях коллег. Под эгидой Конференции из года в год мы стремимся объединить как можно больше специалистов по нанотехнологиям и профессионалов из смежных областей. Отраднo, что на научных мероприятиях становится все больше молодежи. Студенты, аспиранты и молодые ученые из разных городов России и ближнего зарубежья приезжают на Конференцию с устными и стендовыми докладами, они также очень активно участвуют во всех программных мероприятиях. Приятно осознавать, что у Конференции есть постоянные участники, без которых не обходится ни одно мероприятие. Они вносят большой вклад в развитие научных дискуссий, и, мы надеемся, продолжат эту добрую традицию и в будущем.

Спасибо всем, кто принял участие в юбилейной XXV конференции «Современная химическая физика»!

Желаем вам творческих и профессиональных успехов в следующем году!

Оргкомитет

ОРГАНИЗАТОРЫ:

Президиум Российской академии наук

Отделение химии и наук о материалах РАН

Российский фонд фундаментальных исследований

Федеральное государственное бюджетное учреждение

науки Институт химической физики им.

Н.Н.Семенова Российской академии наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение

науки Институт проблем химической физики

Российской академии наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение

науки Центр фотохимии Российской академии наук

Московский государственный университет имени

М.В.Ломоносова

НП «Центр диагностики наноструктур и

наноматериалов»

ОРГКОМИТЕТ

Председатель, Директор

проф. Шуб Б.Р

Председатель программного комитета.

акад Бучаченко А.Л.

Члены оргкомитета

акад. Алдошин С.М.
акад. Алфимов М.В.
акад. Берлин А.А.
чл.-корр. Гехман А.Е.
проф. Корчак В.Н.
проф. Мельников М.Я.
акад. Музафаров А.М.
проф. Немухин А.В.
чл.-корр. Озерин А.Н.
акад. Пармон В.Н.
проф. Плахутин Б.Н.
проф. Товбин Ю.К.
проф. Трахтенберг Л.И.
акад. Цветков Ю.Д.
проф. Цодиков М.В.

Уч. секретарь

Озерин С.А.

Уч. секретариат

Гатин А.К.
Кирсанкин А.А.
Костров А.Н.
Куркин Т.С.
Шарова М.В.

Конкурсная комиссия

акад. Бучаченко А.Л.
проф. Корчак В.Н.
чл.-корр. Озерин А.Н.
проф. Трахтенберг Л.И.
проф. Товбин Ю.К.
проф. Уманский С.Я.
акад. Цветков Ю.Д.
проф. Цодиков М.В.
проф. Шуб Б.Р.
Озерин С.А.

ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ

20 СЕНТЯБРЯ, ПЯТНИЦА

Заезд участников. Регистрация.

21 СЕНТЯБРЯ, СУББОТА

Утренняя сессия

Ведущий: проф. Шуб Б.Р.

10.00 Открытие Конференции

10.30 **Озерин Александр Никифорович** «Наночастицы в полимерной матрице. Идеальные схемы и реальная действительность»

11.10 **Бучаченко Анатолий Леонидович** «Магнитный контроль синтеза ДНК»

Вечерняя сессия

Биохимическая физика

Ведущий: акад. Бучаченко А.Л.

16.00 **Немухин Александр Владимирович** «Достижения и проблемы компьютерного моделирования свойств макромолекул»

16.40 **Голованов Денис Геннадьевич** «Современное аналитическое оборудование фирмы Bruker»

16.55 **Хренова Мария Григорьевна** «Моделирование механизма протеолиза в матриксных металлопротеиназах»

17.10 **Легута Ульяна Григорьевна** «Биологические эффекты магнитных изотопов ^{25}Mg и ^{67}Zn в бактериях E.coli»

17.25 **Проскуряков Иван Игоревич** «Синглет-триплетное деление возбуждения в светособирающих комплексах пурпурных бактерий»

20.00 Фуршет

22 СЕНТЯБРЯ, ВОСКРЕСЕНЬЕ

Утренняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: проф. Шуб Б.Р.

9.00 **Трахтенберг Леонид Израилевич** «Химические сенсоры на основе поликристаллических пленок смешанных наноструктурированных металлоксидов»

9.40 **Кожевин Владимир Михайлович** «Зарядовое состояние плотных наноструктур аморфных металлов и их каталитическая активность»

10.10 **Павловец Георгий Яковлевич** «Особенности диагностики реакционноактивных наноразмерных компонентов энергоёмких композитов»

10.30 **Кожушнер Мортко Аврумович** «Изменение заряда на адсорбированной молекуле в СТМ»

10.50 **Гришин Максим Вячеславович** «Адсорбционные свойства металлических наночастиц»

11.05 Перерыв

11.15 **Бричкин Сергей Борисович** «Особенности получения, свойства и перспективы применения экологически безвредных квантовых точек фосфида индия»

11.30 **Юхин Юрий Михайлович** «Экстракционно-полиольный метод получения нанопорошков металлов и их сплавов»

Вечерняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: проф. Трахтенберг Л.И.

16.00 **Гордон Евгений Борисович** «Влияние сверхтекучести на процессы переноса в жидком гелии»

16.40 **Лебедев Николай Геннадьевич** «Хиральный эффект адсорбции атомарного и молекулярного кислорода на поверхности углеродных нанотрубок»

16.55 Перерыв

17.05 **Антипов Анатолий Евгеньевич** «Диффузия в квазиодномерных периодических структурах»

17.20 **Гатин Андрей Константинович** «Взаимодействие кислорода с водородом на поверхности единичной наночастицы золота»

17.35 **Воробьев Александр Юрьевич** «Возможности исследования ловушечных состояний в запрещенной зоне полимера методом измерения вольт-амперных характеристик в термодинамически неравновесных условиях»

17.50 **Ермолина Елена Геннадьевна** «Дийодзамещенный бордипирролилметен как агент оптической сенсорики кислорода»

18.05 **Маковийчук Мирослав Иванович** «Фликкер-шумовая газовая сенсорика»

18.20 **Абасов Сафа Ислам** «Влияние размера частиц платины на её хемосорбционные и каталитические свойства»

23 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 1 (нанохимия, нанофизика и нанотехнологии, нанобиология биохимическая физика)

1. Авдеева Елена Ивановна «Магнитно-полевые эффекты изотопа цинка ^{67}Zn и магния ^{25}Mg в бактериальных клетках»

1. Андреев Сергей Михайлович «Простой путь получения водных нанодисперсий фуллерена»

2. Ахметзянова Ульяна Роммельевна «Наноструктурированный полимерный Ru-содержащий катализатор жидкофазного гидрирования D-мальтозы»

3. Башкатова Елена Николаевна «Фуллерен и его производные подавляют реакцию гиперчувствительности замедленного типа»

4. **Бекетова Дарья Игоревна** «Исследование механизма кристаллизации нитрата калия из обратномилллярных растворов Tergitol NP-4 и АОТ»
5. **Борознин Сергей Владимирович** «Исследование интеркалирования боросодержащих нанотруб атомами металлов»
6. **Борознин Сергей Владимирович** «Особенности строения и физико-химических свойств бороуглеродных нанотруб типа «кресло»»
7. **Буданов Борис Андреевич** «Сканирующая туннельная микроскопия и резонансная туннельная спектроскопия декамолибдодикобальтатовых анионов»
8. **Вершинников Владимир Иванович** «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез силицида магния»
9. **Вдовиченко Артем Юрьевич** «Проводимость и фотопроводимость на переменном токе нанокмполитов железо – полипараксилилен»
10. **Волков Владимир Тимофеевич** «Гибридный материал углеродные нанотрубки - графен: синтез и использование для датчиков Холла»
11. **Гак Владимир Юрьевич** «Изучение процесса фёрстеровского переноса энергии в агрегатах наночастиц в растворах»
12. **Голощанов Дмитрий Леонидович** «Исследование диэлектрических свойств нанокристаллического карбонат-замещенного гидроксилпатита кальция»
13. **Гребенщиков Юрий Борисович** «Исследование экранирующих свойств рулонного магнитного материала»
14. **Дохликова Надежда Владимировна** «Адсорбция водорода на единичных наночастицах никеля»
15. **Жеглова Татьяна Владимировна** «Изучение токсического действия наноматериалов по биохимическим показателям растений»
16. **Жильцова Елена Петровна** «Агрегационные свойства систем на основе сульфонатного каликс[4]резорцинарена с моно- ди- и тетракаатионными ПАВ»
17. **Жилиева Елена Ивановна** «Влияние растворителя на свойства органических проводников на основе BEDT-TTF с анионами $[MBr_4]^{2-}$ »
18. **Завьялов Сергей Алексеевич** «Зависимость электрофизических свойств пленок ППК+CdS от концентрации наночастиц»
19. **Завьялов Сергей Алексеевич** «Концентрационная зависимость сопротивления пленок поли-p-ксилилена с добавками наночастиц»
20. **Закоржевский Владимир Вячеславович** «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурированного порошка нитрида титана»
21. **Зюзюкина Елена Николаевна** «Изучение стадийности образования наноразмерных систем Fe-Co»
22. **Иванцов Михаил Иванович** «Магнитный нанокмполит на основе Co и ИК-пиролизованного полифеноксазина»
23. **Калинина Ирина Георгиевна** «Кинетический метод оценки микробиологической активности наноструктурных частиц серебра»
24. **Кирсанкин Андрей Александрович** «Электронные ловушки в наноструктурированных оксидах олова и цинка»
25. **Колесников Денис Владимирович** «Проводимость углеродных нанотрубок в приближении Дирака»
26. **Полунина Александра Анатольевна** «Распространение предельно коротких импульсов в кремниевых нанотрубках»
27. **Коробов Александр Исаакович** «Два способа построения разбиений Пуассона-Вороного: тождественность в случае Евклидовой метрики и различия в случае неевклидовых метрик»
28. **Королев Дмитрий Владимирович** «Исследование возможности применения наночастиц органокремнезема для адресной доставки лекарственных препаратов»

29. **Корчагин Денис Владимирович** «Внутренняя магнитная анизотропия в бромсодержащих комплексах Co(II) »
30. **Крутойров Алексей Андреевич** «Исследование взаимодействия углеродных нанотрубок и наиболее часто используемых полимеров»
31. **Куприянов Леонид Юрьевич** «Прыжковая проводимость в тонких пленках на основе нанокompозита металл – полимер»
32. **Лезова Александра Андреевна** «Тепловые эффекты при бинарной конденсации паров в закритическую каплю»
33. **Леньшин Александр Сергеевич** «Формирование пористого кремния с различным размером пор и его оптические характеристики»
34. **Лукашенко Светлана Сергеевна** «Особенности агрегационного поведения катионного поверхностно-активного вещества в биологических средах»
35. **Лукашенко Светлана Сергеевна** «Агрегационные свойства водных растворов каликс[4]резорцинов, содержащих N-метил-D-глюкаминные фрагменты»
36. **Максименко Ольга Олеговна** «Изучение комплексообразования в системе рифабутин - гидроксипропил-бета-циклодекстрин»
37. **Маркова Екатерина Борисовна** «Влияние атмосферы водорода на структуру смешанных наносистем»
38. **Мишина Ольга Александровна** «Влияние растворов низких концентраций биорегулятора активности микроорганизмов на самоорганизацию и физико-химические свойства питательной среды RPMI-1640»
39. **Невзорова Юлия Владимировна** «Влияние внешнего постоянного магнитного поля на удельную проводимость однослойной углеродной нанотрубки»
40. **Озерин Сергей Александрович** «Структура и сдвиг Стокса в нанокompозитах поли-пара-ксилилен – PbS »
41. **Поповецкий Павел Сергеевич** «Исследование структуры двойного электрического слоя наночастиц серебра в растворах АОТ методом неводного электрофореза»
42. **Прокофьев Сергей Ильич** «Тепловое движение двух включений жидкого свинца, связанных одной дислокацией в алюминиевой матрице»
43. **Прусаков Валерий Евгеньевич** «Микроструктура и сенсорные свойства нанокристаллических ферритов $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_{(1+x)}\text{O}_4$ »
44. **Румянцев Борис Михайлович** «Влияние магнитных наночастиц на магнитные спиновые эффекты в фотопроцессах (люминесценция и фотопроводимость) в полимерных композитах полиалканэфиримидах с рубреном»
45. **Скомаровский Владимир Станиславович** «Высокочувствительный магнитометр на основе эффекта гигантского магнитного импеданса в аморфных ферромагнитных микропроводах»
46. **Смирнов Константин Львович** «Получение высокопористой пенокерамики с наноразмерной структурой в процессе СВС»
47. **Тимошева Алина Петровна** «Биомиметическая каталитическая активность систем на основе бромида цетилтриметиламмония и п-сульфонатокаликс[6]арена в области низких концентраций компонентов»
48. **Уваров Валерий Иванович** «Формирования каталитически активных мембран с восстановительной стадией в процессах СВС»
49. **Харламов Владимир Федорович** «Изменение под действием активного газа термоэлектронных свойств материала, состоящего из шарообразных наночастиц»
50. **Чмерева Татьяна Михайловна** «Влияние десорбции молекул кислорода на кинетику замедленной флуоресценции красителей в нанопорах»
51. **Чурилов Геннадий Иванович** «Получение нанокompозитов полисахаридов лекарственных растений и нанометаллов»
52. **Штейнман Эдуард Александрович** «Особенности фотолюминесценции пленок карбида кремния»

- 53. Клецов Алексей Александрович** «Расчет проводимости фрагментов ДНК методом электронного пропагатора»
- 54. Харитонов Василий Анатольевич** «Борорганические наночастицы: размеры, форма, электронное строение и химические свойства на примере взаимодействия с аммиаком»
- 55. Таланцев Артем Дмитриевич** «Ферромагнетизм нанокластеров сплавов хрома и гашение фотолюминесценции в гетероструктурах ZnSe/ZnMgSSe/ZnSSe:Cr»
- 56. Бакулин Александр Викторович** «Изучение процессов абсорбции и диффузии в сплаве TiFe»
- 57. Бибиков Сергей Борисович** «Электрофизические и физико-химические свойства композиционных материалов с модифицированными ферритовыми наполнителями»
- 58. Бычкова Анна Владимировна** «Белковые покрытия на магнитных наночастицах: создание и новые подходы к исследованию функциональных свойств»
- 59. Вилькеева Динара Эльдаровна** «Исследование механизма взаимодействия однослойных углеродных нанотрубок типа zig-zag, модифицированных карбоксильной группой, и атомов щелочных металлов»
- 60. Зицерман Владимир Юрьевич** «Нanomатериалы для энергетики. Систематизация физико-химических характеристик и разработка базы данных»
- 61. Ивичева Светлана Николаевна** «"Химическая сборка" слоистых фаз титаната висмута и дититаната висмута со структурой пирохлора в порошках и упорядоченных 3D нанокompозитах»
- 62. Ивичева Светлана Николаевна** «Влияние анионов стабилизирующих золи при синтезе порошков, функциональных покрытий на основе высокодисперсного диоксида титана и 3D-нанокompозитов на основе SiO₂/TiO₂»
- 63. Матюшенко Владимир Игоревич** «Метастабильность металлических микронных сфер, образующихся при импульсной лазерной абляции в сверхтекучем гелии»
- 64. Никитина Людмила Владимировна** «Влияние наноразмерных частиц диоксида кремния на физико-механические свойства термопластичного полимера»
- 65. Алиджанова Инара Эскендеровна** «Морфологические особенности клеток E. coli при воздействии водорастворимых эндометаллофуллеренов»
- 66. Володина Людмила Андреевна** «Изменение сигнала ЭПР нитрозильных комплексов гемоглобина в ране при действии наночастиц меди»
- 67. Вассерман Любовь Александровна** «Структурные особенности крахмалов, экстрагированных из микроклубней трансгенного картофеля, в зависимости от условий освещенности растений»
- 68. Градова Маргарита Алексеевна** «Роль межмолекулярных взаимодействий в регуляции пероксидазной активности гема в микрогетерогенных средах»
- 69. Муханова Айгуль Флуровна** «Динамическая флуориметрия как метод диагностики патогенных тканей»
- 70. Эренбург Симон Борисович** «Структурные и электронные параметры нанозолота в кукурбитуриле по экспериментальным и расчетным XERFD XANES- спектрам»
- 71. Эренбург Симон Борисович** «Микроструктура GeSi квантовых колец по данным EXAFS- спектроскопии»

Вечерняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: проф. Гордон Е.Б.

15.30. **Аветисов Владик Аванесович** «Нано-машины: что это такое и как их делать»

16.10 **Харламов Владимир Федорович** «Влияние состояния поверхности шарообразных частиц на термоэлектрическую эффективность материала, состоящего из этих частиц»

16.25 **Чайкина Юлия Александровна** «Случайная наноструктура и нанодинамика сверхкритического CO₂»

16.40 **Лебедева Ольга Сергеевна** «Пьезорезистивные эффекты в углеродных наночастицах»

16.55 Перерыв

17.05 **Запорожец Марина Андреевна** «Композиционные материалы на основе наночастиц ZnO»

17.20 **Боровков Николай Юрьевич** «Структура бинарной пленки аминофталоцианин - фуллерен (1:2)»

17.35 **Баковец Владимир Викторович** «Размерные эффекты и кристаллохимические перестройки наноструктурированного люминофора Y₂O₃:Eu»

17.50 **Костров Андрей Николаевич** «Эволюция плазмонного резонанса наночастиц золота при воздействии мощных фемтосекундных лазерных импульсов»

24 СЕНТЯБРЯ, ВТОРНИК

Утренняя сессия

Кинетика и динамика химических реакций, элементарные процессы

Ведущий: проф. Уманский С.Я.

9.00 **Товбин Юрий Константинович** «Молекулярно-кинетическая теория процессов переноса в разных фазах при нарушении условия локального равновесия»

9.40. **Арутюнов Владимир Сергеевич** «Парциальное окисление легких алканов как основа нового поколения газохимических процессов»

10.10 **Капралова Галина Александровна** «Новый способ переработки газовых углеводородов»

10.25 **Красильников Михаил Борисович** «Поляризация угловых моментов двухатомных молекул в бимолекулярных столкновениях»

10.40 **Первов Владислав Серафимович** «Прогнозирование "состав-структура-функциональные свойства" электрокерамических материалов с использованием методов химической информатики»

10.55 Перерыв

11.05 **Орлов Юрий Димитриевич** «Современное состояние термохимии органических свободных радикалов»

11.20 **Рогозина Марина Викторовна** «Динамика разделения зарядов из второго возбужденного состояния и последующей рекомбинации в производных цинк-порфирина»

11.35 **Хвостенко Ольга Григорьевна** «Электронное строение отрицательных молекулярных ионов тетрацианохинодимерана (TCNQ)»

11.50 **Киракосян Хачатур Апетович** «К основам химической физики элементарных частиц»

12.05 **Михайлов Александр Валерьевич** «Анализ краевых условий формирования ударных волн на физических границах системы "поток излучения (лазер) - оптическая

мембрана (подложка) - КЭМ - жесткий упор". Исследование ударно-волнового и напряженно-деф»

12.20 **Багрянский Виктор Андреевич** «Как спиновые триады могут прояснить вопрос о форме основного уравнения спиновой химии?»

12.35 **Гончаров Тельман Константинович** «Конформационные переходы в CL-20 (2,4,6,8,10,12-гексанитро- 2,4,6,8,10,12- гексаазаизовюрцитане)»

Вечерняя сессия

Высокомолекулярные соединения

Ведущий: член-корр. Озерин А.Н.

15.30 **Твердислов Всеволод Александрович** «Хиральность как физико-химическая основа стратификации в иерархиях природных молекулярных систем»

15.50 **Озерин Сергей Александрович** «Структура и свойства нанокмполитов никель/поли-п-ксилилен, синтезированных методом полимеризации из газовой фазы»

16.05 **Щербина Максим Анатольевич** «Тонкопленочные материалы на основе тиофенсодержащих кремнийорганических макромолекулярных систем для органической электроники»

16.20 **Щербина Максим Анатольевич** «Сравнительный анализ фазового поведения жестких секторообразных дендронов различной природы и функциональности»

16.35 **Тенчурин Тимур Хасянович** «Углеродные нанокмпозиционные волокнистые материалы на основе ПАН-прекурсоров полученных методом электроспиннинга. Структура и свойства»

16.50 **Якунин Андрей Николаевич** «Развитие когнитивных технологий в исследовании процессов самоорганизации супрамолекулярных и диссипативных полимерных наноструктур под воздействием внешних полей различной природы»

17.05 Перерыв

17.15 **Куркин Тихон Сергеевич** «Эффект усиления адгезионного контакта между полимерным волокном и эпоксидным связующим при их одновременной модификации наноалмазной шихтой»

17.30 **Багрянская Ирина Юрьевна** «Олигомерные аналоги полимерного нитрида серы (SN)_x - молекулярного металла и сверхпроводника»

17.45 **Курочкин Сергей Александрович** «Ухудшение термодинамического качества растворителя как метод получения разветвленных полимеров с повышенным содержанием высокоразветвленных макромолекул»

18.00 **Яцкевич Екатерина Игоревна** «Полифункциональные супрамолекулярные системы с гидроксильным фрагментом в головной группе»

18.15 **Тикунова Екатерина Петровна** «Влияние детонационной алмазной шихты на процесс отвержденияэпоксидного связующего»

18.30 **Озерин Александр Сергеевич** «Закономерности образования и роста заряженных неорганических частиц в присутствии полиэлектролитов различной природы»

25 СЕНТЯБРЯ, СРЕДА

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 2 (Высокомолекулярные соединения, квантовая химия)

1. **Аминова Роза Мухаметовна** «Квантово-химическое моделирование структуры молекулярных комплексов фрагментов коллагена с ионами кальция Ca^{2+} гидроксиапатита»
2. **Белоусов Сергей Иванович** «Влияния малых добавок ионных жидкостей и ПАВ при электроформовании волокнистых материалов из расплава полимера»
3. **Беляев Сергей Николаевич** «Свойства и структура кластеров $\text{Mg}_2\text{-Mg}_{31}$. Их взаимодействие с EtBr в вакууме»
4. **Береговая Ирина Владимировна** «Поверхность потенциальной энергии и мономолекулярный распад анион-радикала пентафторанилина»
5. **Громов Олег Игоревич** «Строение и реакционная способность хлороорганокупратов(II)»
6. **Давлетова Олеся Александровна** «Исследования процесса гидрогенизации углеродного нанокристаллического материала на основе пиролизованного полиакрилонитрила»
7. **Давлетова Олеся Александровна** «Построение геометрической модели нанополимерного материала на основе пиролизованного полиакрилонитрила»
8. **Демидов Юрий Андреевич** «Особенности химических свойств сверхтяжелых элементов»
9. **Дмитряков Петр Владимирович** «Механизм полимеризации параксилена»
10. **Долин Сергей Петрович** «Квантовохимическое моделирование реакций окисления ряда органических субстратов надкарбоновыми кислотами»
11. **Долин Сергей Петрович** «Интегральные вибронные константы в микроскопической теории водородно-связанных сегнетоэлектрических материалов»
12. **Заика Юлия Владимировна** «Устойчивость безметалльных три- и тетрамолекулярных комплексов в составе атмосферы Земли»
13. **Захаров Иван Иванович** «Структура кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})^{6-}$ и аммиака $(\text{NH}_3)^{13-}$ с избыточным электроном. Квантово-химические исследования»
14. **Захаров Иван Иванович** «Квантово-химические DFT-расчеты локальной структуры гидратированного электрона»
15. **Зубанова Екатерина Михайловна** «Механизмы взаимодействия хлоридных комплексов меди с органическими радикалами»
16. **Иванов Павел Леонидович** «Получение препарата на основе гиалуроновой кислоты, модифицированной аскорбиновой кислотой, для внутрисуставного инъекционного применения»
17. **Каюмов Руслан Рифатович** «Влияние неорганических кислот на проводимость мембран Нафион115»
18. **Кленина Ирина Борисовна** «Плёнки изолированных каротиноидов: синглет-триплетное деление возбуждения»
19. **Ковальчукова Ольга Владимировна** «Электронодонорная способность полиоксосоединений карбоциклических и гетероциклических рядов в реакциях комплексообразования»
20. **Козлова Светлана Геннадьевна** «Электронная плотность и полиморфные переходы в слоистых халькогенидах переходных металлов»

21. **Королев Владимир Юрьевич** «Квантово-химический расчет теплоты адсорбции молекул водорода палладием»
22. **Кудашов Александр Дмитриевич** «К поиску эффектов нарушения пространственной четности в молекуле RaF»
23. **Курочкин Сергей Александрович** «Три метода определения константы передачи цепи при радикальной ОПЦ-полимеризации стирола»
24. **Марков Александр Александрович** «Механизм передачи кислорода от комплексов V^V с O_2^{2-} и O_3^{2-} лигандами»
25. **Мещанкина Марина Юрьевна** «Биоразлагаемые поликомпонентные системы на основе полилактида и полиамида-6»
26. **Перов Николай Сергеевич** «Влияние топологических ограничений на температурное положение релаксационных переходов полигетероариленов»
27. **Румянцев Борис Михайлович** «Получение и исследование темновых и фотоэлектрических характеристик полимерных композитов с магнитными наночастицами»
28. **Савостина Людмила Ивановна** «Изучение структуры и свойств [4Fe4S] кластера металлопротеина методом DFT»
29. **Старчак Елена Евгеньевна** «Особенности морфологии и физико-механических свойств реакторных смесей на основе ПЭВП и сополимеров этилена с гексен-1»
30. **Стовбун Сергей Витальевич** «Пороговые эффекты при образовании струн»
31. **Танатаров Азамат Тюлюгенович** «Квантово-химическое исследование устойчивости би-, три-, тетрамолекулярных комплексов Cu с молекулами N_2 , O_2 , H_2O в газовой фазе»
32. **Устинова Елена Александровна** «Квантово-химическое моделирование оксида меди(II)»
33. **Федотов Роман Николаевич** «Самореакция ООН радикалов с образованием синглетного кислорода $O_2(1\Delta g)$ »
34. **Хренова Мария Григорьевна** «Моделирование механизма фотореакции во флавин-содержащих белках рецепторах синего света»
35. **Шапошникова Вера Владимировна** «Синтез статистических кардовых сополиариленаэфиркетонов на основе фталидсодержащего дифторпроизводного»
36. **Яцкевич Екатерина Игоревна** «Влияние электролитов на мицеллообразующие свойства морфолиниевых ПАВ»
37. **Алиев Михаил Алахвердиевич** «Микрофазное расслоение в полидисперсных мультимикроблокополимерах, образованных жесткими и гибкими блоками»
38. **Аржакова Ольга Владимировна** «Особенности деформирования и структура синтетических волокон на основе стеклообразного ПЭТФ в присутствии физически активных сред по механизму классического крейзинга»
39. **Березин Андрей Сергеевич** «Свойства растворов целлюлозы в бинарных системах MgММО - апротонный растворитель»
40. **Бузин Михаил Игоревич** «Твердофазный синтез полиметилденфталата»
41. **Вассерман Любовь Александровна** «Особенности структурирования в водных растворах полидифениленсульфоталата»
42. **Вольева Виолетта Борисовна** «Индикаторные свойства гибридов олигомерных полиэтиленгликолей с пространственно-затрудненными фенолами»
43. **Долгова Алла Анатольевна** «Получение и оптимизация сенсорных характеристик нового типа наноконпозиционных фоточувствительных материалов на основе нанопористых полимерных матриц, полученных при деформировании пленок ПЭВП по механизму крейзинга»
44. **Монахова Татьяна Вадимовна** «Термоокисление наноконпозитов на основе изотактического полипропилена и графита»

- 45. Ришина Лаура Абрамовна** «Синтез полимеров линейных высших альфа - олефинов на модифицированном катализаторе Циглера»
- 46. Скачкова Вера Константиновна** «Термические свойства продуктов взаимодействия силикатов натрия с декагидро-клозо-декаборатом триэтиламония»
- 47. Чернышова Екатерина Борисовна** «Модификация хитозана диальдегидом целлюлозы»
- 48. Шишлов Николай Михайлович** «Парамагнитные продукты термолитиза полидифениленсульфоталида»
- 49. Яблоков Михаил Юрьевич** «Экспериментальное определение толщины модифицированного слоя пленки ПТФЭ при воздействии тлеющего разряда»
- 50. Яблоков Михаил Юрьевич** «Воздействие тлеющего разряда постоянного тока на свойства и структуру поверхности пленки сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом»
- 51. Витковская Надежда Моисеевна** «Квантовохимическое моделирование реакций этинирования и винилирования ацетона фенилацетиленом с участием KOH-5DMSO»
- 52. Витковская Надежда Моисеевна** «Квантово-химическое исследование механизма реакции нуклеофильного присоединения метантиола к ацетилену, проп-1-ину, бут-2-ину, этинилбензолу, 1,4-диэтинилбензолу в суперосновной среде KOH/DMSO»
- 53. Краснов Павел Олегович** «Возможные формы 2D и 3D кристаллов донорно-акцепторных диад порфирина с фуллереном C₆₀, несвязанных ковалентно»
- 54. Ларионова Елена Юрьевна** «Сравнительное квантовохимическое исследование термодинамики реакций: образования ацетиленовых спиртов и 7-метилен-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов»
- 55. Ларионова Елена Юрьевна** «Квантовохимическое исследование конформационного строения 2,3,4-триметил-7-метилен-1,5-ди(тиофен-2-ил)-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октана»
- 56. Охалкин Андрей Игоревич** «Образование силиламинидных комплексов молибдена в присутствии ацетонитрила и фенилсилана. Квантово-химическое исследование»
- 57. Туровцев Владимир Владимирович** «Построение феноменологических моделей расчета термодинамических свойств веществ на основе электронного строения»
- 58. Морозов Вадим Андреевич** «Априорное определение узловых поверхностей пробных многоэлектронных волновых функций при использовании приближения Хартри-Фока и метода МВФ»
- 59. Якушко Егор Владимирович** «Исследование процесса формирования наночастиц никеля в составе нанокompозита Ni/C»
- 60. Боженко Константин Викторович** «Теоретическое исследование обменных взаимодействий в магнитной подрешетке бифункциональных соединений»
- 61. Евтушенко Юрий Михайлович** «Огнезащитное покрытие стабилизированное стеклянным порошком»
- 62. Евтушенко Юрий Михайлович** «Модифицирование эпокси-ангидридного компаунда наноорганобентонитом»
- 63. Куркин Тихон Сергеевич** «Влияние бисульфата калия на структурно-механические превращения поливинилспиртового волокна в процессе термообработки»

Вечерняя сессия

Квантовая химия

Ведущий: проф. Немухин А.В.

15.00. **Плахутин Борис Николаевич** «Каноническая форма молекулярных орбиталей в системах с открытыми электронными оболочками»

15.40 **Яржемский Виктор Георгиевич** «Электронное строение и функциональные свойства наночастиц золота»

15.55 **Козлова Светлана Геннадьевна** «Ароматичность и магнитные свойства металлокластеров переходных элементов»

16.10 **Титов Анатолий Владимирович** «Новый подход к описанию "состояния атома в соединении": применение к исследованию сверхтонкой структуры, химических сдвигов и других свойств молекул и твердых тел»

16.25 **Скрипников Леонид Владимирович** «Метод вычисления основных свойств в твёрдых телах»

16.40 **Новосадов Борис Константинович** «О физической природе слоистого строения многоэлектронного атома»

16.55 Перерыв

17.00 **Ломачук Юрий Вячеславович** «Метод описания химических сдвигов рентгеновских эмиссионных спектров молекул и твердых тел»

17.10. **Петров Александр Николаевич** «Анализ сверхтонкой структуры для оценки погрешности расчета Р,Т-нечетных эффектов в двухатомных молекулах»

17.20 **Зайцевский Андрей Вениаминович** «Высшие оксиды и пероксиды трансурановых элементов: моделирование молекул из первых принципов»

17.35 **Казаева Анна Николаевна** «Теоретическое исследование оксидантной активности метилрезорцина и его феноксильного радикала»

17.50 **Коновалова Елена Александровна** «Расчёт электронной структуры низколежащих состояний ионов с двумя валентными электронами»

18.05 **Игнатов Станислав Константинович** «Адсорбция глиоксаля и продуктов его УФ фотолиза на атмосферных наночастицах водного льда»

18.20 **Поляков Игорь Вадимович** «Моделирование структуры и спектров красного флуоресцентного белка с помощью комбинированного метода квантовой и молекулярной механики»

18.35 **Рыжиков Максим Раисович** «Топологический анализ взаимодействий Те-Те в кластерах с ядром Mo_3Te_6Q (Q=O, S, Se, Te)»

26 СЕНТЯБРЯ, ЧЕТВЕРГ

Утренняя сессия

Гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Корчак В.Н.

9.00 **Рыжкина Ирина Сергеевна** «Эффект ультранизких концентраций и электромагнитных полей: новые факты и гипотезы»

9.30 **Ковтунов Кирилл Викторович** «Наноразмерные гетерогенные катализаторы как новый ресурс индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ)»

9.50 **Цодиков Марк Вениаминович** «Наноразмерные полиядерные металлооксидные катализаторы на основе слоистого вермикулита в переработке природного газа. Структура и каталитическая активность»

10.10 **Куликова Майя Валерьевна** «Синтез Фишера-Тропша в присутствии композиционных материалов, содержащих наноразмерные частицы кобальта»

10.25 **Штейнман Альберт Александрович** «Эффект внешнесферного донора на хемоселективность и активность металлокомплексного катализатора»

10.40 **Хиврич Екатерина Николаевна** «Модифицированные цеолитные катализаторы конверсии диметилового эфира в низшие олефины»

10.55 **Флид Виталий Рафаилович** «Молекулярный дизайн каталитических систем в реакциях с участием норборнадиена»

11.10 **Кипнис Михаил Аронович** «Особенности реализации сильно экзотермических реакций на гетерогенных катализаторах»

11.25 **Лукьянова Наталия Игоревна** «Особенности проницаемости пористых металлооксидных покрытий, полученных алкоксометодом»

Вечерняя сессия

Гомогенный и гетерогенный катализ, химическая физика поверхности

Ведущий: проф. Цодиков М.В.

16.00 **Герасимов Евгений Юрьевич** «Особенности микроструктуры твердых растворов La_{1-x}Ca_xMO₃ (M = Fe, Co) при термическом воздействии»

16.15 **Гаврилов Константин Николаевич** «Асимметрические индукторы со стереогенными атомами фосфора и их значение в энантиоселективном металлокомплексном катализе»

16.30 **Алешин Юрий Константинович** «Сравнение физических характеристик металлических пленок на металлических подложках»

16.45 **Жильцова Елена Петровна** «Каталитические системы на основе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана и его моно- и бис-четвертичных производных»

17.00 **Парфенов Владимир Александрович** «Размерный эффект при синтезе SBA-15 с участием фторидов»

17.15 **Пахаруков Илья Юрьевич** «Корректное измерение каталитической активности в лаборатории»

17.30 Перерыв

17.40 **Букина Зарета Муратовна** «Влияние условий ионного обмена на кислотные и каталитические свойства цеолита LA-H-ZSM-5»

17.55 **Стецюра Светлана Викторовна** «Влияние электростатического взаимодействия на границе раздела полиэлектролит - полупроводниковая подложка на эффективную толщину осаждаемого слоя»

18.10 **Зенковец Галина Алексеевна** «Новые наноматериалы на основе диоксида титана и их применение в катализе»

18.25 **Гаврилов Владимир Юрьевич** «Адсорбция H₂ при 77 К на алюмофосфатных цеолитах AlPO»

27 СЕНТЯБРЯ, ПЯТНИЦА

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 3 (гомогенный и гетерогенный катализ, кинетика и динамика химических реакций, химическая физика поверхности)

- 1. Бельмесов Андрей Александрович** «Электрохимические процессы на границе H⁺-электролит | Pt/Ru_xTi_{1-x}O₂, газ»
- 2. Берестнева Юлия Васильевна** «Роль катиона и аниона в химической активации гидропероксидов солями четвертичного аммония»
- 3. Бугрова Татьяна Александровна** «Каталитическое дегидрирование изобутана в изобутилен на Al - Cr катализаторах»
- 4. Гаврилов Владислав Константинович** «P*,P*-бидентатные диамидофосфиты на основе 1,4-диолов как высокоэффективные лиганды для Pd-катализируемого аллильного замещения»
- 5. Городецкий Владимир Владимирович** «Природа нано-волн в реакциях каталитического окисления CO и H₂ на Pt: активные центры, критические параметры, самоорганизация»
- 6. Горшкова Ксения Олеговна** «Разработка оптимальных условий для получения металлических структур на поверхности стеклокерамики СТ-50-1 методом лазерно-индуцированного осаждения металлов из растворов, с целью дальнейшего создания "микро-термопары" Ni-Cu»
- 7. Губанов Михаил Александрович** «Сокаталитический эффект Re и W (Ta) в реакции превращения этанола и глицерина в олефины C₃-C₁₂»
- 8. Гуринович Наталья Сергеевна** «Исследование методом спектроскопии ЭПР природы анион-радикальных частиц, формирующихся в процессе функционирования катализаторов Брукхарта»
- 9. Евщик Елизавета Юрьевна** «Исследование процесса разрушения микрокристаллического кремния при интеркалировании литием»
- 10. Жеглов Сергей Викторович** «P,P*- бидентатные фосфино-диамидофосфитные лиганды в энантиоселективных Pd-катализируемых реакциях замещения»
- 11. Захаров Виктор Владимирович** «Изучение термического разложения молекулярного комплекса фуразано-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида с 2,4-динитро-2,4-диазапентаном методами ДСК и ДТГ»
- 12. Зюзин Игорь Николаевич** «Реакционная способность алкокси-NNO-азоксисоединений по отношению к неорганическим восстановителям»
- 13. Юданов Владислав Васильевич** «Влияние числа активных высокочастотных колебательных мод на закон энергетической щели»
- 14. Исмаилов Этибар Гумбат** «Методические особенности определения элементного состава поверхности и приповерхностных слоев твердых катализаторов методом рентгенофлуоресцентной микроскопии»
- 15. Каичев Василий Васильевич** «Механизм возникновения автоколебаний в реакции каталитического окисления пропана на никеле»
- 16. Калинин Александр Петрович** «Комплекс гиперспектральных модулей диапазона 0,2 -1 мкм»
- 17. Киселёв Владимир Дмитриевич** «Вовлечение очень пассивных диенов в реакции циклоприсоединения с самым активным диенофилом»
- 18. Константинов Григорий Игоревич** «Получение водородсодержащего газа путем воздействия СВЧ излучения на нефтяные продукты»
- 19. Королев Владимир Юрьевич** «Квантово-химический расчет взаимодействия молекул CO с поверхностью нестехиометрического гидрида палладия»
- 20. Кирман Марина Викторовна** «Динамика доменных стенок в хиральных магнетиках»
- 21. Куртияян Тигран Степанович** «Механизм реакции диоксигенации NO металлопорфириновыми комплексами, моделирующими активный центр оксиглобинов»

22. **Лохман Валерий Николаевич** «Динамика внутрикластерных процессов, индуцированных в молекулярных кластерах резонансным УФ и ИК фемтосекундным лазерным излучением»
23. **Магаев Олег Валерьевич** «Исследование влияния полифосфатного пластификатора на каталитические и реологические свойства»
24. **Матцат Юлия Викторовна** «Эпоксидирование метилового эфира олеиновой кислоты в условиях межфазного катализа»
25. **Махаев Виктор Дмитриевич** «Синтез и исследование каталитической активности координационных соединений металлов 4-6 групп с феноксииминными и бис-фенольными лигандами в реакции полимеризации этилена»
26. **Мисюра Сергей Яковлевич** «Влияние характерных скоростей на кинетику диссоциации природного и искусственного гидрата метана, двойных гидратов с добавками спирта и соли»
27. **Николаев Сергей Александрович** «Синергетические эффекты в катализе гидрирования ацетиленовых производных и окисления CO на Au- и Pd-содержащих наночастицах»
28. **Парфенов Владимир Александрович** «Гексагональное упорядочение при экспандировании силикатов типа MCM-41»
29. **Петровский Станислав Константинович** «Исследование каталитических систем полимеризации этилена на основе комплексов никеля с дииминовыми лигандами методом спектроскопии ЭПР»
30. **Попов Руслан Семенович** «Исследование влияния поляризации угловых моментов на дифференциальные сечения в химической реакции $Li+HF$ »
31. **Просвирин Игорь Петрович** «Изучение реакции полного окисления метана на Pd/Al₂O₃ катализаторах методом in situ РФЭС»
32. **Простнев Александр Сергеевич** «Моделирование рекомбинации атомов в поверхностном слое твердого тела»
33. **Ракитин Владимир Валерьевич** «Влияние условий отжига на состав тонких пленок CZTS, полученных методом одностадийного электроосаждения»
34. **Ростовщикова Татьяна Николаевна** «Влияние носителя на строение и каталитические свойства Pd и Ni катализаторов гидродехлорирования»
35. **Садовская Екатерина Михайловна** «Реакционная способность поверхностных форм кислорода MoVTenb оксидных катализаторов в парциальном и глубоком окислении углеводородов»
36. **Свиридова Лиана Николаевна** «Структура межфазной границы электрод/электролит в присутствии комплекса катиона аммония с криптаном 2.2.2.»
37. **Смиховская Александра Викторовна** «Исследование возможности получения медных структур на поверхности поликристаллического оксида алюминия методом ЛОМР»
38. **Старикова Анна Александровна** «Основность серии пара-замещенных и октаметил-замещенных тетрафенилпорфиринов»
39. **Старикова Татьяна Александровна** «Твердоконтактные электроды на основе Mn(III)TRPCl»
40. **Стецюра Светлана Викторовна** «Изменение качества полиэлектролитного слоя при освещении полупроводниковой подложки во время адсорбции»
41. **Теплов Олег Алексеевич** «Кинетика восстановления синтезированных и природных магнетитов водородом»
42. **Товбин Юрий Константинович** «Численная реализация теории плавления в щелевидных порах»
43. **Товбин Юрий Константинович** «Возможность разработки экспрессных методов расчета колебательного движения атомов в неоднородных системах»

44. **Ульянов Алексей Владимирович** «Термостойкость композитов на основе резвератрола и графитированной термической сажи»
45. **Федорова Юлия Евгеньевна** «Нанокompозитные катализаторы на основе оксидов с высокой кислородной подвижностью и Ni, Co или Ru для паровой конверсии этанола»
46. **Федотов Роман Николаевич** «Пассивация поверхности титана озоном»
47. **Фишгойт Лариса Александровна** «Электроосаждение сплавов системы Fe-Co-Ni-P и установление корреляции между содержанием металлов в осажденных сплавах и составом исходных растворов»
48. **Чернавский Петр Александрович** «Влияние внешнего магнитного поля на кинетику восстановления оксида кобальта и закиси меди»
49. **Чоба Мария Алексеевна** «Влияние эффектов поверхностной сегрегации на скорость электрохимических реакций»
50. **Чучелкин Илья Валерьевич** «Катализируемые палладием реакции асимметрического аллилирования с участием новых P,N-бидентатных фосфорамидитов на основе BINOL»
51. **Шилина Марина Ильинична** «Адсорбционные свойства и каталитическая активность модифицированных алюмосиликатов в жидкофазной конверсии алканов»
52. **Ширяев Алексей Александрович** «Rh- и Pd-катализируемые асимметрические превращения с использованием хиральных фосфопроизводных 1,2-диаминов»
53. **Шутилов Алексей Александрович** «Влияние добавок оксида церия на физико-химические и каталитические свойства катализаторов Pd/TiO₂ в реакции окисления CO»
54. **Шутилов Роман Александрович** «Распределение медьсодержащей компоненты в Cu/ZSM-5»
55. **Черепанова Светлана Витальевна** «Оксиды, полученные терморазложением слоистых MgAl, MgGa и NiAl гидроксидов: структура и способность к регидратированию»
56. **Вашурин Артур Сергеевич** «Каталитические свойства металлофталоцианинов, иммобилизованных на полимерных матрицах»
57. **Соколова Валерия Викторовна** «Исследование влияния лигандного окружения на каталитические свойства комплексов платины (IV) для процесса жидкофазного оксигенирования толуола»
58. **Соколова Валерия Викторовна** «Влияние растворителя на кинетику низкотемпературного жидкофазного процесса оксигенирования углеводородов в присутствии инкорпорированных в полимерную матрицу кластеров металлов переменной валентности»
59. **Торбина Виктория Вячеславовна** «Жидкофазное окисление глиоксаля на гетерогенных катализаторах в проточном реакторе»
60. **Чепайкин Евгений Григорьевич** «Моноксид углерода-лиганд и реагент в металлокомплексном катализе»
61. **Трайтак Сергей Дмитриевич** «Теория диффузионно-контролируемых реакций в полых наносферах»
62. **Фокин Илья Геннадьевич** «Влияние условий проведения процесса парциального газофазного окисления пропана на соотношение [CH₃OH]/[CO] в получаемых продуктах»
63. **Андбаева Валентина Николаевна** «Капиллярная постоянная раствора метан-азот-гелий в интервале температур 105-160 К»
64. **Бунин Игорь Жанович** «АСМ-исследование свойств поверхности галенита, модифицированной высоковольтными наносекундными импульсами»

Вечерняя сессия

Фотохимия и радиационная химия, химическая радиоспектроскопия

Ведущий: проф. Кожушнер М.А.

15.30 **Васютинский Олег Святославович** «Поляризованная флуоресценция в флуорофорах, возбуждаемая фемтосекундными лазерными импульсами»

16.10 **Будыка Михаил Федорович** «Химическая физика молекулярных логических вентилях»

16.40 **Поздняков Иван Павлович** «Быстрые процессы в фотофизике I2-замещенного BODIPY»

16.55 Перерыв

17.00 **Шушин Анатолий Иванович** «Генерация электронной спиновой поляризации радикалов в процессах тушения триплетных возбужденных состояний молекул»

17.15 **Дё Виктор Владимирович** «Формирование металлических наноструктур при рентгеновском облучении растворов и гелей полиэлектролитов»

17.30 **Иванов Анатолий Иванович** «Разделения зарядов в возбужденных в состоянии диадах цинк-порфирин-акцептор и триадах цинк-порфирин-акцептор1-акцептор2»

17.45 **Авакян Виталий Гайкович** «Вибронная структура полос флуоресценции трехкомпонентных комплексов циклодекстринов»

18.00 **Чистяков Андрей Валерьевич** «Конверсия биосубстратов в топливные компоненты в присутствии Pd-Zn содержащих катализаторов»

18.15 **Чесноков Евгений Николаевич** «Когерентно-оптические эксперименты на лазере на свободных электронах. Сверхбыстрая time-domain спектроскопия газов.»

28 СЕНТЯБРЯ, СУББОТА

Утренняя сессия

Горение и взрыв

Ведущий д.ф.-м.н. Ассовский И.Г.

9.00 **Хомик Сергей Викторович** «Инициирование и подавление взрывных процессов в смесях водорода с воздухом посредством проницаемых преград»

9.30 **Иванов Михаил Федорович** «Режим ускорения пламени и механизм формирования детонации в каналах»

9.45 **Балаян Геворг Владимирович** «Характер горения метано-воздушной смеси в присутствии различных добавок»

10.00 **Рахметов Аян Нурумович** «Парциальное окисление метана в матричных горелочных устройствах»

10.15 Перерыв

10.25 **Коробейничев Олег Павлович** «Исследование перемешанных пламен метил пентаноата с помощью молекулярно пучковой масс-спектрометрии с фотоионизацией синхротронным излучением и с мягкой ионизацией электронным ударом, а также компьютерного моделирования»

10.40 **Смыгалина Анна Евгеньевна** «Горение смесей на основе водорода в газопоршневом двигателе»

10.55 **Кислов Владимир Михайлович** «Проблемы устойчивости интенсификации фильтрационного горения»

11.10 **Кочетков Роман Александрович** «Закономерности горения порошковой и гранулированной смесей Ti+TiC в спутном потоке азота»

11.25 **Кочетков Роман Александрович** «Влияние гранулирования на механизм передачи тепла при горении смеси Ti+0.5C в спутном потоке азота»

Вечерняя сессия

Горение и взрыв

Ведущий д.ф.-м.н. Медведев С.П.

15.30. **Ассовский Игорь Георгиевич** «Ультрапористые наноструктурные керамики. Новые методы получения»

16.00 **Горшков Владимир Алексеевич** «Механизм химических превращений в волне горения при автоволновом синтезе литых силицидов молибдена и титана»

16.15 **Мохин Григорий Николаевич** «Геометрические факторы образования очагов теплового взрыва»

16.30 Перерыв

16.40 **Моногаров Константин Александрович** «Горение микро- и нанодисперсных термитов в замкнутом объеме»

16.55 **Ассовский Игорь Георгиевич** «Капельный метод для определения высокотемпературной кинетики разложения энергоемких жидких композиций»

17.10 **Вадченко Сергей Георгиевич** «Растекание некоторых металлов по горящим пленкам из смесей титана с бором, углеродом и кремнием»

17.25 **Мееров Дмитрий Борисович** «Исследование процесса агломерации при горении ЭКС на основе нитрамино»

17.40 **Лавров Владимир Васильевич** «Взрывоопасность современных минеральных удобрений на основе нитрата аммония»

17.55 **Лавров Владимир Васильевич** «О влиянии химического состава на детонационные параметры смесевых ВВ с эмульсионной структурой»

29 СЕНТЯБРЯ, ВОСКРЕСЕНЬЕ

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 4 (элементарные процессы, фотохимия и радиационная химия, химическая радиоспектроскопия, горение и взрыв)

1. Бердинский Виталий Львович «Спин-зависимая рекомбинация атомов азота при низких температурах»

2. Будыка Михаил Федорович «Синтез, спектральные и фотохимические свойства гибридных наноструктур на основе 2-(4-[4-меркаптонон-1-окси]стирил)хинолина и квантовой точки CdS»

3. Терентьев Алексей Владимирович «Адсорбция нежестких молекул на графитированной термической саже с учётом слабых водородных связей»

4. **Викулова Мария Александровна** «Синтез и исследование фотоактивных нанокompозитов на основе продуктов утилизации отработанных гальванических растворов никелирования»
5. **Волкова Нина Николаевна** «Кинетические закономерности уменьшения массы и рост удельной поверхности активированного угля при его окислении в потоке воздуха»
6. **Гордон Диляра Ахметовна** «Особенности радикальной полимеризации ацетиленовых мономеров»
7. **Дубовицкий Владимир Абрамович** «Вычисление состава продуктов детонации и оптимизация динамических характеристик смесевых взрывчатых веществ»
8. **Калинин Александр Петрович** «Методика восстановления межатомного и межмолекулярного потенциала взаимодействия из данных по упругому рассеянию в широком диапазоне расстояний сближения»
9. **Калинин Александр Петрович** «Установка для выращивания кристаллов со строго заданными оптическими свойствами»
10. **Карелин Александр Иосафович** «Метастабильные кристаллические фазы $\text{H}_5\text{O}_2+\text{ClO}_4^-$ и $\text{D}_5\text{O}_2+\text{ClO}_4^-$: стабилизация изотопами водорода»
11. **Ковалева Диана Сергеевна** «Изучение фотокаталитической активности модифицированных полититанатов калия на примере фотодеградации метиленового синего»
12. **Колесникова Юлия Юрьевна** «Изменение характеристик фильтрационного горения углерода при добавлении CO_2 в состав окислителя»
13. **Ли Виталий Моисеевич** «Протон-управляемый перенос энергии в стирилхинолин-мероцианиновой диаде SQ_3MC »
14. **Максимова Ольга Геннадьевна** «3D моделирование инициирования детонации в смеси синтез-газ - воздух ударной волной, прошедшей через перфорированную перегородку»
15. **Мартьянов Тимофей Петрович** «Фотохимическое поведение бис(18-краун-6)азобензола и его супрамолекулярных комплексов с диаммонийными соединениями»
16. **Никольский Сергей Николаевич** «ЭПР-спектроскопия ионных пар 3,6-дигидротрет.бутилортосемихинона»
17. **Масягутова Гульшат Авхадиевна** «Хемилюминесценция при твердофазном взаимодействии сульфатов церия(III, IV) с дифторидом ксенона»
18. **Масягутова Гульшат Авхадиевна** «Исследование хемилюминесценции в растворе производных 1,2,4-триазола»
19. **Машковцев Рудольф Иванович** «Ge E'_1 центр в альфа-кварце: ^{73}Ge , ^{17}O , ^{29}Si СТВ и *ab initio* расчеты»
20. **Медведев Сергей Павлович** «Параметры газа за отраженной ударной волной при использовании ударной трубы для измерения низкотемпературных задержек самовоспламенения смесей водорода и синтез-газа с воздухом»
21. **Михайлов Александр Валерьевич** «Лазерное инициирование КЭМ гетерогенной структуры: физические гипотезы о развитии процесса и сквозная физико-математическая модель»
22. **Михалкин Виктор Николаевич** «Пределы режимов взрывного превращения в смесях синтез-газа и углеводородов с воздухом»
23. **Николаева Валентина Викторовна** «Радиолиз кумаринсодержащих экстрактов лекарственных растений»
24. **Озеров Георгий Константинович** «Реакция околопороговой ассоциативной ионизации $\text{N}(^2\text{D}) + \text{O}(^3\text{P}) \longrightarrow \text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{e}^-$ »
25. **Пичугина Екатерина Сергеевна** «Геометрическая фаза Берри в спин-зависимых процессах»

26. **Покоев Александр Владимирович** «Влияние добавок никеля на параметры магнитоэластического эффекта в медно-бериллиевых сплавах, состаренных в постоянном магнитном поле»
27. **Поташова Наталья Игоревна** «Фотохимические свойства стирилхинолин-нафтольной диады S3N»
28. **Пятаков Николай Федорович** «Синтез, свойства и закономерности горения простых эфиров диметилонитрамина»
29. **Сафаров Фарит Эрикович** «Хемилюминесценция при распаде эндопероксида 1,4-диметилнафталина в присутствии бета-дикетонатных комплексов Nd(III), Yb(III) и Eu(III)»
30. **Сергеев Олег Вячеславович** «Молекулярно-динамическое моделирование распространения фронта горения в ТЭНе»
31. **Султанбаев Михаил Валерьевич** «Теоретическое и экспериментальное спектрально-люминесцентное исследование водных растворов и кристаллического состояния 5 фторурацила»
32. **Султанбаев Михаил Валерьевич** «Сверхбыстрые излучательные $S_2 \rightarrow S_0$ переходы урацилов в растворах»
33. **Суханов Андрей Анатольевич** «Исследование методом ЭПР цинкпорфиринового триммера»
34. **Сухов Алексей Валентинович** «Эффект проскока пламени по газообразным продуктам при воспламенении вспененного полиуретанового эластомера»
35. **Тереза Анатолий Михайлович** «Воспламенение пропана в ударных волнах»
36. **Тереза Анатолий Михайлович** «Процессы, механизмы и кинетические модели образования частиц сажи при пиролизе и окислении различных смесей этилена и ацетилен в ударных волнах»
37. **Тихонов Геннадий Викторович** «Люминесценция Dy^{3+} в урансодержащих неорганических жидкостях»
38. **Цветков Максим Вадимович** «Каталитическая термпереработка биомассы в режиме фильтрационного горения»
39. **Новосадов Борис Константинович** «К теории оптического возбуждения молекул фемтосекундным лазерным импульсом»
40. **Костров Андрей Николаевич** «Первичные процессы фоторазделения зарядов в ФС1 мутантных штаммов *Synechocystis* sp PCC 6803»
41. **Спицына Наталья Германовна** «Сравнительное исследование фотовольтаических свойств композиционных материалов полимер/фуллерен-фталоцианин»
42. **Бочаров Константин Викторович** «Влияние областей когерентного рассеяния на микроволновую фотопроводимость поликристаллических $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ »
43. **Бочаров Константин Викторович** «Влияние соотношения индия и галлия на микроволновую фотопроводимость и катодолюминесценцию $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ »
44. **Голубков Максим Геннадиевич** «Возмущение ридберговских состояний атома полем нейтральной частицы»
45. **Голубков Геннадий Валентинович** «Тушение ридберговских состояний в медленных столкновениях с нейтральными атомами и молекулами среды»
46. **Морозов Вадим Андреевич** «Математическое моделирование тушения двухполосной флуоресценции»
47. **Титова Татьяна Юрьевна** «Применение квантово-химического подхода к исследованию устойчивых геометрических структур молекулы лаурдана»
48. **Матвеев Алексей Анатольевич** «"Взрывающиеся" полимеры и их роль в иницировании смесевых составов при ударе»
49. **Барановский Николай Викторович** «Математическое и физическое моделирование процессов зажигания лесных горючих материалов сфокусированным солнечным излучением»

50. Шлотгауэр Анна Артуровна «Исследование особенностей радикальных процессов с участием ацетиленовых производных природного алкалоида лаппаконитина»

Вечерняя сессия

16.00 Закрытие Конференции

30 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

Выходной

1 ОКТЯБРЯ, ВТОРНИК

Отъезд участников

ЛЕКЦИИ

Нано-машины: что это такое и как их делать

Аветисов В.А.

ИХФ РАН, Москва

Живая природа дает нам множество впечатляющих примеров тонкой организации макро- и супрамолекулярных структур, способных осуществлять точные операции с объектами атомного масштаба. Благодаря своей уникальной функциональности, биомолекулярные структуры часто называют «молекулярными машинами» или «наномашинами», подчеркивая тем самым, с одной стороны, малый размер этих «машин», а с другой стороны, высокую для молекулярных структур точность выполнения операций на атомном уровне. Конструирование наномашин вызывает очень большой интерес, в частности, в связи с перспективами создания "алгоритмической химии". Однако вопрос о том, могут ли структуры, образующиеся в статистически контролируемых условиях, обладать свойствами молекулярной машины, остается открытым. В лекции будет рассказано об одном классе таких структур - о "фрактальных" полимерных глобулах.

Что такое машина вообще и нано-машина, в частности? С физической точки зрения, машина - это устройство, преобразующее, например, внешнюю тепловую энергию в механическое движение. В макро-машине, носитель тепловой энергии и механическая часть реализуются физически разными системами. Однако в объектах наноразмерного масштаба нельзя отделить "термодинамику" от "механики". Тут правильнее говорить о быстрых и медленных степенях свободы. Поэтому нано-машину можно определить как нано-структуру, преобразующую энергию, локализованную на большом числе быстрых степеней свободы, в квазимеханическое движение вдоль медленной степени свободы [1].

Такое определение оказывается конструктивным. Оно позволяет отделить молекулярные структуры, которые являются молекулярными машинами, от структур, которые таковыми не являются. В лекции будет рассказано о том, как это делается, какими физическими особенностями обладают нано-машины, и как можно создавать такие структуры, используя, например, синтетические полимеры [2].

1. Togashi Yu, Mikhailov A.S. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **104**, 8697 (2007).
2. Avetisov V. A., Ivanov V. A., Meshkov D. A., Nechaev S. K. 2013: arXiv:1303.3898.

Парциальное окисление легких алканов как основа нового поколения газохимических процессов

Арутюнов В.С.
ИХФ РАН, Москва

Постепенное истощение крупных месторождений природного газа и неизбежный переход к более широкому использованию малоресурсных и нетрадиционных источников газообразных углеводородов требует создания нового поколения газохимических процессов, более гибких и малотоннажных, пригодных для эффективного использования новых ресурсов.

Основой ряда таких процессов может стать парциальное окисление легких алканов, позволяющее создавать более простые и энергоэффективные технологии, базирующиеся на экзотермических разветленно-цепных реакциях окисления углеводородов. Изучение таких процессов всегда было одним из фундаментальных направлений исследований в ИХФ РАН. В настоящее время, в связи с растущим значением природного газа для мировой экономики и быстрым формированием промышленной газохимии, сложились благоприятные условия для материализации научных разработок в данной области.

В сообщении будет рассказано о новых технологиях, создаваемых в настоящее время на основе фундаментальных исследований парциального окисления метана и его более тяжелых гомологов, их перспективах и потенциальных областях применения.

Ультрапористые наноструктурные керамики. Новые методы получения

*Ассовский И.Г.¹, Берлин А.А.¹, Горенберг А.Я.¹, Кузнецов Г.П.¹,
Колесников-Свинарев В.И.¹ Агабеков В.Е.², Рогачев А.В.³, Гайшун В.Е.³,
Косенок Я.А.³, Коваленко Д.Л.³, Капшай М.Н.³*

1. ИХФ РАН, г. Москва,
2. Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск,
3. Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, г. Гомель.

Рассматриваются перспективные технологии получения наноструктурных ультрапористых керамических материалов (аэрогелей и ксерогелей). Такие материалы, сочетающие малую плотность (плотность аэрогелей приближается к плотности газов) с достаточной прочностью и высокой удельной поверхностью, востребованы для многих приложений. Определенное внимание уделяется взаимосвязи морфологии и состава получаемых материалов с условиями их синтеза.

Аэрогели образуют класс самых легких твердых материалов, с высокоразвитой удельной поверхностью, что определяет перспективность их применения в нанотехнологиях, для космической техники, а также для производства суперконденсаторов. Демонстрируется возможность высокотемпературного газофазного синтеза аэрогелей при горении алюминия [1], цинка и др. металлов в различных газовых средах (воздух, оксиды углерода, кислородсодержащие смеси и др.). Так получаемые аэрогели оксида цинка состоят из агрегатов, напоминающих дендримерные сферические наноструктуры, в которых сочетаются несколько разных структурных элементов. Наличие многообразия форм связано с разнообразием условий кристаллизации, характерным для технологического горения.

Ксерогели отличаются от аэрогелей меньшей пористостью, повышенной плотностью и, соответственно, повышенной прочностью, что обуславливает их применение в качестве легких конструкционных материалов. Демонстрируются новые способы получения ксерогелей: низкотемпературные (золь-гель технологии) и высокотемпературные (спеканием аэрогелей). Модифицированный золь-гель метод получения ксерогелей диоксида кремния позволяет получать прочные высокопористые материалы и оптимизировать затраты на их производство. Структура ксерогелей диоксида кремния состоит из глобул SiO_2 с размерами 20-60 нм, соединенных между собой, и содержит микро-, мезо- и макропоры, что позволяет при необходимости вводить в состав ксерогелей различные легирующие элементы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 12-03-90033 Бел_а) в рамках Международного конкурса российско-белорусских проектов.

1. I.G. Assovskiy, "Nano-particles in aluminum combustion", Proc. of 29th Int. Pyrotech. Seminar, Westminster, Colorado, IPS, 2002, pp. 219-226.

Химическая физика молекулярных логических вентиляей

Будыка М.Ф.

ИПХФ РАН, Черногловка

Уменьшение размера полупроводниковых наноустройств возможно лишь до определенного предела, а далее требует перехода на молекулярный уровень обработки информации. Для этого необходимо разработать разнообразные молекулярные устройства, выполняющие функции проводников сигнала, переключателей, диодов, элементов памяти, и другие компоненты, в том числе молекулярные логические вентиляей (МЛВ, molecular logic gates). В докладе будут рассмотрены принципы дизайна МЛВ, физические и химические процессы, лежащие в основе их функционирования.

Для использования в качестве МЛВ химическое соединение должно удовлетворять ряду требований: иметь несколько (минимум 2) стабильных состояния; эти состояния должны обладать разными свойствами: оптическими (поглощение, люминесценция, оптическая активность), электрохимическими, магнитными и т.д.; наконец, в результате некоторого внешнего воздействия должен быть возможен обратимый переход из одного состояния в другое. Внешнее воздействие выполняет роль входного сигнала, а изменение некоторого свойства - роль выходного сигнала МЛВ.

Общий принцип дизайна МЛВ, способного обрабатывать два входных сигнала, состоит в том, что (супер)молекула должна содержать два рецептора, которые воспринимают входные сигналы, и хромофор или флуорофор – при считывании выходного сигнала по оптической плотности или флуоресценции. Для создания цепей, в которых выходной сигнал одного МЛВ направляется на вход другого МЛВ, необходимо обеспечить гомогенность (однородность) входных и выходных сигналов. Это достигается в фотонных МЛВ, в которых по действием света инициируются реакции фотоизомеризации, фотоциклизации или раскрытия цикла. Эти реакции часто сопровождаются процессами переноса энергии, электрона или протона в возбужденном состоянии, приводящими к тушению или возникновению люминесценции. Диапазон времен процессов поглощения света и протекания фотоиндуцированных превращений (фемто-наносекунды) обеспечивает быстрое действие, а обратимость фотохимических реакций - цикличность работы фотонных МЛВ.

МЛВ обладают уникальным свойством совмещаемости и перенастраиваемости, которое принципиально недостижимо в используемых в настоящее время полупроводниковых элементах: при считывании выходного сигнала на разных длинах волн можно производить разные логические операции с помощью одной и той же молекулярной системы. Благодаря этому, одна молекула способна осуществлять элементарные арифметические действия: бинарное суммирование и бинарное вычитание.

Поляризованная флуоресценция в флуорофорах, возбуждаемая фемтосекундными лазерными импульсами

*Васютинский О.С.¹, Смолин А.Г.¹, Штернин П.С.¹, Herbrich S.²,
Gericke K.-H.²*

1. ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт Петербург

2. TU Braunschweig, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,
Braunschweig, Germany

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований динамики поляризованной флуоресценции в молекулах индола и 2-метил-5-т-бутил-п-квотерфенил (DMQ), возбуждаемой в

результате двухцветных двухфотонных переходов под действием лазерных импульсов фемтосекундной длительности.

Представлены результаты неэмпирических расчетов для всех стабильных вращательных конформеров DMQ и для индола, как для случая изолированных молекул, так и для случая молекул в растворителях (смеси циклогексан/парафин и метанол). Для всех рассмотренных случаев были вычислены значения энергий возбуждения электронных состояний молекул и матричные элементы дипольных моментов перехода.

Экспериментально исследовалась временная зависимость поляризация флуоресценции флуорофоров, как функция поляризации каждого из двух возбуждающих фотонов, а также как функция полной энергии двухфотонного возбуждения. Эксперименты проводились в рамках теории и по методике, развитых ранее авторами [1]. В результате экспериментов были определены значения всех молекулярных параметров $M_K(R, R', t)$, которые несут информацию как о динамике двухфотонных переходов в флуорофорах, так и о временах корреляции, описывающих взаимодействие с растворителем.

Анализ полученных экспериментальных данных был проведен с использованием результатов неэмпирических расчетов и квантово-механических моделей. В частности, для обеих исследованных молекул были определены все компоненты тензора двухфотонного возбуждения S_{ij} , время жизни первого возбужденного состояния и времена корреляции, обусловленные вращательной диффузией. Кроме того, для молекулы индола детально исследовано влияние первых двух возбужденных состояний L_a и L_b , как на процесс двухфотонного поглощения, так и на динамику последующей флуоресценции.

1. S. Denicke, K.-H. Gericke, A. G. Smolin, P. S. Shternin, O. S. Vasyutinskii, *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 9681.
2. P. S. Shternin, A. G. Smolin, O. S. Vasyutinskii, S. Denicke, S. Herbrich, K.-H. Gericke, *Proc. of SPIE* Vol. 8553, 85531A · © 2012 SPIE, doi: 10.1117/12.999932.

Влияние сверхтекучести на процессы переноса в жидком гелии

Гордон Е.Б.

ИПХФ РАН, Черноголовка

Сверхтекучесть HeII является одним из самых красивых квантовых эффектов в физике низких температур. В то же время наиболее яркие ее проявления - отсутствие вязкости и аномально высокая теплопроводность - представляют собой процессы переноса, являющиеся предметом химической физики. Важно, что и другие процессы переноса, такие как диффузия, броуновское движение и электропроводность, в HeII столь же необычны, как и первые два. Как и в любой жидкости, именно процессы

переноса определяют кинетику химико-физических процессов и поэтому они играют первостепенную роль в химической физике низких температур.

Анализ этих процессов, проведенный в настоящем докладе, показывает, насколько они отличаются от процессов переноса в обычных жидкостях и газах и насколько специфично их влияние на кинетику низкотемпературных химических процессов. Действительно, внутреннее трение (вязкость) отсутствует, но лишь для движения с малыми, меньшими 40 м/с, скоростями. Высокая, лучшая чем у меди, теплопроводность имеет место, но лишь при низких, меньших 3 Вт/см^2 , тепловых потоках; при типичных для химических реакций тепловыделениях, HeII становится, наоборот, хорошим теплоизоляционным материалом. Броуновское движение (большие частицы) из стохастического превращается в регулярное, а обычная диффузия реально имеет место только для атомов и малых молекул и при $T \approx T_\lambda$. Электрические заряды в жидком гелии имеют вид либо пузырей, либо снежков, в зависимости от того, притягиваются или отталкиваются атомы гелия от иона. Подвижность их в жидком гелии в значительной мере зависит от этого обстоятельства, но в HeII дополнительно меняется степень стохастичности самого движения, которое перестает быть дрейфовым. Существование т.н. «экзотических» ионов, по-видимому, является следствием этого обстоятельства.

Проведенный анализ показал, что специфичность процессов переноса в сверхтекучем гелии в основном обязана присутствию в нем квантованных вихрей, которые стремятся захватить любые взвешенные в HeII примесные атомы, молекулы и более крупные частицы.

Благодаря отмеченной специфике химико-физические процессы в сверхтекучем гелии приводят к образованию уникальных по своей структуре, форме и морфологии продуктов.

Зарядовое состояние плотных наноструктур аморфных металлов и их каталитическая активность

Кожевин В.М., Гуревич С.А.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт - Петербург

Привлекательность исследования свойств плотных металлических наноструктур обусловлена, прежде всего, появлением коллективных эффектов взаимодействия наночастиц, возникающих при их сближении. При этом важно, чтобы средний размер наночастиц не превышал нескольких нанометров, поскольку именно размерные эффекты определяют необычные свойства наноструктурированных материалов. Однако формирование плотных структур из кристаллических наночастиц металлов в существенной степени ограничивается эффектом коагуляции наночастиц при их сближении. Вследствие этого эффекта увеличение

плотности наночастиц сопровождается увеличением среднего размера частиц.

В то же время в экспериментах по формированию и исследованию свойств наноструктур аморфных металлов, проводимых в ФТИ им. А.Ф. Иоффе было обнаружено, что аморфные наночастицы не коагулируют при соприкосновении. Это позволило создавать структуры произвольной плотности без изменения характерного размера наночастиц.

Исследования получаемых наноструктур показали, что они обладают необычными физическими свойствами. В экспериментах, проводимых на химическом факультете МГУ им М.В. Ломоносова, было также обнаружено, что каталитическая активность этих структур чувствительна к их плотности и на порядки превышает активность традиционных катализаторов.

Было также обнаружено наличие устойчивой корреляции электрических и каталитических свойств получаемых структур, что позволило связать увеличение каталитической активности структур с изменением их зарядового состояния.

Экспериментальные измерения зарядового состояния наноструктур, а также аналитическое и численное моделирование туннельного транспорта электронов в этих структурах показало, что одной из наиболее вероятных гипотез усиления каталитической активности является генерация сильных электрических полей в зазорах между частицами.

Достижения и проблемы компьютерного моделирования свойств макромолекул

Немухин А.В.^{1,2}

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2. ИБХФ РАН имени Н.М. Эмануэля, Москва

Компьютерные расчеты, с помощью которых авторы характеризуют свойства молекулярных моделей, имитирующих фрагменты веществ из живых систем, становятся все более распространенными. Спектр задач в подобных исследованиях достаточно широкий – от описания конформационных состояний макромолекул методами классической молекулярной динамики до применения комбинированных методов квантовой механики-молекулярной механики (молекулярной динамики) для моделирования реакций ферментативного катализа или превращений в фоторецепторных белках. Постановка таких работ в большой степени стимулируется прогрессом компьютерных технологий.

В сообщении предполагается обсудить современные достижения и проблемы компьютерного моделирования макромолекул, проводимого, прежде всего, с целью объяснить свойства веществ из живых систем.

Основные иллюстрации будут относиться к химическим и фотохимическим реакциям в белковых комплексах. Данные работы поддержаны РФФИ (проект 12-03-91158-ГФЕН) и программой №24 президиума РАН.

Наночастицы в полимерной матрице. Идеальные схемы и реальная действительность.

Озерин А.Н.
ИСПИМ РАН, Москва

Полимерные композиционные системы, наполненные частицами различной природы, широко используются в современных производствах и технологиях, включая нанотехнологии. При этом новые типы наполнителей нанометрового диапазона размеров (нанонаполнители) в ряде случаев дают существенное улучшение характеристик композиционных материалов, недостижимое традиционными методами.

На сегодняшний момент сформулированы ряд требований, которым должны отвечать "эффективные" полимерные наноконпозиционные материалы: сами частицы должны иметь узкое распределение по размерам и не агрегировать вплоть до высоких степеней наполнения полимерной матрицы, характерные размеры частиц и структурных элементов полимерной матрицы должны быть близки по величине, взаимодействие между частицами и матрицей должно быть "оптимальным".

Последнее обстоятельство является наиболее трудным для практической реализации.

Целью данного исследования являлось сравнительное изучение реальной возможности управления морфологией, структурой и свойствами наполненных полимерных композитов при контролируемом введении наночастиц различного строения в структуру композита.

В качестве наполнителей-модификаторов использовали наноалмазы детонационного синтеза, графен, модифицированный нанокремнезем. Матрицами служили полиолефины: полистирол, полипропилен, полиэтилен. Структуру материалов характеризовали методами МУРР, ШУРР, ДСК, СЭМ, ПЭМ, ДСР, методами механических испытаний.

Показано, что наряду с общими проблемами (диспергирование и агрегация наночастиц), которые необходимо решать для всех полимерных композиционных систем, каждая из них характеризуется своей спецификой, связанной с межфазным взаимодействием на границе частица-полимер, индивидуальным для каждой системы. Последнее обстоятельство, в значительной степени, объясняет существенные различия между ожидаемой структурой наноконпозитивов, которую предсказывают различные теоретические подходы, и реальной структурой.

Таким образом, наполненный полимерный композит, в котором действительно реализуется модифицирующее действие наночастиц, является, по сути, "штучным товаром".

Работа выполнена при поддержке Программы П-24 Президиума РАН.

Каноническая форма молекулярных орбиталей в системах с открытыми электронными оболочками

Плахутин Б.Н.

ИК СО РАН, Новосибирск

В работе анализируются два новых подхода к определению хартри-фоксовских орбиталей в системах с открытыми оболочками. Первый из них разработан в [1] и назван *constrained* UHF (CUNF) method, второй - специальная (каноническая) форма метода ROHF, разработанная в [2-4]. В обоих подходах устранены важнейшие недостатки исходных методов UHF и ROHF - волновая функция основного состояния в обоих подходах является собственной для оператора \hat{S}^2 и орбитальные энергии ε_i^σ ($\sigma = \alpha$ или β , $\varepsilon_i^\alpha \neq \varepsilon_i^\beta$) имеют ясный физический смысл - удовлетворяют теореме Купманса.

Проведенный нами анализ [5] показал, что в методе CUNF сохраняется ряд недостатков метода UHF. Волновые функции ионизированных и возбужденных состояний, определенные в приближении "замороженных" орбиталей, не являются собственными для \hat{S}^2 . Это приводит к нарушению теоремы Купманса и к появлению спиновых загрязнений в корреляционных волновых функциях, рассчитанных с использованием CUNF орбиталей.

В качестве альтернативы методу CUNF нами предложена [5] новая формулировка канонического метода ROHF [2-4], основанная на использовании *различных* орбиталей для различных спинов (как в методе UHF). Основным результатом состоит в том, орбитали и орбитальные энергии, полученные в рамках нового метода, являются идентичными тем, что получены в рамках метода [2-4], основанного на использовании *одних и тех же* орбиталей для разных спинов.

В докладе обсуждается физический смысл канонических молекулярных орбиталей и орбитальных энергий, а также принципиальное преимущество этих характеристик перед не-каноническими при использовании их в качестве исходных данных в корреляционных расчетах.

- [1] T. Tsuchimochi and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **133**, 141102 (2010); *ibid*, **134**, 064101 (2011).
- [2] B.N. Plakhutin, E.V. Gorelik, and N.N. Breslavskaya, *J. Chem. Phys.* **125**, 204110 (2006).

- [3] B.N. Plakhutin and E.R. Davidson, *J. Phys. Chem. A.* **113**, 12386 (2009).
[4] E.R. Davidson and B.N. Plakhutin, *J. Chem. Phys.* **132**, 184110 (2010).
[5] B.N. Plakhutin and E.R. Davidson, to be submitted.

**Эффект ультранизких концентраций и электромагнитных полей:
новые факты и гипотезы**

Рыжкина И.С., Коновалов А.И.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань

В работах [1-5] впервые показано, что в высокоразбавленных (10^{-20} – 10^{-6} М) водных растворах, приготовленных методом последовательных серийных разбавлений, формируются наноассоциаты. Параметры наноассоциатов (эффективный гидродинамический диаметр и отрицательный ζ -потенциал) нелинейно изменяются в зависимости от концентрации растворов. Обязательным условием образования наноассоциатов является присутствие внешних электромагнитных полей (эффект ультранизких концентраций и электромагнитных полей) [5]. Установлена взаимосвязь между параметрами наноассоциатов, физико-химическими свойствами и биоэффектами растворов низких концентраций, что дает возможность прогнозировать возникновение биоэффекта в области низких концентраций биологически активных веществ (БАВ). Изучение водных растворов ряда БАВ (антиоксиданты, регуляторы роста растений, транквилизаторы, гормоны, противовоспалительные средства, антибиотики) по разработанной методике [1-5] позволяет по-новому осмыслить некоторые необъясненные вопросы механизма действия сверхмалых доз - возникновение «зоны молчания», горметического отклика биосистем, появление синергетических эффектов в многокомпонентных системах, которые будут обсуждаться в докладе. Впервые будут приведены результаты исследования возможности образования наноассоциатов в солевых растворах БАВ, моделирующих межклеточную жидкость, в смешанных водно-органических растворителях, а также факты, свидетельствующие о влиянии пространственного строения молекул биологически активных веществ (энантимеры, конформационные изомеры) на образование наноассоциатов и биоэффекты растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00002) и Программы № 28 Президиума РАН.

Литература

1. Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., Киселева Ю.В., Коновалов А.И.//ДАН, 2009, Т. 428, № 4, С.487.
2. Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., et al. // Chemical Physics Letters, 2011, 511, P. 247.

3. Рыжкина И.С., Киселева Ю.В., Муртазина Л.И., Пальмина Н.П и др.//ДАН, 2011, Т.438, № 5, С.635.
4. Коновалов А.И., Рыжкина И.С., Муртазина Л.И. Заявка на патент РФ № 2009106496, приоритет от 24.02.09//БИ. 2010.№24.
5. Рыжкина И.С., Киселева Ю. В., Муртазина Л.И., Коновалов А.И.//ДАН, 2012, Т. 446, № 3, С.303.

Молекулярно - кинетическая теория процессов переноса в разных фазах при нарушении условия локального равновесия

Товбин Ю.К.

ФГУП НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

Существующие теоретические подходы к кинетике физико-химических процессов в различных фазах основаны на методах химической кинетики, неравновесной термодинамики и кинетической теории. Во всех перечисленных подходах в качестве основного положения принимается условия локального равновесия и малости отклонений от него при переходе к описанию процессов на макроскопическом уровне.

Химические реакции и диффузия частиц протекают во всех агрегатных состояниях систем. Их реализация влияет на процессы внутренних перестроек, фазовых переходов, пространственную организацию потоков и механическую стабильность материалов. Классическими примерами недостаточности использования только локальных средних скоростей переноса являются процессы формирования новой фазы, которые обычно протекают в сильнонеравновесных условиях в разных агрегатных состояниях (паре, жидкости или твердых телах), высокоэнергетические химические реакции, процессы горения и взрыва, химические реакции в турбулентных потоках, процессы в твердых телах (механохимии и деструкции), коррозионные процессы в деформированных материалах, и т.д..

Рассмотрена структура уравнений переноса массы, импульса и энергии в сильно-неравновесных условиях, когда нарушается традиционное допущение неравновесной термодинамики – условие локального равновесия. Построенные уравнения переноса, основанные на законе сохранения массы, импульса и энергии частиц, относятся к неоднородным системам с произвольной плотностью, т.е. для трех агрегатных состояний и границам раздела их фаз.

Потоки указанных свойств описываются на атомно-молекулярном уровне с помощью неравновесных дискретных унарных и бинарных функций распределений (в модели решеточного газа) с учетом межчастичных потенциальных взаимодействий компонентов системы. Получено, что полная система локальных уравнений переноса состоит из 5 модифицированных уравнений переноса массы, импульса и энергии для

каждого из узлов системы и из 15 новых уравнений, описывающих коррелированные характеристики плотности, скорости и температуры в узлах рассматриваемой пары.

Обсуждается связь построенных уравнений с предшествующими работами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 12-03-00028а).

Химические сенсоры на основе поликристаллических пленок смешанных наноструктурированных металлоксидов

*Бельшева Т.В., Боднева В.Л., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф.,
Кожушнер М.А., Трахтенберг Л.И.
ИХФ РАН, Москва*

Изучен сенсорный отклик на газы-восстановители в смешанных наноструктурированных полупроводниковых оксидах. Исследовались поликристаллические пленки $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$ и $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$ различного состава (содержание In_2O_3 в чувствительном слое от 0 до 100 весовых процентов) при детектировании 2% водорода и 0.46% CO в воздухе в интервале температур от 330 до 530 °С.

Установлено, что максимальную чувствительность к водороду пленки $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ имеют при содержании 20% In_2O_3 . Температурная зависимость чувствительности сенсора проходит через максимум, положение которого зависит от состава пленки. С увеличением содержания оксида индия температура, при которой наблюдается максимальная эффективность сенсора, уменьшается. Времена отклика и релаксации сенсоров также уменьшаются. Обсуждаются возможные механизмы сенсорной чувствительности.

Для композитных пленок $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$, содержащих 15 и 80 вес.% In_2O_3 максимальная чувствительность при детектировании водорода и CO, значительно превышает чувствительность индивидуальных оксидов. Основными факторами, определяющими проводимость и сенсорную чувствительность композита, являются модификация электронной структуры кристаллов при образовании композита, перенос электронов от In_2O_3 к ZnO и каталитическая активность ZnO .

Развита теория сенсорного отклика при определении концентраций газов-восстановителей в наноструктурированных полупроводниковых оксидах (на примере SnO_2).

Построена кинетическая схема и решены соответствующие уравнения. В результате найдена зависимость чувствительности сенсора от температуры, давления водорода и среднего размера наночастиц оксида, которая неплохо описывает эксперимент.

Инициирование и подавление взрывных процессов в смесях водорода с воздухом посредством проницаемых преград

*Хомик С.В.¹, Медведев С.П.¹, Сильников М.В.^{1,2}, Вейссьер Б.³
Оливье Г.⁴*

1. ИХФ РАН, Москва
2. НПО Специальных материалов, Санкт-Петербург
3. ISAE - ENSMA, Futuroscope, Chasseneuil, Франция
4. RWTH, Aachen, Германия

Проведены обобщение и анализ полученных авторами результатов исследования взрывных процессов в смесях водород-воздух различного состава в детонационных трубах диаметром 54 мм, 106 мм и 141 мм, оборудованных проницаемыми преградами. В качестве преград использовались перфорированные перегородки различной проницаемости и пористые массивы из металловаты, металлорезины и набора металлических сеток.

В ходе экспериментов регистрировались профили давления на различных расстояниях от преград по течению и против него. В некоторых сериях экспериментов дополнительно фиксировались следовые отпечатки на полуцилиндрических вставках длиной около 10 диаметров трубы или проводилась регистрация положения фронта пламени ионизационными датчиками. Экспериментальные установки позволяли использовать вверх и вниз по течению от преград различные газовые смеси, как реакционноспособные, так и инертные. Течение до преграды представляло собой ударную или детонационную волну или же квазистационарный комплекс (КСК), состоящий из ударной волны и следующего за ней фронта пламени.

При взаимодействии ударных или детонационных волн с проницаемыми преградами возможен широкий спектр взрывных процессов в потоке за ними. В зависимости от свойств смеси и параметров преграды возможно как инициирование детонации в потоке за ней, так и получение затухающей ударной волны сопровождаемой фронтом пламени.

Определена зависимость критических условий инициирование детонации и перехода горения в детонацию от состава смеси и свойств преграды, в частности её проницаемости и размера отверстий. Для перфорированных преград показано наличие двух механизмов инициирование детонации: за счет столкновения сферических ударных волн от соседних отверстий в ближней зоне, и перехода горения в детонацию при распространении КСК. Показано, что концентрационные пределы инициирование детонации за преградой слабо зависят от начального давления, особенно для бедных смесей. После взаимодействия КСК с преградой горение может переходить в детонацию на расстоянии до 10 диаметров трубы. Проведено 3D моделирование инициирование

детонации за счет столкновения ударных волн в ближней зоне и получены результаты хорошо соответствующие эксперименту.

Работа частично поддержана Программой Президиума РАН № 26 «Горение и взрыв».

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Влияние размера частиц платины на её хемосорбционные и каталитические свойства

Абасов С.И., Зарбалиев Р.Р., Искендерова А.А.

Институт Нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева НАН
Азербайджана, г.Баку

С варьированием размера металлических частиц проведены *in situ* исследования хемосорбционных каталитических свойств платинированных силикагелей по отношению кислороду, водороду, поверхностным реакциям (водородно-кислородное и кислородно-водородное титрования поверхности Pt) и превращения $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ смеси на чистых окисленных и покрытых водородом поверхностях платины. Установлено влияние размера частиц и состояния платины на реакциюную способность хемосорбированных реагентов и превращение $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ смеси.

Дополнительными исследованиями ИКС ДО, адсорбированных молекул монооксида углерода, и взаимодействий водорода и метана с алюмоплатиновыми и алюмоплатинорениевыми катализаторами, содержащими частицы платины различных размеров, показано, что под воздействием платины не только снижается температура восстановления нанесённого оксида рения, но также, в зависимости от размера частиц платины, изменяется реакцияная способность кислорода входящего в состав ReO_x .

На основании полученных данных, сделаны предположения о возможности активации затруднённых реакций каталитическими системами, содержащими невосстановленный Pt, $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Вибронная структура полос флуоресценции трехкомпонентных комплексов циклодекстринов

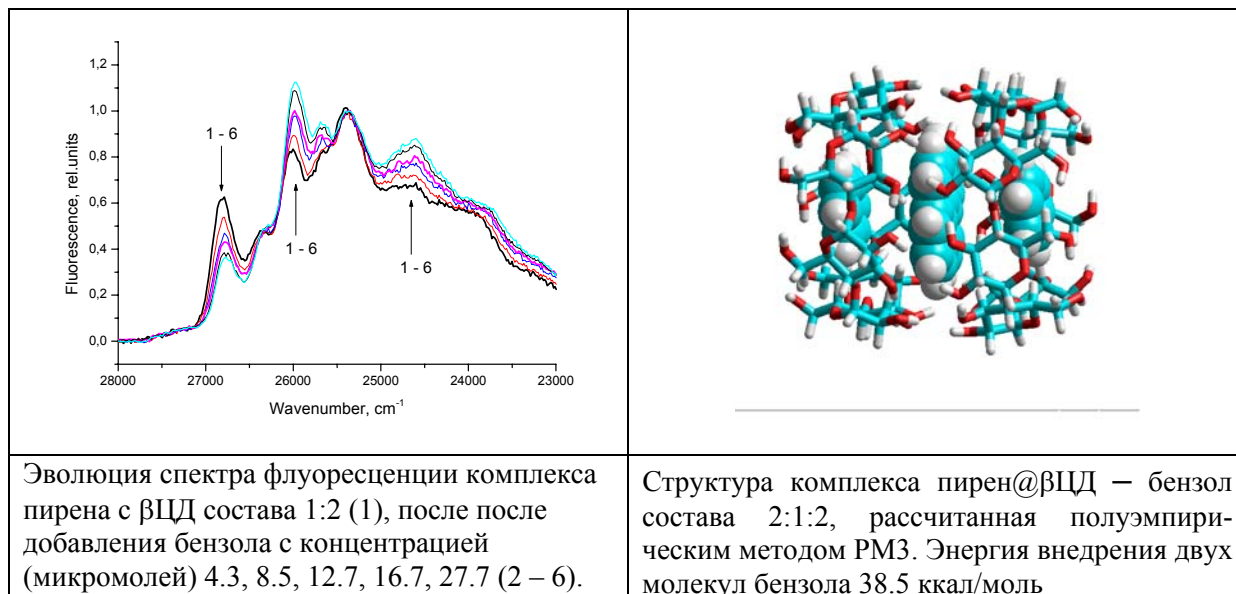
Авакян В.Г.¹, Назаров В.Б.², Алфимов М.В.¹

1. Центр фотохимии РАН, Москва
2. Институт проблем химической физики, Черноголовка

Компоненты вибронной структуры спектра (ВСС) флуоресценции арена, находящегося в тройном супрамолекулярном комплексе арен – бета-циклодекстрин (бЦД) – малая молекула, характеризуется строго индивидуальными амплитудой, шириной и относительной интенсивностью и зависят от структуры добавленной малой молекулы. Наиболее отчетливо это проявлялось в спектре флуоресценции водного раствора комплекса нафталин–бЦД при добавлении бензола или толуола. В первом случае

спектр терял хорошо до этого разрешенную ВСС. Во втором – наблюдалось восстановление ВСС. Еще большую чувствительность к свойствам третьего компонента проявляет ВСС флуоресценции пирена.

В работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование эволюции ВСС флуоресценции аренов (нафталина и пирена), включенных в бЦД, под воздействием добавок бензола (бzl), толуола, циклогексана, ацетона, ацетонитрила (ацн) и др. при комнатной температуре и 77 К. Квантово-химические расчеты структуры, энергетики и спектров комплексов проведены на различных уровнях теории.



Прослеживается изменение отношения интенсивности, n , вибронной полосы $\Delta\nu \sim 800 \text{ см}^{-1}$ к 0-0 ($\sim 26700 \text{ см}^{-1}$) полосе (показаны стрелками на рис. для добавки бzl). В спектре трехкомпонентного комплекса пирен-бЦД-бzl n возросла в ~ 2.3 раза при увеличении кол-ва бzl, тогда как в спектре пирен-бЦД-ацн n увеличилась в ~ 1.2 с добавкой ацн. В то же время, при добавлении толуола рост n составил лишь 0.66. Предположительно, такое поведение объясняется эффективностью образования эксиплексов пирена с добавленным соединением, происходящем в полости бЦД.

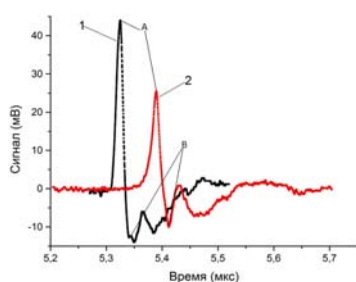
Сравнение физических характеристик металлических пленок на металлических подложках

Алешин Ю.К. ¹, Карабутов А.А.(мл) ¹, Сафонов В.А. ², Чоба М.А. ²

1. Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова,
2. Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

Одним из основных преимуществ аморфных металлических сплавов является их очень высокая коррозионная стойкость [1], которая у некоторых аморфных металлических сплавов на несколько порядков выше, чем у лучших нержавеющих сталей. Например, скорость коррозии

аморфного сплава, в котором содержится железо, хром и никель, в растворе соляной кислоты, практически равна нулю, а скорость коррозии классического коррозионностойкого сплава железа, хрома и никеля, находящегося в поликристаллическом состоянии, в такой же среде составляет более 10 мм/год. Использование соединений, которые содержат ионы Cr(III) – это обусловлено высокой требовательностью экологов. При использовании кислых, концентрированных по Cr(III) растворов на электроде возникают аморфные структуры. Оптико-акустический метод основан на возбуждении ультразвука с помощью импульсного лазерного излучения. По измеренным данным, при учете постоянства толщины пленки, определены времена, за которое сигнал проходит через аморфную и поликристаллическую пленку Cr—С и скорость распространения сигнала.



**Оптико-акустический отклик (1) – от аморфной пленки Cr—С,
(2) – от поликристаллической пленки Cr—
С.**

1 – Аморфная пленка: $t = 15 \text{ нс}$, $V = 4 \cdot 10^3 \text{ м/с}$. 2 – Поликристал. пленка: $t = 10 \text{ нс}$, $V = 6 \cdot 10^3 \text{ м/с}$. Полученные показатели времени отклика и соответственно скорости подтверждают наличие различий физических характеристик в аморфной и поликристаллической структуре вещества.

1. И. В. Золотухин. «Аморфные металлические сплавы.» - 1997.
2. В. Э. Гусев, А. А. Карабутов. «Лазерная оптоакустика» - Москва. Наука, 1991.

Диффузия в квазиодномерных периодических структурах

Антипов А.Е.¹, Зицерман В.Ю.², Махновский Ю.А.³, Алдошин С.М.⁴

¹МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

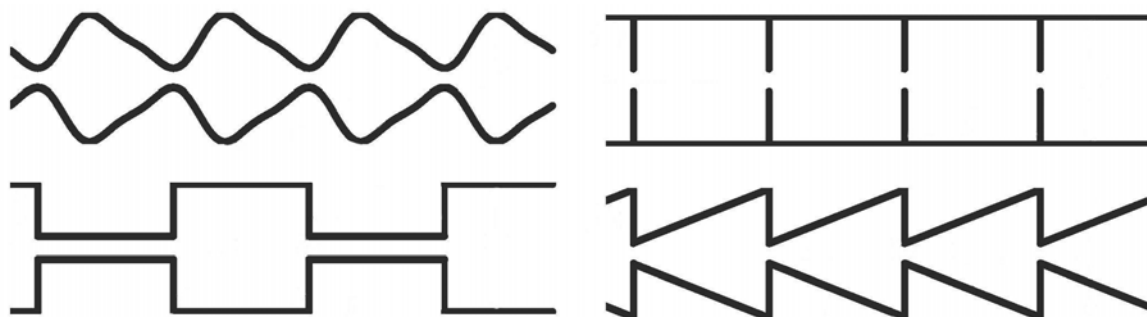
²ОИВТ РАН, Москва

³ИНХС РАН, Москва

⁴ИПХФ РАН, Черноголовка

Задача о диффузии в квазиодномерных структурах (трубках и каналах) переменного сечения возникает при изучении транспорта частиц в цеолитах, почвах и других пористых материалах, мембранных каналах и нанотрубках, а также ряда других физико-химических и биологических процессов. Вариация формы трубки вдоль ее оси влияет на область пространства, доступную для диффузии. Порождаемая таким образом зависимость энтропии частицы от ее положения определяет физику задачи: расширения трубки играют роль *энтропийных ям*, а сужения – *энтропийных барьеров*.

В силу пространственных ограничений, обусловленных неоднородностью сечения трубки, коэффициент диффузии, определяемый через средний квадрат смещения частицы вдоль оси трубки, монотонно спадает со временем. На больших временах, когда смещение частицы значительно превышает период структуры, эта зависимость выходит на плато D_{eff} , т.е. процесс носит характер одномерной диффузии с *эффективным коэффициентом диффузии* D_{eff} .



Предложен аналитический подход к вычислению эффективного коэффициента диффузии, характеризующего стационарный режим транспорта в трубках с периодически меняющимся сечением (см. рис.1). В его основе – сведение задачи к одномерной, использование метода гомогенизации поверхности и условий сшивок в точках, где площадь сечения меняется скачком. Основным результатом подхода является общая формула для D_{eff} . Следующие из этой формулы оценки D_{eff} для структур, представленных на рис. 1, находятся в хорошем согласии с результатами компьютерного моделирования, выполненного методом броуновской динамики.

Капельный метод для определения высокотемпературной кинетики разложения энергоемких жидких композиций

Ассовский И.Г.¹, Кузнецов Г.П.¹, Никитин Е.А.², Колесников-Свинарев В.И.¹

1. ИХФ РАН, г. Москва

2. МГУ имени М.В. Ломоносова

Применение энергоемких материалов (ЭМ) требует знания кинетики их превращения в широком интервале температур [1]. Большой тепловой эффект и высокая скорость превращения ЭМ исключают использование традиционных методов химической кинетики и требуют создания специальных методик [2]. Такие методы, в подавляющем большинстве, тестируют неизотермическое разложение материала находящегося в контакте с металлическим блоком с контролируемой температурой. Наиболее распространенным методом в настоящее время является дериватография. Известно, однако, что определение макрокинетики разложения ЭМ требует от дериватографии «запредельных» возможностей, что приводит к большим расхождениям результатов измерений [3]. Для повышения точности метода стремятся снизить предельную массу испытуемого образца, повысив чувствительность регистрации изменения его веса. Возникающая при высокотемпературном разложении ЭМ реактивная сила существенно искажает данные о скорости газификации. Указанные сложности удастся преодолеть с помощью предлагаемого капельного метода.

Метод заключается в регистрации изменения температуры капли жидкого или пастообразного ЭМ расположенной на спае микротермопары и помещенной в термостат с контролируемой температурой газовой среды. Установленная зависимость скорости нарастания температуры капли от ее текущей температуры позволяет определить константы скорости тепловыделения. Используемые при этом допущения связаны с предполагаемой моделью тепло- и массообмена капли с окружающей газовой средой. Возможности метода демонстрируются на примере теплового взрыва капель пересыщенных водных растворов азида натрия.

Работа продолжает исследования, начатые в [4] и выполнена при поддержке Программы президиума РАН «Горение и взрыв», 2013.

1. Ассовский И.Г. Физика горения и внутренняя баллистика. М.: Наука, 2005, 357 с.

2. Штейнберг А.С. Быстрые реакции в энергоемких системах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006, 208 с.

3. Коптелов А.А. В сб. «Энергетические конденсированные системы» Черноголовка – Дзержинский: ИПХФ РАН, 2012 г., СС. 215 – 218.

4. Assovskii I.G., Kolesnikov-Svinarev V.I., Kuznetsov G.P., Yoo K. Int. Journal of Fluid Mechanics Research (Begell House), 1997, Vol.24, Nos. 1-3, pp. 307-313.

Олигомерные аналоги полимерного нитрида серы $(SN)_x$ – молекулярного металла и сверхпроводника

Багрянская И.Ю.¹, Макаров А.Г.¹, Макаров А.Ю.¹, Алексеев А.В.²,
Гатилов Ю.В.¹, Зибарев А.В.¹

1. НИОХ СО РАН, Новосибирск, Россия

2. ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

Ациклические азахалькогенены, начиная с $R-S-N=S=N-R$, могут рассматриваться как олигомерные аналоги полимерного нитрида серы $(SN)_x$ – молекулярного металла и сверхпроводника. Эти вещества представляют интерес не только для фундаментальной химии, но и для науки о материалах – как возможные компоненты электропроводящих молекулярных материалов. Общая особенность таких соединений – π -избыточность: число π -электронов превышает число атомных центров, что приводит к частичному заполнению антисвязывающих π^* -МО.

Интересная структурная проблема связана с соединениями $Ar-X-N=S=N-X-Ar$ ($X=S, Se$). В газовой фазе (DFT/3LYP/6-311+G*) и растворе (ЯМР F-19 и Se-77) эти соединения существуют в виде смеси Z,Z и E,Z изомеров. Однако в кристаллах для различных углеводородных и фторуглеродных Ar-групп и атомов $X=S, Se$ в 11 случаях обнаружены исключительно Z,Z конфигурации и лишь в 1 – E,Z ($X=Se, Ar=3-ClC_6F_5$). Репрезентативность данных монокристалльного РСА части этих соединений была проверена и подтверждена рентгенофазовым анализом (РФА). Выяснение факторов, определяющих конфигурацию $Ar-X-N=S=N-X-Ar$ ($X=S, Se$) в кристалле, и возможность стабилизации в твёрдом теле E,Z изомеров оказалось нетривиальной научной задачей.

В большинстве случаев кристаллы для РСА медленно выращивались из растворов в органических растворителях. Недавно нами найдено, что в ряде случаев изменение условий кристаллизации из тех же растворителей приводит к получению в твёрдой фазе E,Z изомеров вместо ранее наблюдавшихся Z,Z . Быстрая кристаллизация соединений **1**, **2** ($Ar=4-ClC_6F_5$; $X=S, Se$ соответственно для **1**, **2**) и **3**, **4** ($Ar=C_6F_5$; $X=S, Se$ соответственно для **3**, **4**) из гексана привела к однородным образцам (РФА), экспериментальные порошковые дифрактограммы которых отличались от теоретических дифрактограмм для Z,Z изомеров. В случае соединений **3** и **4** удалось найти подходящие монокристаллы, РСА которых подтвердил E,Z конфигурацию. Таким образом, на данном этапе исследований можно предположить, что E,Z изомеры при быстрой кристаллизации образуют метастабильные кинетические твёрдые фазы, а Z,Z изомеры – термодинамические фазы.

Как спиновые триады могут прояснить вопрос о форме основного уравнения спиновой химии?

Багрянский В.А., Иванишко И.С., Боровков В.И., Молин Ю.Н.
ИХКГ СО РАН, Новосибирск

В основе спиновохимических теорий лежит уравнение, описывающее взаимовлияние эволюции спинового состояния радикальных пар и спин-селективной реакции их рекомбинации. Это уравнение Лиувилля – фон Неймана для спиновой матрицы плотности пар, в которое добавлен феноменологически сконструированный реакционный член. Такое построение допускает неоднозначность записи основного уравнения и порождает вопрос об адекватности эксперименту того или иного его вида.

Проверка применимости того или иного феноменологического подхода в экспериментах с радикальными парами требует измерений изменения во времени когерентностей между состояниями разной мультиплетности. Это непростая экспериментальная задача.

Мы рассмотрели влияние спин-селективной реакции одного из радикалов пары с третьим радикалом на спиновое состояние непрореагировавших пар. Оказалось, что разные подходы к построению основного уравнения спиновой химии предсказывают разный спад заселенности синглетного состояния пар, избежавших реакции, что может служить основой для проверки адекватности этих подходов.

В присутствии нитроксильного радикала, способного спин-селективно присоединять электрон, были измерены кинетики рекомбинационной флуоресценции радикальных пар (катион-радикал тетраметил-парафенилендиамина)/(избыточный электрон) в додекане при комнатной температуре. Из зависимости этих кинетических кривых от концентрации нитроксила была определена константа скорости реакции нитроксила с электроном. В свою очередь, из длинновременного спада магнитного эффекта в рекомбинационной флуоресценции этих же пар в присутствии нитроксилов была измерена скорость потери спиновой корреляции за счет реакции в парах, избежавших реакции.

Скорость реакции нитроксила с электроном и скорость потери спиновой корреляции оказались равны между собой, что предсказывает подход Джонса-Хоре при произвольных значениях вероятности реакции за время контакта. Но это же равенство скоростей предсказывает подход Хаберкорна при близкой к единице вероятности реакции за время контакта, т.е. в условиях диффузионного контроля, который по всем оценкам и реализуется в условиях проведенного эксперимента.

Таким образом, экспериментальная проверка применимости этих двух наиболее часто применяемых подходов к построению основного уравнения спиновой химии не выявила между ними разницы в использованных условиях и поставила вопрос о поиске условий, позволяющих сделать выбор между ними.

Размерные эффекты и кристаллохимические перестройки наноструктурированного люминофора $Y_2O_3:Eu$

*Баковец В.В., Помелова Т.А., Корольков И.В., Антонова О.В., Юшина И.В.,
Кожмяченко С.И., Долговесова И.П.*
ИНХ СО РАН, Новосибирск

Установлено, что эффективность люминесценции нанодисперсного $Y_2O_3:Eu$ (5-11 моль.%) контролируется размерными эффектами. Люминофор получен золь-гель методом из растворов солей Y и Eu с осаждением раствором NaOH. Отжиг продукта выше 700 °C обеспечивает формирование порошков с заданными размерами частиц в интервале 10 – 3500 нм. Характеризация продукта по химическому, фазовому и дисперсному составам проведена методами ААС, РФА, ИК- и КР – спектроскопии, адсорбции азота БЭТ, HRTEM. Эффективность люминесценции оценивали по отношению к интенсивности излучения промышленного люминофора фирмы «Toshiba» на полосе излучения 612 нм с помощью спектрофотометра Cary Eclipse фирмы VARIAN.

Показано, что в области концентраций Eu^{3+} 9-11 моль.% и среднем размере частиц в интервале 200-3500 нм (размер кристаллитов 60-280 нм) интенсивность излучения выше по сравнению с люминофором «Toshiba» дисперсности около 6 мкм при концентрации Eu^{3+} 5 моль.%. Для люминофора подобной дисперсности концентрация тушения люминесценции не превышает 7-8 моль.%. Для анализа установленного размерного эффекта проведены исследования кристалличности сравниваемых продуктов (область когерентного рассеяния, РФА), ближнего порядка структуры в окружении Y^{3+} (КР-спектроскопия, ширина на полувысоте 372 cm^{-1} терма Ag, Y-O), межзонных и внутрizonных излучательных переходов (диффузное отражение), которые не показали значимых отличий, величины E_g не зависят от размерных и концентрационных параметров при отсутствии внутрizonных переходов.

Детальный анализ структуры полос излучения Eu^{3+} на 612 нм (перенос заряда $^5D_0-^7F_2$) и 590 нм (переход $^5D_0-^7F_1$) для сравниваемых люминофоров выявил существенное различие. Показано, что асимметрическое отношение интенсивностей I_{612} / I_{596} увеличивается с увеличением концентрации Eu^{3+} в интервале 9-11 % в интервале размеров частиц 400-3500- нм (ОКР 20 – 180 нм). Установленный эффект связан с увеличением концентрации ионов Eu^{3+} в позиции S_2 структуры ближайшего окружения по отношению к centrosymmetricной позиции S_6 на поверхности частиц по отношению к объему.

Работа поддержана Интеграционным проектом СО РАН № 40.

Характер горения метано-воздушной смеси в присутствии различных добавок

Балаян Г.В., Азатян В.В., Сайкова Г.Р., Пугачев Д.В.
ИСМАН, Черноголовка

Проблема предотвращения взрывов и воспламенения метано-воздушных смесей на сегодняшний день является крайне актуальной в различных областях промышленности. В научных работах, проводящихся в ИСМАН РАН показано, что конкуренция размножения и гибели активных промежуточных частиц определяет основные закономерности горения газов как и при низких давлениях, так и при атмосферном давлении, что является важным в условиях практического применения. Это дает возможность управлять процессом горения с помощью малых химически активных присадок.

В данной работе приведены результаты по ингибированию воспламенения и горения метано-воздушных смесей с помощью экономически выгодных ингибиторов. В качестве ингибиторов использовались комбинированные двухкомпонентные присадки.

Проведение реакции осуществлялось в замкнутом цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали диаметром 12,6 см и высотой 25,2 см. Рабочая смесь составлялась в самом реакторе по парциальным давлениям компонентов. Инициирование горения производилось искрой между электродами, с энергией импульса 1,8 Дж. С момента инициирования горения и до его завершения одновременно производилась регистрация сигналов давления и хемилюминесценции при помощи двухлучевого осциллографа. Максимальная скорость роста интенсивности хемилюминесценции достигается быстрее, чем максимальная скорость роста давления, т.е. роста саморазогрева смеси.

Показано, что введение в метано-воздушные смеси двухкомпонентной присадки предотвращает воспламенение и горение этой смеси, а также позволяет регулировать интенсивность горения. Датчики не регистрируют сигналов давления и хемилюминесценции. Выявлено сужение концентрационного предела распространения пламени в водородо-воздушных смесях. Поскольку скорость цепного процесса экспоненциально зависит от концентраций реагентов, то добавки N_2 , разбавляя смесь, в значительной мере уменьшают скорость реакции и саморазогрев, этим способствуя превышению скорости обрыва цепей над скоростью разветвления. Это приводит к наблюдаемому ингибированию воспламенения и горения.

Актуальность полученных данных состоит в том, что предложенные ингибиторы нетоксичные и недорогие, а также эффективно устраняют неконтролируемые взрывы метана.

Структура бинарной пленки аминофталоцианин–фуллерен (1:2)

Боровков Н.Ю., Колкер А.М.
ИХР РАН, г. Иваново

Органическая фотовольтаика – приоритетное научное направление в США и Евросоюзе. Лет 10 назад в Силиконовой Долине увидела свет концепция «идеального интерфейса» [1], согласно которой фотовольтаический материал следует конструировать из гомомолекулярных наноагрегатов донора (полимер, краситель) и акцептора (фуллерен), соединяя их в одно целое по встречноштыревой схеме. Концепция потерпела фиаско, что вызвало системный кризис: ныне сомнению подвержены не только технические возможности, но даже актуальность органической фотовольтаики [2,3]. Есть мнение, что кризис можно преодолеть с помощью «хорошо структурированной» донорно-акцепторной фазы, имеющей высокую плотность близких гетеромолекулярных контактов [4,5]. Цель этой работы – выявить возможности, если таковые имеются, создания бинарной фазы фталоцианин–фуллерен (Pc–C₆₀) на основе Pc с планарной молекулярной геометрией.

В работе исследована структура бинарной пленки, состоящей из тетра(3-амино-5-*трет*-бутил)-замещенного Pc и C₆₀ (1:2.2, моль). Пленка была получена с помощью техники Ленгмюра–Шеффера в предельно мягких условиях, исключающих гомоагрегацию компонентов на водной поверхности. Пленка высоко гомогенна, а ее отдельные участки, обогащенные и обедненные C₆₀, легко обнаружить с помощью оптической и атомно-силовой микроскопии. Структурообразующим компонентом является Pc; C₆₀ локализуется в межагрегатных пустотах, способствуя упорядочению наноагрегатов Pc и уплотняя упаковку последних. Такая структура говорит о весьма слабом гетеромолекулярном взаимодействии. Также очевидно, что она – не в русле новейших тенденций [4,5] и потому бесперспективна. Тем более бесперспективными кажутся пока еще популярные композиты Pc–C₆₀, получаемые вакуумной сублимацией и лишенные даже таких структурных достоинств.

Авторы благодарят РФФИ за поддержку (грант 12-03-97515).

[1] M. McGehee, Chem. Mater. 16 (2004) 4533.

[2] L. Yu, J. Phys. Chem. Lett. 2 (2011) 3102.

[3] J. Heber, <http://blog.joerg.heber.name/2011/12/02/whither-organic-solar-cells> (04.07.2012). [4] O. Park, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 043505. [5] A. Moule, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 7287.

Особенности получения, свойства и перспективы применения экологически безвредных квантовых точек фосфида индия

Бричкин С.Б.

ИПХФ РАН, Черноголовка

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) представляют большой интерес для новых приборов и материалов, имеющих перспективы использования в различных областях. Однако токсичность КТ, содержащих ионы Cd, Pb, Hg, Se, Te и др., в значительной мере будут ограничивать их широкое практическое применение. Поэтому проблема получения КТ, экологически более приемлемых, обладающих всеми достоинствами и свойствами, не уступающими достигнутому на халькогенидах кадмия, становится все более острой. С этой точки зрения очень привлекательными являются полупроводники $A^{III}B^V$, и, особенно, InP. Их привлекательность обусловлена также более высокой прочностью ковалентной связи по сравнению с ионной связью в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$, что позволяет ожидать их более высокой фотостабильности и повышенной устойчивости в активных средах. Кроме того, КТ InP обладают более выраженным размерным эффектом, чем $A^{II}B^{VI}$, благодаря узкой запрещенной зоне (1,35 эВ) и большому (15 нм) Боровскому радиусу экситона. Между тем, активное изучение и применение КТ InP сдерживается существенными проблемами, возникающими в процессе их синтеза. Конечные свойства получаемых наночастиц в значительной степени определяются их размером, размерным распределением, формой, структурой и состоянием поверхности. Оптимальная методика коллоидного синтеза КТ InP должна быть ориентирована на массовое получение наночастиц, имеющих узкое распределение, интенсивную перестраиваемую люминесценцию, высокую химическую и фотостабильность. Обладающие такими характеристиками КТ InP в перспективе могли бы заменить токсичные аналоги во многих приборах и материалах и существенно повысить их экологическую безопасность. Анализ литературы показывает, что в настоящее время имеются подходы к получению наночастиц с высокой однородностью по размерам, разработаны способы повышения интенсивности люминесценции и улучшения стабильности. Однако оптимальной методики массового получения КТ InP, которая в полной мере реализовала бы потенциальные возможности этих наночастиц, пока нет.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-офи-м (проект №13-03-12422) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов»

Влияние условий ионного обмена на кислотные и каталитические свойства цеолита LA-H-ZSM-5

Букина З.М.¹, Китаев Л.Е.², Ющенко В.В.², Ионин Д.А.¹,
Колесниченко Н.В.¹

¹ИНХС РАН, Москва

²МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва

Одним из возможных путей варьирования каталитических характеристик цеолитов является направленное модифицирование их кислотных свойств путем удаления наиболее сильных кислотных центров и изменения их природы. В этом отношении перспективным оказывается путь химического модифицирования цеолита с использованием РЗ-элементов.

При получении цеолитных катализаторов в РЗЭ-форме в условиях ионного обмена при температуре ниже 100°C доступ катионов РЗЭ в поры цеолита затруднен, т.к. этому препятствуют большие по объему гидратные оболочки РЗЭ-катионов.

Для решения проблемы синтеза цеолитов с высоким содержанием катионов РЗЭ при однократном ионном обмене для цеолитов X и Y в [1] предложено проведение подобного обмена при температуре выше 100°C и аутогенном давлении паров воды и в [2] при температуре до 250°C и давлении 9-20 атм в автоклаве для цеолитов типа пентасил.

В данной работе изучено влияние способа и условий введения La-катионов в NH₄-ZSM-5 на свойства катализаторов конверсии диметилового эфира в смесь углеводородов бензинового ряда. Методами ТПД-NH₃, адсорбции бензола, атомно-адсорбционной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии изучены физико-химические свойства катализаторов. Показано, что степень замещения катионов аммония катионами лантана зависит от условий проведения ионного обмена и влияет на спектр его кислотности и селективность образования парафиновых углеводородов *изо*-строения. Увеличение количества вводимого лантана приводит к повышению содержания *изо*-парафинов от 69 до 76 мас.% и уменьшению содержания ароматических углеводородов от 10,5 до 5,5 мас.%, в т.ч. дуrolа от 1,5 до 0,2 мас.%, в составе продуктов реакции.

Литература:

1. Несмеянова Т.С., Мирский Я.В., Варшавер В.Е., Вотлохин Ю.З. / Труды ГрозНИИ. 1974. Вып. 27. Ч. С. 98.
2. Ечевский Г.В., Ионе К.Г., Дударев С.В., Токтарев А.В. Способ приготовления катализатора для реакций, идущих по кислотно-основному механизму. Патент РФ №2070829. 1996 г.

Растекание некоторых металлов по горящим пленкам из смесей титана с бором, углеродом и кремнием

Вадченко С.Г.

ИСМАН, г. Черноголовка

Для получения материалов с заданной структурой пористости используются сложенные в «сэндвич» профилированные и плоские пленки, полученные прокаткой экзотермических смесей металлов IV группы с бором, углеродом и кремнием. В этом случае структура и прочность пористого материала зависит от количества расплава, образующегося при горении и формирования контактных мостиков между гребнями за счет его растекания.

В данной работе исследовано растекание титана, никеля и кремния по горящим пленкам из смесей титана с бором, углеродом и кремнием. Исследования проведены на модельной системе - на реагирующей поверхности пленки, сформированной из смеси порошков методом прокатки. Исследован тепловой режим процесса растекания металла при горении пленок. Показано, что растекание титана по пленке с исходным составом $Ti+2B$ и ее пропитка сопровождается выделением тепла. Анализ микроструктур продуктов горения показывает, что растекание частиц металла происходит волнообразно, в результате чего вокруг частицы формируются кольцевые области с повышенной и пониженной концентрацией металла и, соответственно, образованием структур с зонами повышенной и пониженной пористости.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-03-00751-а), и Программы научных исследований Президиума РАН №26 "Горение и взрыв".

Возможности исследования ловушечных состояний в запрещенной зоне полимера методом измерения вольт-амперных характеристик в термодинамически неравновесных условиях

Пономарев А.Ф.¹, Воробьев А.Ю.¹, Лачинов А.Н.²

¹Бирский филиал БашГУ, Бирск

²ИФМК УНЦ РАН, Уфа

В последние годы возрос интерес к электропроводящим полимерам с широкой запрещенной зоной. Это связано с их активным использованием в качестве материалов для создания различных электронных устройств.

К числу подобных материалов относится полидифениленфталид – полимер, в котором обнаружено множество интересных эффектов, таких как состояние высокой проводимости и др. [1].

В то же время электрические характеристики полимерной пленки определяются существующим в ней распределением групп ловушечных состояний, которое до сих пор не изучено в полной мере.

В связи с этим, для определения параметров ловушечных состояний в полидифениленфталиде предлагается использовать метод измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) в термодинамически неравновесных условиях. Данный метод отличается от описанных в литературе тем, что совмещает в себе методы ВАХ и термостимулированной токовой спектроскопии. Образец нагревается по линейному закону с небольшой скоростью возрастания температуры (0,5 К/мин) от 100 до 400 К. При этом через одинаковые промежутки времени измеряются ВАХ. Полученное семейство кривых ВАХ перестраивается в виде зависимостей тока от температуры при нескольких определенных значениях приложенного напряжения. Полученные таким путем кривые аналогичны кривым термостимулированного тока и для их анализа применяется формализм термостимулированных токов.

Качественное преимущество данного метода в том, что измеренные таким путем кривые должны нести информацию не только о характере заполнения ловушек, но и о закономерностях их термоионизации. Кроме того, метод не требует дорогостоящего оборудования, прост и экономичен относительно времени измерения и обработки результатов.

Правомерность использования метода подтверждается тем, что измерения, проведенные по данной методике, дают результаты, согласующиеся с результатами, полученными классическими методами термостимулированных токов и термодеполяризации.

[1] Лачинов А.Н., Воробьева Н.В., УФН. 2006.Т.17. Вып.12.С.1249.

Адсорбция H_2 при 77 К на алюмофосфатных цеолитах АІРО

Гаврилов В.Ю., Гренев И.В., Шутилов Р.А.
ИК СО РАН, Новосибирск

Цеолитсодержащие катализаторы широко применяются в различных каталитических процессах, в том числе достаточно широко используются и алюмофосфатные цеолиты. Соответственно востребованы методики исследования параметров их микротекстуры. Новые возможности такого анализа может дать использование адсорбции газов (при $T > T_{кр}$), для которых не происходит объемное заполнение микропор жидкоподобным сорбатом, а характер изменения плотности сорбата по мере роста давления определяется размерами микропор.

Исследованы сорбционные свойства алюмофосфатных цеолитов АІРО-5, АІРО-31, АІРО-11, АІРО-36 и АІРО-8 в отношении адсорбции H_2 при 77 К. Получена серия локальных изотерм адсорбции H_2 для цилиндрических

микропористых каналов алюмофосфатных цеолитов. Установлены значения абсолютных величин адсорбции $\alpha(P)$ для мезопористых алюмофосфатных материалов, а также величины эффективной плотности адсорбированного H_2 в объеме микропор $\beta(P, d)$. Экспериментально показана зависимость плотности сорбата от размера микропористого канала цеолита d .

На основе потенциала парного взаимодействия Леннарда-Джонса получен потенциал межмолекулярного взаимодействия H_2 в модели бесконечного цилиндрического канала $\Phi(r, d)$. Рассчитаны константы Генри K_β (1) для произвольной ориентации молекул адсорбата в микроканалах (Рис.).

$$K_\beta = \frac{8 \int_0^{d/2} e^{-\frac{\Phi(r,d)}{kT}} r dr - d^2}{d^2} \quad (1)$$

Проведено сопоставление экспериментальных и расчетных величин констант Генри адсорбции H_2 при 77 К на цеолитах АІРО. Определены эффективные значения констант межмолекулярного дисперсионного взаимодействия для системы H_2 - АІРО.

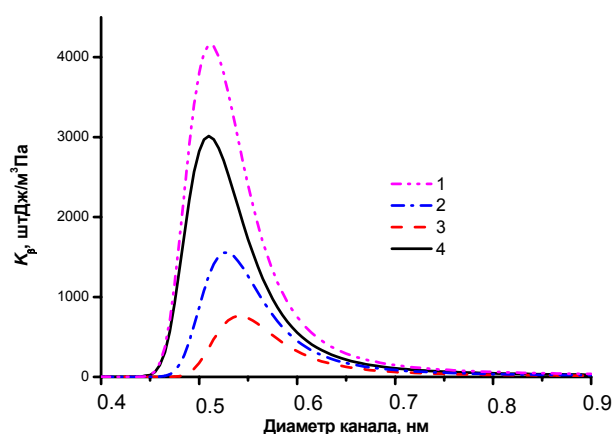


Рис. Зависимость K_β от d при размещении молекул H_2 в канале цеолита: параллельно центральной оси (1), под углом 45° (2), перпендикулярно оси (3) и при усреднении углов (4).

Асимметрические индукторы со стереогенными атомами фосфора и их значение в энантиоселективном металлокомплексном катализе

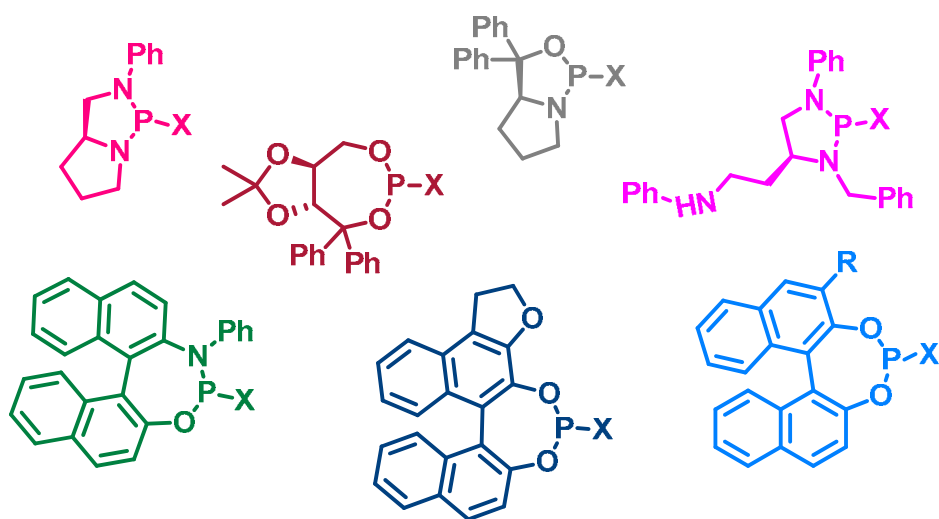
Гаврилов К.Н.¹, Грошкин Н.Н.¹, Максимова М.Г.¹, Даванков В.А.²

1. РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

2. ИНЭОС имени А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва

На примере соединений фосфитной природы систематически проанализированы и обобщены как литературные данные, так и результаты исследований авторского коллектива по использованию в асимметрическом катализе лигандов, располагающих P^* -стереоцентрами.

Дана классификация таких стереоиндукторов и сравнительная оценка каталитической результативности их основных групп.



Представлены доказательства их значимых преимуществ относительно аналогов, не обладающих P^* -хиральностью. В частности, наличие стереогенного донорного атома фосфора существенно содействует результативной асимметрической индукции на ключевой стадии каталитического цикла. Вследствие прямой связи P^* -атома с центральным атомом (ионом) – комплексообразователем, он оказывается максимально приближенным к координированному субстрату, что препятствует потенциально неэффективному вторичному переносу хиральности от лигандного остова. Приведены примеры успешного применения таких лигандов в асимметрических процессах Rh-катализируемого гидрирования, Pd-катализируемого аллильного замещения и циклоприсоединения, Cu-катализируемого присоединения по Дильсу-Альдеру. Отмечены возможные "точки роста" химии энантиоселекторов фосфитной природы с P^* -стереоцентрами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00347-а) и программы У.М.Н.И.К.

Взаимодействие кислорода с водородом на поверхности единичной наночастицы золота

Гатин А.К., Курсанкин А.А., Харитонов В.А., Гришин М.В., Шуб Б.Р.
ИХФ РАН, Москва

Физико-химические свойства наночастиц могут существенным образом отличаться от свойств массивных образцов. В докладе представлены результаты, демонстрирующие особенности взаимодействия водорода с кислородом на поверхности единичных наночастиц золота, нанесенных на поверхность высокоупорядоченного пиролитического графита (ВУПГ) методом лазерного электродиспергирования [1].

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке (давление остаточных газов $\sim 2 \times 10^{-10}$ торр), оснащенной сканирующим туннельным микроскопом (СТМ) «Омикрон», Оже- и масс-спектрометрами как по стандартным методикам.

Изучено взаимодействие водорода с наночастицами золота при комнатной температуре. Для этого образец, представляющий собой наночастицы золота, нанесенные на поверхность высокоупорядоченного пиролитического графита, экспонировался при комнатной температуре в молекулярном водороде, $P = 1 \times 10^{-6}$ Тор. После экспозиции проводимость НЧ золота снизилась. Это означает, что при взаимодействии НЧ золота с водородом на поверхностях НЧ формируется слой хемосорбированного водорода, что не наблюдается на монокристаллическом золоте в данном диапазоне давлений и температур. Оценена энергия связи водорода с НЧ золота (не менее 3,3 эВ)

С использованием метода колебательной туннельной спектроскопии [2] установлено, что последовательная адсорбция на НЧ золота водорода, кислорода и ещё раз водорода приводит к образованию на поверхности наночастицы молекул воды. Оценена энергия связи молекулы воды с поверхностью наночастицы (1,9 эВ). Локализовано положение единичной молекулы воды, адсорбированной на поверхности наночастицы золота. Контрольные эксперименты с заменой водорода на дейтерий показали, что первично адсорбируемый водород (или дейтерий) не участвует в образовании воды, а лишь, по-видимому, некоторым образом готовит «посадочные места» для образующихся молекул воды. При замене водорода на дейтерий на последней стадии эксперимента наблюдается изотопический сдвиг пиков на туннельных спектрах, что свидетельствует об образовании тяжелой воды.

Работа поддержана РФФИ (гранты 12-03-00176, 12-03-31411, 11-03-00342, 13-03-00391)

1. Kozhevin V.M., Yavsin D. A., Kouznetsov V. M. et. al. // J. Vac. Sci. Techn. B. 2000. V. 18. P. 1402

2. M.V. Grishin, F.I. Dalidchik, S.A. Kovalevskii, N.N. Kolchenko, B.R. Shub //JETP Lett 66, 37-40 (1997)

Особенности микроструктуры твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) при термическом воздействии

Герасимов Е.Ю.^{1,2}, Исупова Л.А.¹, Винокуров З.С.¹, Цыбуля С.В.^{1,2}

1. ИК СО РАН, г. Новосибирск

2. НГУ, г. Новосибирск

Сложные оксиды со структурой перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) находят широкое применение в качестве материалов для изготовления высокотемпературных электродов, нагревательных элементов, кислородпроводящих мембран. Оксиды со структурой перовскита, содержащие ионы переходных элементов, являются одними из наиболее активных и термостабильных катализаторов газоочистки: они проявляют не только высокую активность, сопоставимую с активностью катализаторов на основе благородных металлов, но и устойчивость в реакционной среде при высоких температурах. Каталитические свойства этих оксидов во многом зависят от методов приготовления и степени замещения катионов La^{3+} катионами Ca^{2+} .

Методами РФА и ПЭМВР были исследованы серии образцов номинального состава $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$), синтезированные методом полимерно-солевых композиций. По данным РФА образцы являлись однофазными твердыми растворами со структурой перовскита в интервале концентраций Ca $0 \leq x \leq 0.4$ в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и в интервале $0 \leq x \leq 0.7$ для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. По данным ПЭМВР при $x \geq 0.2$ в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ на поверхности перовскитной фазы присутствуют наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При $x \geq 0.4$ зафиксировано наличие планарных дефектов в плоскостях (101), представляющих собой включение фрагмента браунмиллеритной структуры в перовскитную матрицу.

После участия образцов в каталитической реакции окисления СО (500°C), а также при прокаливании в вакууме до 900°C на поверхности образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) появляются наночастицы оксидов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x \geq 0$) и Co_3O_4 для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x \geq 0$), соответственно. Кроме того, в плоскостях (101) зафиксировано наличие планарных дефектов для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x \geq 0$) и для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x \geq 0.2$).

Нагрев в вакууме приводит к разложению исходных $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ на фазы со структурой La_2CoO_4 (I4/mmm), структурой браунмиллерита и примеси оксидов La_2O_3 ($x=0, 0.2$) и CoO ($x=0.2, 0.4$). Кроме этого, можно отметить образование промежуточных фаз с орторомбической симметрией (Pbnm) и отсутствие фазы браунмиллерита для $x=0.4$. Нагрев на воздухе исходных образцов до 900°C не приводил к микроструктурным изменениям, что говорит о термостабильности образцов в окислительных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ мол_а № 12-03-31733.

Современное рентгеновское аналитическое оборудование фирмы Bruker AXS

Голованов Д.Г.
ООО “Брукер”, Москва, Россия

Компания ООО “Брукер” на протяжении долгих лет официально представляет группу компаний Bruker на территории России и стран СНГ. Одним из направлений работы компании является подразделение Bruker AXS, производящее и разрабатывающее современные рентгеновские аналитические системы.

Спектр продукции Bruker AXS достаточно широк: рентгеновские дифрактометры для фазового анализа и исследования тонкой структуры многослойных покрытий, монокристалльные дифрактометры, компактные настольные дифрактометрические системы, а также рентгенофлуоресцентные спектрометры, позволяющие решать любые задачи как в лаборатории, так и на производстве.

Дифрактометры Bruker AXS установлены в ведущих научных центрах России и всего мира, что позволяет компании реагировать даже на малейшие изменения в направлении исследований и вносить конструктивные изменения, а также адаптировать и постоянно совершенствовать программное обеспечение.

В настоящее время, для обычного фазового анализа при стандартных условиях, оптимальным выбором будет настольный дифрактометр D2 Phaser. Данный прибор позволяет проводить количественный фазовый анализ в геометрии Брегг-Брентано, но сильно ограничен в области изменения условий анализа, таких как температура. Дифрактометр сочетает компактные размеры с твердотельным многоканальным детектором и стандартной рентгеновской трубкой. При этом рентгеновская трубка работает в пониженном режиме и не требует внешнего водяного охлаждения. Сочетание многоканального детектора и рентгеновской трубки позволяет получить ускорение съемки в 20 – 30 раз по сравнению с обычным дифрактометром, работающим с точечным детектором. В комплект поставки входит полный набор программного обеспечения для количественного фазового анализа и полнопрофильного уточнения по методу Ритвельда.

Для решения более сложных задач фазового анализа, компания производит профессиональный дифрактометр широкого назначения D8 Advance. Удобная конструкция рабочей зоны прибора позволяет легко размещать различные держатели образцов, включая подвеску Эйлера, а также устанавливать температурные и реакционные камеры. В зависимости от задач, прибор конфигурируется различной рентгеновской оптикой: классическая щелевая геометрия; фокусирующий $K_{\alpha 1}$ монохроматор; зеркало Гёбеля для работы в геометрии параллельного пучка; а также ряд других приспособлений. Помимо рентгеновской оптики, компания

предлагает широкий выбор детекторов: классический сцинтилляционный счетчик, линейные твердотельный и газонаполненный детекторы, а также энергодисперсионный счетчик, избавляющий от необходимости использования вторичного монохроматора. Отдельно стоит отметить, что в большинстве случаев смена конфигурации происходит без перенастройки прибора, а современное оснащение позволяет распознавать тип модуля, установленный в дифрактометр.

Помимо продажи оборудования, компания ООО "Брукер" осуществляет полную техническую поддержку оборудования: установка и введение приборов в эксплуатацию, методическую поддержку пользователей, а также все виды гарантийного и пост-гарантийного обслуживания.

Конформационные переходы в CL-20 (2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитане)

*Гончаров Т.К., Алдошин С.М., Алиев З.Г., Грищук А.А.
ИПХФ РАН, Черноголовка*

При нормальных условиях CL-20 может существовать в виде четырёх конформеров ξ , ϵ , β , γ . Конформер ξ был обнаружен в бимолекулярном кристалле CL-20 с триацетатом глицерина [I]. В чистом виде на данный момент никому не удалось получить кристаллы ξ конформера. Конформеры ϵ и β переходят в γ конформер при нормальных условиях. В литературе имеется большое число публикаций о "фазовых" переходах данного соединения при различных условиях. В работе [II] дана диаграмма "фазовых" переходов при высоких давлениях. Анализ этой работы показал, что при наложении давления идет значительное разложение кристаллов ($\approx 5\%$). Последующие работы отсылают читателей к этой публикации. Наши исследования с конформерами ϵ , β и γ в области температур 120°C - 180°C показали, что разложение CL-20 можно зафиксировать уже при 120°C . Конформационные превращения эпсилон и бета конформеров находятся практически в одной и той же области температур (125°C - 175°C). Используя сканирующие калориметры DSC30 и синхронный термический анализатор STA 409C Luxx немецкой фирмы NETZSCH сопряжённый с квадрупольным масспектрометром QMS 403C Aeolos мы получили, что максимумы эндотермических пиков поглощения для образцов ϵ и β конформеров CL-20 при их переходе в γ конформер находятся в широком интервале температур для одного и того же конформера в образцах, полученных кристаллизацией в различных условиях. Микросъёмка монокристаллов конформера ϵ показала, что в области температур 120°C - 160°C для одного и того же образца переход в γ конформер происходит с разницей в 35°C для отдельных кристаллов.

Регистрировалась температура подложки, на которой находились кристаллы. Время перехода 5-10 секунд в зависимости от величины кристалла. После завершения перехода кристаллы становились мутными (не прозрачными и рентгено аморфными). Ик-спектры свидетельствуют о том, что после прохождения зоны реакции вещество находится в γ конформере.

Энергия перехода ϵ конформера в γ колеблется от -2J/g до -20J/g в зависимости от природы растворителя, из которого кристаллизуется вещество и механической обработки кристаллов в различных средах. Для β коформера энергия перехода колеблется от -0,97J/g до -1,57J/g в зависимости от условий испытаний.

Неоднозначность температуры и величины энергии превращений конформеров ϵ и β в γ конформер является основанием утверждать, что данное вещество не имеет фазовых переходов.

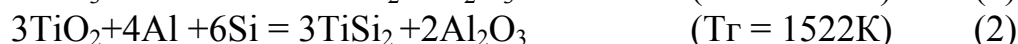
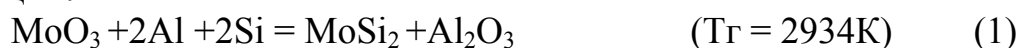
1. С. М. Алдошин, З. Г. Алиев, Т. К. Гончаров, Д.В.Корчагин, Ю.М. Милёхин, Н.И. Шишов. Известия АН. Серия химическая, 2011, № 7.1372
2. Russel. The Journal of Physical Chemistry. Vol.97. No.9. 1993. 1995.

Механизм химических превращений в волне горения при автоволновом синтезе литых силицидов молибдена и титана

Горшков В.А., Милосердов П.А., Сачкова Н.В.
ИСМАН, г. Черноголовка

Одним из перспективных методов получения литых силицидов переходных металлов является метод автоволнового синтеза (СВС – металлургия), использующий в качестве исходных смесей высокотемпературные системы термитного типа.

Исходные смеси из порошков MoO_3 , TiO_2 , Al и Si помещали в кварцевые стаканчики диаметром 20мм высотой 50мм и сжигали в СВС - реакторе объемом 3л при начальном давлении аргона $P_n=5\text{МПа}$. Соотношения реагентов рассчитывали из следующих схем химических реакций:

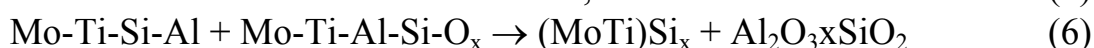
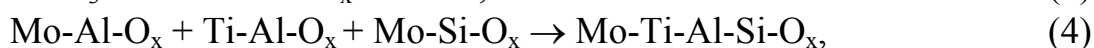


Для экспериментального изучения механизма химического превращения осуществили остановку (закалку) фронта горения в виде «реакционной ячейки» между исходной смесью и конечными продуктами.

Локальный рентгеноспектральный анализ микроструктуры и состава структурных составляющих «ячейки» показал, что она состоит из оксидного раствора $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, в котором распределены частицы металлического продукта (Mo-Ti-Si), исходные реагенты (Si , TiO_2 и MoO_3)

и промежуточные продукты (MoO, Al-Si, Mo-Ti-O-Si, Si-O). Это свидетельствует о стадийности химического превращения в волне горения.

Качественно, брутто-схему химического превращения можно представить в виде:



Вначале, на границе расплавов оксида молибдена с алюминием и кремнием, протекают восстановительные процессы (1), (2) и (3). Образуются промежуточные оксидные (4) и металлические (5) растворы. После формирования матричного раствора Mo-Ti-Al-Si-O_x, вследствие диффузионного процесса, протекает реакция (6).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №13-08-00864

Адсорбционные свойства металлических наночастиц

Гришин М.В., Гатин А.К., Кирсанкин А.А., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.

ИХФ РАН, Москва

Использование в качестве катализаторов металлических наночастиц позволяет резко увеличить эффективность химических превращений. Однако во многих случаях физико-химические свойства наночастиц остаются не известными. В нашей работе методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ), Оже- и масс-спектроскопии были определены размеры и структура наночастиц Au и Ni, расположенных на поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита (0001), их электронное строение, химический состав и результаты их взаимодействия с водородом, кислородом и водой.

Установлено, что при диссоциативной адсорбции водорода на поверхности золотых наночастиц, расположенных на поверхности пиролитического графита, энергия связи составляет не менее 80 ккал/моль. В дальнейшем, при адсорбции кислорода и повторной адсорбции водорода на наночастицах золота образуются сильносвязанные молекулы воды. Адсорбция воды на наночастицах золота также оказывается возможной только после предварительной адсорбции на них водорода.

Исследовано взаимодействие водорода с аморфными и кристаллическими наночастицами никеля, находящимися на поверхности пиролитического графита. Обнаружено значительное отличие в адсорбционных свойствах наночастиц никеля, имеющих различное строение.

Формирование металлических наноструктур при рентгеновском облучении растворов и гелей полиэлектролитов

Дё В.В.¹, Зезин А.А.¹, Фельдаман В.И.²

¹ ИСПИМ РАН, Москва

² Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Полимерные системы, содержащие наночастицы металлов, являются материалами с уникальными каталитическими и электрофизическими свойствами. Свойства нанокompозитных материалов определяются размерами наночастиц и их пространственным распределением в образце. Поэтому разработка методов получения нанокompозитов с заданной структурой представляет высокую актуальность. В последние годы для синтеза наночастиц контролируемого размера широко применяются методы восстановления ионов металлов в полимерных суспензиях, мицеллярных растворах блок-сополимеров и растворах разветвленных макромолекул.

Целью работы было исследование возможностей использования радиационно-химических методов для получения нанокompозитных материалов на основе полимерных систем различного типа. Преимуществом этих методов является возможность контролировать процессы восстановления, варьируя параметры облучения. Задачи работы состояли в получении экспериментальной информации об особенностях формирования наночастиц меди в растворах и гелях полиэлектролитов при действии рентгеновского излучения.

Для исследования условий, контролирующих соотношение процессов генерации и роста наночастиц и их пространственной организации, были использованы следующие системы: растворы линейных и звездообразных макромолекул полиакриловой кислоты (ПАК), мицеллярные растворы блок-сополимера ПАК-полистирол (ПС), суспензии на основе полиаллиламина и ПАК и гидрогели на основе ПАК и полиэтиленimina (ПЭИ). Восстановление ионов металлов и получение наночастиц проводили с использованием рентгеновского излучения. Полученные образцы исследовали методами оптической и ЭПР-спектроскопии, просвечивающей и атомно-силовой микроскопии, методом динамического светорассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Действие рентгеновского излучения с максимальной энергией от 20 до 33 кэВ приводит к формированию металлических наноструктур в полимерных системах на основе полиакриловой кислоты. Растворы звездообразных макромолекул ПАК обеспечивают получение наночастиц с относительно узким распределением по размерам, при этом размеры наночастиц определяются молекулярной массой ПАК (в макромолекулах с 5 лучами образуются наночастицы размером 1-1.4 нм, а в макромолекулах с 21 лучом 1.6-2.8 нм). В блок сополимерах ПАК-ПС наблюдаются микрофазные структуры, генерированные наночастицы локализованы в

микродоменах ПАК. В пленках интерполиэлектrolитных комплексов ПАК-ПЭИ наблюдалось образование наночастиц в приповерхностном слое пленки. Размер частиц варьировался от 5 до 70 нм и определялся дозой облучения и параметрами рентгеновского излучения.

Показано, что действие рентгеновского излучения приводит к эффективному восстановлению ионов меди и формированию наночастиц в растворах, суспензиях и гидрогелях ПАК. Получены композиты с различным пространственным распределением наночастиц в полимерной матрице. Установлено, что разбавленные растворы звездообразных макромолекул ПАК и мицеллярные растворы блок-сополимеров могут выступать как микроконтейнеры для сборки металлических наночастиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант №12-03-00762)

Дийодзамещенный бордипирролилметен как агент оптической сенсорики кислорода

*Ермолина Е.Г.¹, Аксёнова Ю.В.¹, Кузнецова Р.Т.¹, Копылова Т.Н.¹,
Березин М.Б.², Семейкин А.С.³*

1. ТГУ, Томск
2. ИХР РАН, Иваново
3. ИГХТУ, Иваново

Дизайн и разработка химических сенсоров привлекают всё большее внимание учёных во всём мире. Особенно это касается сенсоров кислорода, широко применяемых в медицине, биологии, экологии, пищевой и аэрокосмической промышленности. Метод оптического определения кислорода, основанный на тушении флуоресценции органического красителя, является наиболее перспективным, поскольку оптические сенсоры обладают высокой чувствительностью и не подвержены влиянию внешней среды, а кроме того недороги в исполнении и могут быть легко миниатюризованы. Среди веществ, обладающих подходящими для оптической сенсорики кислорода свойствами, поиск идёт среди двух классов соединений: органические красители (чаще полиароматические) и металлокомплексы органических красителей, включающие комплексы переходных металлов и порфиринов. Однако, чувствительность материалов на основе органических красителей часто низка для реальных применений.

В данной работе впервые создан материал на основе дийодзамещенного бордипирролилметена (I_2 BODIPY) в матрице метилцеллюлозы, обладающий достаточно высокой чувствительностью к кислороду, подходящий для определения кислорода во всём диапазоне концентраций.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства дийодзамещенного бордипирролилметена, обнаружена интенсивная

фосфоресценция с максимумом в области 790 нм и квантовым выходом в этаноле 60% при 77К. Указанное соединение внедрено в матрицу на основе метилцеллюлозы. Показана зависимость интенсивности фосфоресценции I₂BODIPY, внедрённого в твердотельную матрицу, от содержания кислорода в газовой камере при 298 К. Чувствительность полученных материалов, определяемая как отношение интенсивности люминесценции в отсутствие аналита к интенсивности при концентрации аналита 100%, достигает 20, что является высоким показателем для органических безметалльных красителей. Показано, что при высоких количествах вещества I₂BODIPY зависимость Штерна-Фольмера линейна во всём диапазоне концентраций тушителя, что позволяет определять концентрации кислорода вплоть до 100%.

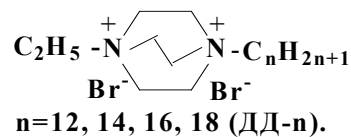
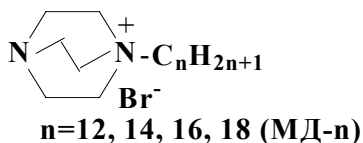
Работа поддержана грантом РФФИ 12-02-90008-Бел_a и Стипендией Президента РФ 6667.2013.4.

Каталитические системы на основе 1,4- диазабицикло[2.2.2]октана и его моно- и бис-четвертичных производных

*Жильцова Е.П.¹, Паширова Т.Н.¹, Лукашенко С.С.¹, Валеева Ф.Г.¹,
Гайсин Н.К.², Гнездилов О.И.³, Захарова Л.Я.^{1,2}, Коновалов А.И.¹*

1. ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казань
2. КНИТУ, Казань
3. КФТИ им. Е.К.Завойского КазНЦ РАН, Казань

Спектрофотометрическим методом изучено влияние 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (ДАВСО), его моно- (МД) и бис-четвертичных (ДД) алкилированных производных, а также их смеси с нитратом лантана на реакцию щелочного гидролиза *n*-нитрофениловых эфиров алкил(хлорметил)фосфоновых кислот (Alk = Et, *n*-Bu, *n*-Hexyl).



Показано, что каталитическое действие систем зависит от степени заряженности и концентрации бициклического амина, гидрофобности фосфоната и амина, наличия катионов La³⁺. В индивидуальных растворах ДАВСО и его производных наиболее высокий каталитический эффект наблюдается для наиболее гидрофобного МД-18. Характер и степень воздействия смешанной системы амин - La(NO₃)₃ · 6H₂O - NaOH зависят от структуры амина, а также относительного содержания компонентов раствора. В рамках псевдофазной модели мицеллярного катализа определены параметры катализируемого МД и ДД гидролиза - константа

скорости реакции в мицеллярной фазе и константы связывания реагентов с агрегатами. Установлена их зависимость от структуры ПАВ и фосфоната, присутствия нитрата лантана.

Мицеллообразующие свойства МД и ДД в воде изучены комплексом физико-химических методов (тензиометрия, кондуктометрия, потенциометрия, динамическое светорассеяние, флуориметрия, солубилизация красителя, вискозиметрия, спектроскопия ЯМР-ИГМП). Определены критические концентрации мицеллообразования, область структурной перестройки агрегатов, числа агрегации, размер и солубилизующая способность мицелл, параметры адсорбции ПАВ на границе раздела вода-воздух.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 12-03-00668, № 13-04-40187-Н.

Высшие оксиды и пероксиды трансурановых элементов: моделирование молекул из первых принципов

Зайцевский А.В.^{1,2}, Титов А.В.²

1. НИЦ “Курчатовский институт”, Москва
2. Петербургский институт ядерной физики, Гатчина

Строение молекул летучих соединений трансурановых элементов (An) со стехиометрией AnO_4 , предположительно обнаруживаемых в продуктах окисления (озонирования), остается неизвестным; существует гипотеза, что эти соединения представляют собой оксиды An в состоянии окисления VIII. В предлагаемом сообщении приводятся результаты исследования молекул AnO_4 , $An = Pu, Am, Cm$, в основных электронных состояниях путем расчета их электронной структуры в рамках прецизионной модели релятивистских основных псевдопотенциалов нового поколения. Эта модель обеспечивает максимально точное воспроизведение характеристик валентных электронных оболочек актинидов и возможность явного описания корреляции валентных и субвалентных электронов при учете релятивистских эффектов (в том числе брейтовских взаимодействий) и эффектов конечного размера ядра. Многоэлектронная задача решалась при помощи неколлинеарного двухкомпонентного варианта релятивистской теории функционала плотности; для обменно-корреляционного функционала использовались гибридные аппроксиманты, в первую очередь PBE0. Надежность схемы подтверждена нашими результатами для хорошо изученных кислородных соединений актинидов.

Установлено, что наиболее стабильные структуры AnO_4 соответствуют пероксидам $AnO_2(O_2)$; они характеризуются малыми расстояниями O-O и сходством фрагментов AnO_2 с соответствующими свободными молекулами. Анализ распределения электронной плотности по Бейдеру показал, что парциальные заряды атомов An близки к

характерным для молекул оксидов An(VI) – AnO₃ и An₂O₆. Изомеры, соотносимые с состояниями окисления VIII, имеют плоской равновесной структурой (квадратной для Pu и Am и ромбической для Cm) и значительно большими, чем в пероксидах, зарядами атомов An. Их термодинамическая нестабильность по отношению к конверсии в AnO₂(O₂) либо распаду на низшие оксиды и молекулярный кислород в реалистичных условиях нарастает от Pu к Cm. Обсуждаются общие закономерности в строении и стабильности молекул оксидов An(VI,VII,VIII).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 13-03-01234). Авторы признательны К. ван Вюллену, предоставившему в их распоряжение программный комплекс [2].

[1] N.S.Mosyagin, A.Zaitsevskii, A.V.Titov, *Int.Rev.At.Mol.Phys.* **1**, 63 (2010)

[2] C. van Wüllen, *Z. Phys. Chem.* **224**, 413 (2010)

Композиционные материалы на основе наночастиц ZnO

Запорожец М.А.^{1,2}, *Шаляпина А.Я.*², *Небукина Е.Г.*², *Николайчик В.И.*³,
*Волков В.В.*¹, *Губин С.П.*², *Авилов А.С.*¹

1. ИК РАН, Москва

2. ИОНХ РАН, Москва

3. ИПТМ РАН, Черноголовка, Моск. обл.

Полупроводниковые наночастицы (НЧ) привлекают значительное внимание в связи с ярко выраженными в них квантоворазмерными эффектами (квантовые точки). В данной работе получены НЧ ZnO и наноматериалы на их основе: дисперсия НЧ ZnO, нанокомпозиты НЧ ZnO-ПЭВД (полиэтилен высокого давления) и Г/НЧ ZnO (Г-графен). Полученные образцы были охарактеризованы комплексом структурных (рентгеновская и электронная дифракция, просвечивающая электронная микроскопия, малоугловое рентгеновское рассеяние) и оптических (фотолюминесценция) методов.

Установлено, что исходная жидкофазная дисперсия НЧ ZnO и полученные образцы с НЧ ZnO, внедренными в полиэтиленовую матрицу, содержат НЧ сферической формы с узким распределением по размерам. Средний размер НЧ в исходной дисперсии 5 нм, а в полиэтиленовой матрице – 6 нм. Спектры фотолюминесценции двух образцов повторяют друг друга. Результаты проведенных исследований показывают, что полученный нанокомпозит НЧ ZnO-ПЭВД может быть использован для создания излучательных стандартов видимого и УФ диапазонов спектра.

Согласно данным растровой микроскопии размер графеновых листов, на поверхности которых фиксировались НЧ ZnO, составлял до 40 мкм. Анализ картин рентгеновской и электронной дифракции выявил, наличие двух фаз: ГО (оксид графена) и ZnO в исходном композите (дисперсии), Г

и ZnO – после процедуры восстановления. Методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей установлено, что полученные образцы содержат НЧ сферической формы. Средний размер наночастиц НЧ ZnO в дисперсии ГО/ZnO составил ≈ 6 нм, в дисперсии Г/ZnO частицы укрупнились до размера ≈ 17 нм.

В спектре фотолюминесценции образца НЧ ГО/ZnO присутствует широкий пик с длиной волны $\approx 560 \pm 50$ нм, соответствующий рекомбинационному свечению, обусловленному поверхностными дефектами нанокристаллов ZnO. В спектре образца НЧ Г/ZnO этот пик не наблюдается, что связано с укрупнением НЧ ZnO при восстановлении ГО до Г и с экранировкой свечения восстановленным графеном.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (проект МК-7155.2013.3).

Новые наноматериалы на основе диоксида титана и их применение в катализе

Зенковец Г.А., Шутилов А.А.
ИК СО РАН, Новосибирск

В настоящее время разработке и изучению наноструктурированных оксидных материалов, имеющих различного рода особенности в строении объема и поверхности, уделяется большое внимание. Это обусловлено тем, что наноструктурирование веществ позволяет направленным образом изменять спектр их физико-химических свойств. В связи с этим, проблемы синтеза наноструктурированных материалов с целенаправленно формируемыми свойствами является актуальной задачей.

В работе рассматриваются методы синтеза наноструктурированных оксидных носителей и катализаторов на основе диоксида титана анатазной модификации. Рассмотрено формирование их структурного устройства и его влияние на каталитические свойства в ряде реакций парциального и полного окисления.

Показано, что изменение наноструктуры TiO₂ (анатаза) от регулярной на нанокристаллическую достигается модифицированием добавками оксидов церия, иттрия и кремния. Формирование нанокристаллической структуры TiO₂, представляющей собой некогерентно сросшиеся между собой кристаллы анатаза с образованием между ними межблочных границ, стабилизированных модификатором, приводит к значительному увеличению термостабильности анатаза. Для нанесенных металлических Pt/TiO₂, Pd/TiO₂ и оксидных CuO/TiO₂ катализаторов рассмотрено влияние микроструктуры носителя на дисперсность, электронное состояние активного компонента и их влияние на каталитические свойства в реакции окисления СО. Рассмотрены способы синтеза высокодисперсных

оксидных частиц CuO, NiO, V₂O₅, стабилизированных на поверхности анатаза при высоких температурах прокаливания.

В катализаторах V₂O₅/TiO₂ в широком интервале изменения содержания ванадия показано образование межфазной границы между кристаллами TiO₂ (анатаза) и пентаоксида ванадия. Изучено устройство межфазной границы и ее термостабильность в окислительной и восстановительной средах. Показано, что ванадий-титановые катализаторы, содержащие межфазные границы, характеризуются высокой активностью и селективностью в реакциях окисления β-пиколина в никотиновую кислоту и восстановления оксидов азота аммиаком.

Выполнение работы поддержано грантом Министерства образования и науки РФ (соглашение 8429).

Разделения зарядов в возбужденных в состояние S_2 диадах цинк-порфириин-акцептор и триадах цинк-порфириин-акцептор₁-акцептор₂

Иванов А.И., Ионкин В.Н., Феськов С.В.
ВолГУ, Волгоград

Недавно было показано, что триады акцептор₁-цинк-прорфириин- акцептор₂ могут функционировать как молекулярные оптические переключатели [1]. Энергетические параметры триады удалось подобрать так, что состояния S_2 и S_1 тушились переносом электрона на разные акцепторы. Это открывает принципиальную возможность управления направлением переноса электрона путем изменения длины волны возбуждающего импульса так, чтобы заселялось одно из состояний S_1 или S_2 . Однако, эксперименты показали низкую селективность процессов вследствие горячей рекомбинации состояния с разделенными зарядами, образованного из состояния S_2 , в состояние S_1 .

В докладе представлена модель внутримолекулярного разделения зарядов из второго возбужденного состояния, явно описывающая горячие электронные переходы, протекающие параллельно с релаксацией среды и внутримолекулярных высокочастотных колебаний. В рамках модели количественно воспроизведена кинетика населенности состояния с разделенными зарядами цинк-порфириин-нафталинимид в растворе диметилформамида, характеризующаяся двумя максимумами: первый в фемтосекундной области, второй – в пикосекундной [2]. Исследовано влияние варьируемых параметров на выход ионного состояния. Показано, что выход термализованного состояния с разделенными зарядами не превышает 30% для типичных параметров в цинк-прорфириин-имдных диадах.

Разработана модель разделения зарядов в триадах типа цинк-порфириин-акцептор₁-акцептор₂ и проведено исследование возможности

подавления рекомбинации зарядов в состояние S_1 переносом электрона с первичного акцептора A_1 на вторичный A_2 . Выявлены энергетические и геометрические параметры трады, при которых выход термализованного состояния с разделенными зарядами максимален. В таких системах два конкурирующих процесса – рекомбинация зарядов и перенос на вторичный акцептор протекают в горячем режиме. Динамика таких процессов сильно зависит от угла между координатами реакции, соответствующими переносу электрона с порфиринового кольца на A_1 и переносу электрона между акцепторами A_1 и A_2 . Величина этого угла определяется в основном геометрией переноса заряда.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-03-00736).

1. Wallin S., Monnereau C., Blart E. et al. *J. Phys. Chem. A*. 2010, **114**, 1709.
2. Rogozina M. V., Ionkin V.N., Ivanov A.I. *J. Phys. Chem. A*. 2013, **117**, doi.org/10.1021/jp402734h.

Режим ускорения пламени и механизм формирования детонации в каналах

Иванов М.Ф., Киверин А.Д., Яковенко И.С.
ОИВТ РАН, Москва

Ранее авторами на основе компьютерного моделирования перехода горения в детонацию в каналах с гладкими стенками с использованием детализированных математических моделей, описывающих распространение волны реакции в газовом потоке с учетом реальных свойств многокомпонентной газовой смеси и редуцированного кинетического механизма горения, воспроизводящего особенности цепного воспламенения, был сформулирован механизм формирования детонации, обусловленный исключительно особенностями взаимодействия нестационарного пламени с потоком. Предыдущие исследования, основанные на двухмерном моделировании процесса, показали чувствительность механизма ускорения пламени к особенностям развития потока в каналах различной ширины при неизменном механизме формирования детонации.

В настоящей работе методами численного моделирования исследованы особенности развития нестационарного процесса ускорения пламени и формирования детонации в трехмерном канале, заполненном водород-кислородной горючей смесью. Выявлены особенности эволюции волн горения с различной топологией поверхности фронта, определяемой условиями воспламенения. Показано, что независимо от геометрии задачи и особенностей газодинамики течения в канале формирование детонации является следствием развития самоподдерживаемого режима ускорения пламени в потоке, определяющего механизм нарастания давления в зоне реакции. Нарастание давление в зоне реакции стимулирует дальнейший

интенсивный рост скорости пламени после его предварительного ускорения за счет растяжения пламени в потоке. Волна детонации формируется в зоне реакции, что можно определить как "промежуточный" режим инициирования детонации наравне с режимами прямого инициирования детонации непосредственно в области подвода энергии и вдали от нее за отошедшей ударной волной. При этом естественный преднагрев свежей смеси перед фронтом горения и наличие "горячих пятен", порождаемых наложением переотраженных ударных волн, генерируемых пламенем в продольном и поперечном направлениях, практически не сказываются на формировании детонации в силу значительно более слабого влияния этих факторов на изменение термодинамических параметров в зоне реакции.

Адсорбция глиоксаля и продуктов его УФ фотолиза на атмосферных наночастицах водного льда

Игнатов С.К.¹, Гаджиев О.Б.², Разуваев А.Г.¹, Masunov A.E.³, Schrems O.⁴

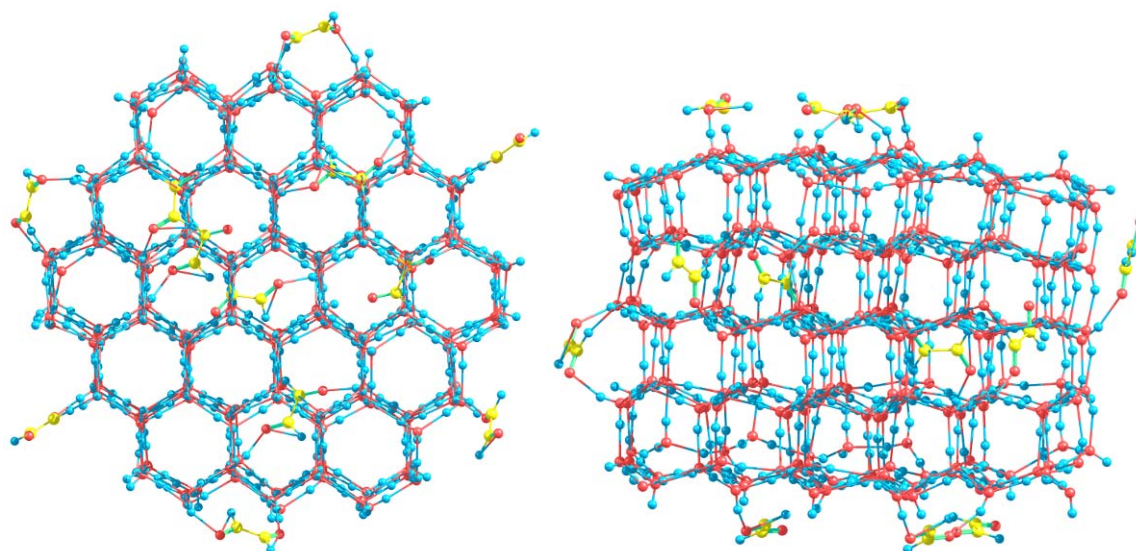
¹ ННГУ, г. Нижний Новгород

² ИХВВ РАН, Нижний Новгород

³ UCF, Orlando, Florida USA

⁴ AWI, Bremerhaven, Germany

Методами DFT (BLYP/6-31++G(d,p) и RI-BLYP/6-31++G(d,p)) и DFTB (модель сильной связи для функционала плотности с самосогласованными зарядами в вариантах SCC-DFTBA и SCC-DFTB+) исследованы структура, энергия, колебательные частоты и термодинамические параметры наноразмерных кластеров водного льда (H₂O)₄₈, (H₂O)₇₂ и (H₂O)₂₇₀. Размер (H₂O)₂₇₀ близок к экспериментально определенному минимальному размеру кластера воды, в котором наблюдается самопроизвольная кристаллизация [*JACS* 2012, **134**, 6650]. Кластеры имеют размеры до 25 нм и моделируют наноразмерные частицы льда в высших слоях земной атмосферы, адсорбирующие органические молекулы, в т.ч. глиоксаля (CHO)₂, УФ фотолиз которого запускает цепочку важных фотопревращений. В настоящей работе исследованы структуры комплексов, изменения энергии и ИК спектров, возникающие в результате адсорбции на наночастицах льда молекул *s-cis*- и *s-trans*-глиоксаля (Gc и Gt) и продуктов его УФ фотолиза: H₂CO, HCOOH, H₂O₂, CO₂, CO, а также радикалов HCO, HO, HO₂. Оптимизированная структура адсорбционного комплекса (H₂O)₂₇₀(Gt)₁₂ показана на Рис. На основе полученных данных и их сравнения с экспериментально регистрируемыми ИК спектрами обсуждается механизм УФ фотолиза глиоксаля на атмосферных наночастицах и распределение фотопродуктов между адсорбированным состоянием и газовой фазой.



Работа поддержана РФФИ (проект 11-03-00085), О.Б.Г. и А.Е.М. благодарят DOE NERSC, I2lab и Institute for Simulation and Training (IST) за предоставленные ресурсы.

Теоретическое исследование окислительной активности метилрезорцина и его феноксильного радикала

*Кобзев Г.И., Казаева А.Н.
ОГУ, Оренбург*

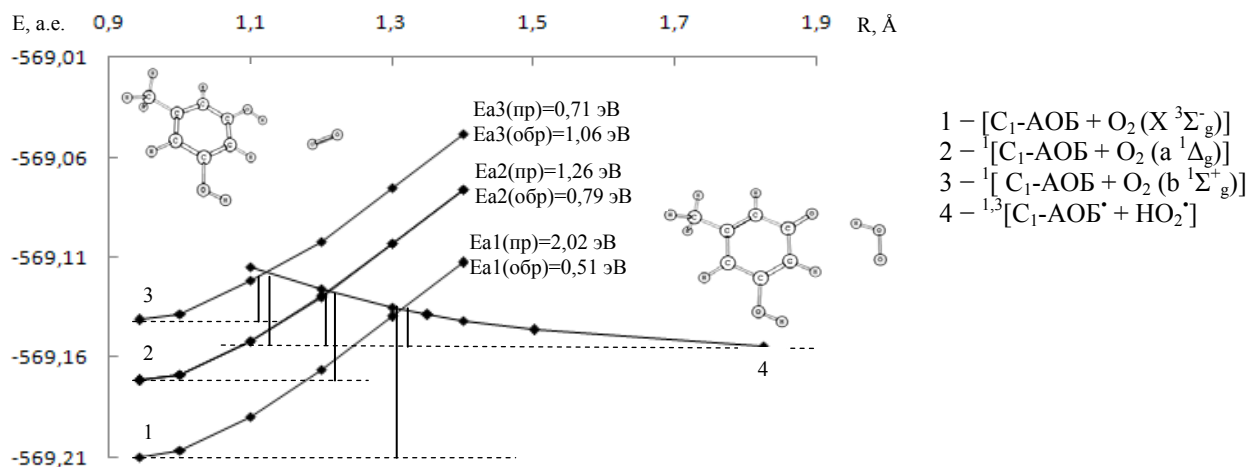
Приоритетным направлением современной микробиологии и медицины является поиск и исследование новых соединений, способных выступать в роли антиоксидантов. Известно, что алкилоксибензолы (АОБ), и в частности алкилрезорцины, микробного происхождения способны защищать клетки от окислительного стресса, а также изменять функциональную активность некоторых ферментов, однако до настоящего времени вопрос об анти- и проокислительной активности АОБ остается открытым.

В частности последние экспериментальные данные по влиянию АОБ на систему, включающую рибофлавин, тетраэтилендиамин и нитросиний тетразолий, а также влиянию АОБ на ферментативную систему пероксидаза – H_2O_2 – люминол можно интерпретировать неоднозначно.

Методом MCSCF/6-31(1p,1d) построены профили потенциальных энергий реакций взаимодействия метилрезорцина (5-метилоксибензола C_1 -АОБ) и его феноксильного радикала с АФК ($^1\text{O}_2$, HO_2^\bullet , OH^\bullet) и с молекулярным кислородом.

По результатам рассчитанных активационных барьеров прямых и обратных реакций показана антиоксидантная активность метилрезорцина C_1 -АОБ по отношению к гидроксильному – OH^\bullet и гидропероксидному – HO_2^\bullet радикалам, а также синглетному кислороду $^1\text{O}_2$ ($b^1\Sigma_g^+$). Предсказаны антиоксидантные свойства радикала C_1 -АОБ $^\bullet$ по отношению к гидропероксидному радикалу HO_2^\bullet .

Выявлены проокислительные свойства C_1 -АОБ по отношению к синглетному кислороду 1O_2 ($a^1\Delta_g$) и возможность его генерации в процессе реакции: $^1C_1\text{-АОБ} + ^1HO_2 = ^1C_1\text{-АОБ} + ^1O_2$ ($a^1\Delta_g$).



Новый способ переработки газовых углеводородов

Капралова Г.А., Арутюнов В.С., Чайкин А.М.
ИХФ РАН, г.Москва

Реакцию окисления метана кислородом отличает весьма малая длина цепей, которая является следствием невысокой активности свободных радикалов CH_3OO и CH_3O в процессах самовоспроизведения. Это обстоятельство накладывает жесткие ограничения на оптимальные условия, при которых можно получить высокий выход ценных кислородсодержащих продуктов окисления, в частности метанола. Сам выход невелик, так как по причине взрывоопасности кислород в метан добавляют в количестве не более нескольких процентов.

Вместе с тем известно, что радикалы $R'O_x$ легко вступают в реакцию с BR_3 , давая $R'O_xBR_2$ и радикалы R . В таком случае, если в смесь углеводорода с кислородом ввести BCl_3 , то появится быстрая реакция замены радикалов RO_2 и RO на весьма активные атомы Cl , которые в реакции с углеводородом дадут радикалы R , быстро превращающиеся в реакции с кислородом в RO_2 . В итоге возникнет цепная реакция превращения углеводородов в бораты $ROOBCl_2$ и $ROBCl_2$, которые путем гидролиза могут количественно быть преобразованы в гидроперекись и спирт соответственно.

Результаты опытов подтвердили обоснованность сделанных предположений. Так в смеси состава $BCl_3: CH_4: \text{воздух} = 37 : 148 : 281$ торр было установлено, что при температуре $180^\circ C$ за 30 мин расходуется около 12% метана, при этом около 70% продуктов – это CH_3OH и CO в соотношении $CH_3OH/CO=5$. Аналогичная картина наблюдалась при $163^\circ C$ только за более длительное время. Окисление этана проводили в

температурном интервале 150-180⁰С. В продуктах реакции нашли этиловый спирт и хлористый этил в сумме практически равной израсходованному этану. Так при температуре 178⁰С и составе смеси ВСl₃: С₂Н₆:О₂: N₂ = 74: 74: 74: 238 торр за 30 мин прореагировало 55 торр этана, выход С₂Н₅ОН составил около 44,3 торр, выход С₂Н₅Сl 7,7 торр. Примечательно, что СО в продуктах не обнаруживался.

Таким образом, окисление углеводородов в присутствии ВСl₃ позволяет проводить процесс при невысоких температурах и с высокой степенью селективности.

Представляет интерес возможность использовать добавление ВСl₃ и О₂ в метан для его очистки от примеси этана и более сложных алканов. Исходя из того, что константа скорости реакции Сl с молекулами этана при 150⁰С в 155 раз превышает константу скорости с метаном, можно ожидать, что примесь этана будет доведена до 0.8%, если константы скорости реакций радикалов С₂Н₅ОО и СН₃ОО с молекулами ВСl₃ близки.

Особенности реализации сильно экзотермических реакций на гетерогенных катализаторах

Кипнис М.А., Волнина Э.А., Самохин П.В.
ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Для сильно экзотермических реакций, протекающих на гетерогенных катализаторах, характерен внешнедиффузионный режим (воспламенение поверхности катализатора – ВПК). Особенности переходного и стационарного режимов ВПК изучены для гидрирования СО, этилена и окисления СО, Н₂. Разогрев слоя катализатора приводит к росту активности, переводя реакцию в режим ВПК. Переход отмечен резким скачком температуры слоя относительно температуры поступающего газа (гидрирование СО, 5%Ru/γ-Al₂O₃ катализатор, 1.5 МПа, рис. 1).

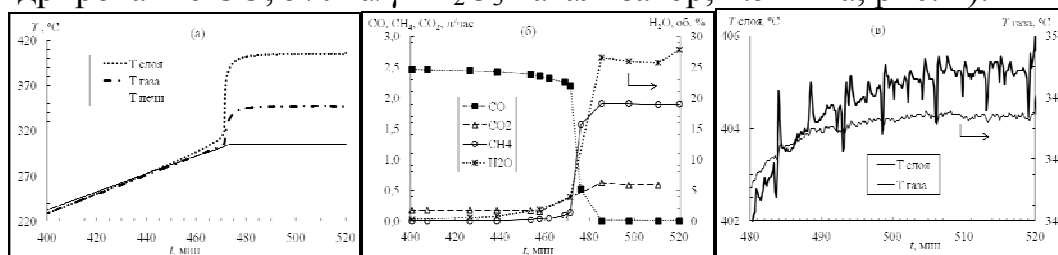


Рис. 1. Динамика поведения «тонкого» слоя (переход в режим ВПК): (а) – температуры; (б) – выход СО, СО₂, СН₄, Н₂О; (в) – колебания температуры слоя. Газ, об. %: 29.8 СО; 2.3 СО₂; 65.7 Н₂; ост. N₂. Расход 53 нл/(г кат)ч. [1].

Для протяженного слоя при переходе в режим ВПК характерно смещение «горячей зоны» навстречу потоку. Режим ВПК можно сохранять при варьировании температуры нагревателя [2], нагрузки [3], подбирая оптимальные условия работы катализатора. Выход из режима ВПК

(затухание) при снижении температуры позволяет наблюдать явление гистерезиса [2]. Переход и работа в режиме ВПК могут быть осложнены прочной адсорбцией одного из реагентов. Так, для Ru и, по-видимому, Au характерна прочная адсорбция кислорода, Pt и Rh – CO, Pt и Ru – этилена. Соответственно, в окислении CO можно наблюдать, как явления дезактивации, так и самопроизвольные колебания. Колебания наблюдаются и в окислении H₂ на рутениевом катализаторе.

Для Au-нанесенных катализаторов характерен самопроизвольный рост активности во времени в реакции окисления CO в присутствии H₂ [4] вплоть до перехода в режим ВПК. Явление связано с восстановлением катионного золота до металла.

[1] М.А. Кипнис, П.В. Самохин, Э.А. Волнина, Кинетика и катализ, 2013, 54, 235–242.

[2] M. Kipnis, E. Volnina, Appl. Catal. B: Env. 2010, 98, 193–203.

[3] M. Kipnis, E. Volnina, Appl. Catal. B: Env. 2011. 103. 39–47.

[4] М.А. Кипнис, Э.А. Волнина, А.А. Ежов, В.К. Иванов, Кинетика и катализ, 2013, 54, 373–383.

К основам химической физики элементарных частиц

Киракосян Х.А.

Technochem-G, Dusseldorf, Germany

На сегодняшний день основными мировоззрениями описания мира элементарных частиц (ЭЧ) являются стандартная модель (СМ), объединяющая электрослабые и сильные взаимодействия, и теория суперструн, объединяющая также гравитационное взаимодействие. Однако, методология и интерпретационный аппарат указанных подходов не позволяют механизмы реакций с участием ЭЧ представить в рамках химического мышления, т.е. как результат перераспределения составных элементов исходных реагентов. Так, материальной основой СМ модели являются шесть лептонов (e^- , μ^- , τ , ν_e , ν_μ , ν_τ), шесть барионов (кварки u , d , s , s , t , b) и их античастицы, а также ответственные за различные взаимодействия поля с характерными частицами: виртуальными фотонами W^\pm -и Z^0 -, бозонами и восемью безмассовыми глюонами.

Приведенные частицы практически являются конечными, тем самым, невозможны превращения с их участием представить как результат перераспределения соответствующих составных элементов. Несмотря на то, что теория суперструн рассматривает более глубинные уровни структуры материи (размеры ее фундаментальных объектов – струн соизмеримы с планковской длиной $\sim 10^{-33}$ см), сама специфика развития теории не создаст основу выявления химических аспектов превращений в микромире.

Настоящим механизмы реакций с участием ЭЧ рассматриваются с позиций структурной теории (СТ), где выдвигается гипотеза о существовании некоторых частиц условно наименьшего иерархического уровня (ϵ -частицы), из них моделируются Δ - и γ -частицы, являющиеся основой известных частиц микромира. Количественное описание поведения смоделированных частиц позволяет вычислять их основные характеристики (массу, заряд, спин, спиральность и т.д.), что является весьма приемлемым критерием адекватности используемых моделей к их реальным аналогам. Соответственно и механизмы реакций с участием смоделированных частиц можно свести к перераспределению их составных элементов. Показано, что именно Δ -элементы играют роль атомов при описании реакций микромира.

Приведены механизмы превращений e^+e^- - пар в зависимости от начальной энергии в два и три фотона, в μ^\pm - мюнные, π^\pm - мезонные и протон-антипротонные (p^\pm) пары. Рассмотрены структурные аспекты конфайнмента на примере p^+ и нарушения четности в нейтринных образованиях.

Из результатов сравнения кваркового и γ - состава p^\pm - мезонов, p^\pm - пар и нейтрона даны γ -составы u - и d -кварков, детально рассмотрен механизм образования нейтрона из p^+ и e^- . Предполагается, что именно с образованием p^+ из более простых соединений связан генезис частиц гравитационного поля.

Проблемы устойчивости интенсификации фильтрационного горения

*Кислов В.М., Салганский Е.А., Глазов С.В., Салганская М.В., Зайченко А.Ю.
ФГБУН ИПХФ РАН*

Фильтрационное горение (ФГ) является одним из перспективных направлений переработки твердых топлив, но для внедрения реакторов ФГ в промышленность их производительность необходимо значительно увеличить. Наиболее часто при ФГ для повышения производительности увеличивают расход окислителя и уменьшают размер частиц топлива, однако, при этом могут возникнуть проблемы, связанные с неустойчивостью плотного слоя топлива и неустойчивостью фронта горения.

Целью работы являлось экспериментальное изучение влияния расхода окислителя и диаметра частиц топлива на устойчивость процесса ФГ.

Наши эксперименты по исследованию устойчивости плотного слоя показали, что при ФГ значения критических скоростей фильтрации в 2-4 раза ниже, чем на «холодных» моделях. Наиболее «критически важным местом» при ФГ является зона горения. В зоне горения температура максимальна. Максимален также и радиальный градиент температур.

Резкое (до 10 раз) увеличение газодинамического сопротивления в относительно узкой по ширине зоне горения также показывает ее исключительную важность для анализа не только устойчивости структуры пористого слоя, но и фронта волны ФГ.

Для лабораторных условий обычно характерны однородность размеров частиц топлива и равномерность его распределения по сечению реактора, поэтому влияние газодинамики на неустойчивость фронта горения мало. Помимо газодинамики важным условием сохранения структуры фронта является соотношение величин потоков тепла, распространяющегося вдоль и поперек направления движения волны горения. Из этого следует, что увеличение потока газа должно вести к снижению устойчивости фронта ФГ, а увеличение теплопроводности пористого каркаса, диаметра частиц и перемешивание материала в направлении поперечном движению газа, стабилизируют фронт горения.

Проведенные эксперименты подтвердили высказанные предположения. Было установлено, что наиболее сильными факторами, влияющими на устойчивость фронта ФГ являются величина фильтрующегося газового потока и поперечное перемещение материала, попадающего в зону горения. Влияние размера частиц на устойчивость фронта ФГ существенно ниже.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 12-03-90013-Бел_а).

Наноразмерные гетерогенные катализаторы как новый ресурс индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ)

Ковтунов К.В.^{1,2}, Барский Д.А.^{1,2}, Сальников О.Г.^{1,2}, Коптюг И.В.^{1,2}

1. МТЦ СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

До 2007 года в мировой практике не было упоминаний об использовании гетерогенных катализаторов гидрирования для получения индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ). Однако нами впервые продемонстрирована возможность получения ИППЯ в реакциях гетерогенного гидрирования ненасыщенных углеводородов, как в газовой, так и в жидкой фазе. В качестве катализаторов были выбраны как гомогенные катализаторы гидрирования, привитые на твердую матрицу носителя так и нанесенные металлические катализаторы. Наблюдение ИППЯ в спектрах ЯМР продуктов реакции свидетельствует о том, что механизм гетерогенного гидрирования углеводородов гетерогенных катализаторах протекает через стадию парного присоединения протонов одной молекулы водорода к одной молекуле субстрата [1].

Несмотря на то, что причина возникновения эффекта ИППЯ на нанесенных катализаторах полностью не установлена, использование

ИППЯ зачастую позволяет получать информацию, которую невозможно получить другими методами. Использование пропина в реакциях гетерогенного гидрирования параводородом на нанесённых металлических платиновых катализаторах позволило установить отсутствие стереоселективности данного процесса при парном пути присоединения атомов молекулы водорода к молекуле субстрата, что заключается в практически равновероятном образовании как цис-, так и транс-изомеров поляризованного пропилена.

Влияние размера частиц и природы носителя на активность и селективность парного присоединения водорода была исследована методом ИППЯ. Было показано, что селективность парного присоединения зависит от размера нанесённых частиц металла. Более того, наблюдение ИППЯ не ограничивается использованием исключительно привитых или металлических катализаторов гетерогенного гидрирования, успешное наблюдение поляризации было выполнено на металлических наноразмерных частицах палладия, иммобилизованных в ионной жидкости.

Работа поддержана грантами РФФИ (11-03-00248-а, 12-03-00403-а), РАН (5.1.1), СО РАН (57, 60, 61, 122), НШ-2429.2012.3, Мегагрантом (11.G34.31.0045) и грантом Президента Российской Федерации (МК-4391.2013.3)

[1] Kovtunov K.V., Beck I.E., Zhivonitko V.V., Barskiy D.A., Bukhtiyarov V.I., Koptyug I.V., Phys Chem Chem Phys. 2012, 14(31), 11008

Изменение заряда на адсорбированной молекуле в СТМ

*Кожушнер М.А., Боднева В.Л., Посвянский В.С., Лидский Б.В., Шушин А.И.,
Родионов А.И.
ИХФ РАН, Москва*

Адсорбированные на поверхности металлов или полупроводников молекулы могут быть катализаторами химических реакций, особенно, если на них сосредоточен заряд. Заряд на молекуле обычно возникает при резонансном токе через неё, так как такой ток возможен лишь тогда, когда под действием приложенного электрического поля резонансный уровень отрицательного молекулярного иона опускается ниже уровня Ферми катода, или уровень положительного иона подымается выше уровня Ферми анода. Для большинства молекул с сопряжёнными связями это происходит при напряжениях больше или порядка 1 В. Если адсорбатом является молекула фуллерена со сродством электрона 2,7 эВ, то при минимальном расстоянии поверхности электрода 1,5 ангстрема уровень отрицательного иона понижается за счёт взаимодействия заряда со своим изображением до -3,5 эВ. Пусть катодом является металл с $E_F \approx -4$ эВ, такими металлами могут быть Ag, Al, W с небольшим покрытием литием. Пока второй электрод – игла СТМ далеко от молекулы, уровень иона выше

уровня Ферми, резонансного тока нет и нет заряда на молекуле. При приближении иглы уровень иона опускается, и уже на расстоянии около 3 ангстрем возникает резонансный ток при малом напряжении. При дальнейшем приближении иглы ток прекращается, т.к. резонансный уровень оказывается ниже уровней Ферми обоих электродов, а заряд на фуллерене равен заряду электрона. Если иглу отодвинуть, заряд с молекулы уходит. Таким образом, перемещением иглы СТМ (даже без напряжения) можно регулировать каталитическую активность участка поверхности электрода вблизи молекулы, создавая или уничтожая заряд на молекуле.

Ароматичность и магнитные свойства металлокластеров переходных элементов

Козлова С.Г., Габуда С.П.
ИНХ СО РАН, Новосибирск

Квантово-химические вычисления позволяют рассчитать σ в любой точке пространства, в том числе, где нет ядерного магнитного момента. В этой точке значение σ называют ядерно-независимым химическим сдвигом. Ядерно-независимый химический сдвиг (NICS) рассматривается в качестве параметра ароматичности/антиароматичности для органических и неорганических соединений.

В настоящей работе представлены результаты расчетов значений NICS для молекулярных комплексов Mo_6Q_8 и $[\text{Mo}_6\text{Q}_8]^{4+}$ при сопоставлении с данными ЯМР. Исследуемые системы $[\text{Mo}_6\text{Q}_8]^{n-}$ рассматриваются в качестве «строительных блоков» фаз Шевреля халькогенидов молибдена с общей формулой $M_x\text{Mo}_6\text{Q}_8$ ($M = \text{Sn}, \text{Pb}, \dots$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Особый интерес к фазам Шевреля вызывают эффекты, связанные со сверхпроводимостью. При допировании соединений Mo_6X_8 (S, Se) атомами Sn и Pb критическое магнитное поле достигает 60 Тл. В связи с этим фазы Шевреля рассматриваются в качестве возможных кандидатов для создания на их основе сверхпроводящих магнитов.

Таблица. Результаты расчетов значений NICS (м.д.) в характерных точках комплексов $[\text{Mo}_6\text{Q}_8]^{n-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Te}$).

Положение точек	Mo_6S_8	$[\text{Mo}_6\text{S}_8]^{4+}$	Mo_6Te_8	$[\text{Mo}_6\text{Te}_8]^{4+}$
В центре треугол. {Mo-Q-Mo}	-14.77	-46.68	2.80	-26.68
В центре треугол. {Mo-Mo-Mo}	-47.51	-122.70	-19.15	-113.83
В центре полиэдра {Q-Mo-Mo-Mo}	-18.98	-60.63	4.04	-48.43

В центре полиэдра {Mo ₆ }	-77.08	-169.72	-51.60	-166.30
---	--------	---------	--------	---------

При увеличении отрицательного заряда на системах {Mo₆Q₈} величины NICS увеличиваются, практически, в два раза (Таблица). Можно полагать, что в фазах Шевреля происходит увеличение эффекта ароматичности в связывании между молибденами и диамагнитных свойств при допировании их атомами металла.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 12-03-00158 и 11-03-00637).

Расчёт электронной структуры низколежащих состояний ионов с двумя валентными электронами

Коновалова Е.А.¹, Козлов М.Г.¹, Сафронова М.С.²

1. Петербургский институт ядерной физики, НИЦ КИ, Гатчина
2. Факультет физики и астрономии, Университет Делавера, США

Развитие области лазерного охлаждения атомов и возможность применения аналогичных методов к простейшим молекулам стимулирует интерес к теоретическому изучению атомных и молекулярных спектров. Низколежащие состояния некоторых атомов и ионов экспериментально изучены с точностью, превосходящей предсказания теории, что также способствует развитию теоретических методов расчета. В данной работе в рамках метода наложения конфигураций с учетом поправок многочастичной теории возмущений вычислены спектры возбуждения изоэлектронной серии атома магния. Результаты расчета сопоставляются с экспериментальными данными.

Метод расчёта атомных спектров, использованный в работе, основан на теории возмущений Бриллюэна-Вигнера, в которой эффективный гамильтониан зависит от энергии. Выполнена оценка влияния данной энергетической зависимости на сдвиг спектральных линий изоэлектронной серии атома магния. Выяснено, что учет энергетической зависимости при построении эффективного гамильтониана оказывает влияние на высокие порядки многочастичной теории возмущений. Методика приближенного рассмотрения энергетической зависимости на эффективный гамильтониан реализована в используемом пакете программ [1, 2].

Однако, точность расчета в основном определяется возможностью наиболее точного описания электронных корреляций. Выбранный метод позволяет учитывать валентно-валентные, валентно-остовные и остовно-остовные корреляции атомов и ионов.

Работа поддержана грантом РФФИ № 11-02-00943-а.

Литература:

1. Safronova M.S., Kozlov M.G., Johnson W.R., and Jiang D., Phys. Rev. A **80**, 012516 (2009).
2. Kotochigova S.A. and Tupitsyn I.I., J. Phys. B **20**, 4759 (1987).

Исследование перемешанных пламен метил пентаноата с помощью молекулярно пучковой масс-спектрометрии с фотоионизацией синхротронным излучением и с мягкой ионизацией электронным ударом, а также компьютерного моделирования

- Коробейничев О.П.¹, Якимов С.А.¹, Князьков Д.А.¹, Шмаков А.Г.¹,
Большова Т.А.¹, Герасимов И.Е.¹, Хансен Н.², Вестбрук Ч.³, Дайама Г.⁴*
1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск,
 2. Sandia National Laboratories, Livermore
 3. LLNL, Livermore
 4. CNRS, Orléan

Биодизель – это альтернативное дизельное топливо, полученное из животных или растительных жиров. Метил пентаноат (МП) является упрощенным аналогом компонентов биодизельного топлива. Целью исследования является получение экспериментальных данных по структуре пламени МП и проверки по этим данным кинетического механизма, предложенного в [1]. Структура перемешанных стехиометрического ($\phi=1$) и богатого ($\phi=1.5$) ламинарных пламен $C_6H_{12}O_2/O_2/Ar$, стабилизированных на плоских горелках, исследована с помощью молекулярно пучковой масс спектрометрии с фотоионизацией синхротронным излучением VUV диапазона при 20 торр и мягким электронным ударом при 1 атм. CH_3 , C_2H_2 , C_2H_4 , H_2CO , CH_3OH , C_3H_4 , C_2H_2O , C_4H_6 , C_3H_4O , C_3H_6O , C_5H_{12} , $C_4H_6O_2$, $C_4H_8O_2$, $C_5H_8O_2$, C_2H_4O , C_4H_4 , C_4H_8 , $C_2H_4O_2$, C_6H_{14} , C_8H_{18} выявлены как промежуточные продукты. Их мольные доли и профили их мольных долей измерены в пламени. Профили температуры измерены с помощью метода ЛИФ и микротермопар. Зависимость скорости горения смеси МП/воздух от коэффициента избытка горючего измерена при 1 атм. На основе результатов моделирования с использованием механизма [1] и измеренного возмущенного зондом профиля температуры предложена схема превращений МП в пламени, объясняющая образование выявленных промежуточных соединений. Сопоставление измеренных и рассчитанных профилей концентраций стабильных и промежуточных частиц, а также скоростей горения показало, что механизм [1] хорошо предсказывает образование большинства обнаруженных промежуточных частиц и что константы скорости разложения МП в нем завышены.

Работа была поддержана грантом РФФИ-АФГИР #RUC2-7027-NO-11.
Ссылки

1. G. Dayma, C.T., P. Dagaut. 3rd Annual Meeting, General Meeting in Nancy: Sept 15-17. 2011, Conference Proceedings, <http://www.ensic.inpl-nancy.fr/cost/index.php?id=211>

Эволюция плазмонного резонанса наночастиц золота при воздействии мощных фемтосекундных лазерных импульсов

Костров А.Н., Айбушев А.В., Гостев Ф.Е., Надточенко В.А.
ИХФ РАН, Москва

Металлические наночастицы золота обладают плазмонным резонансом в видимом диапазоне света. Плазмон – это коллективные колебания свободных электронов. Положение пика плазмонного резонанса контролируется формой и размером наночастицы и/или диэлектрической проницаемостью окружающей среды. В настоящей работе приводятся экспериментальные данные исследования эволюции плазмонного резонанса наночастиц золота при воздействии мощных фемтосекундных лазерных импульсов.

При больших мощностях пик дифференциального поглощения начинает уплывать в красную область (на временах около сотни пикосекунд). Таким образом, реальный пик поглощения уплывает в синюю область. Возможным объяснением этого процесса является то, что вокруг наночастицы золота в процессе облучения со временем образуется менее плотная среда (например, пар), которая и приводит к смещению спектров.

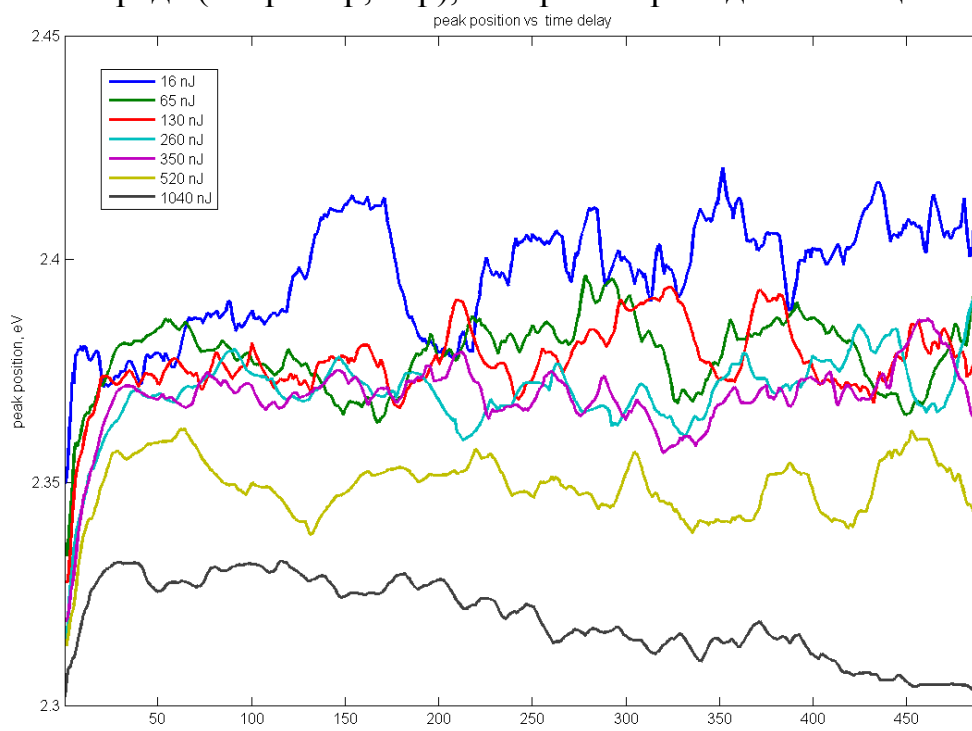


Рис.1 Эволюция плазмонного резонанса наночастиц золота при воздействии мощных фемтосекундных лазерных импульсов

Закономерности горения порошковой и гранулированной смесей Ti+TiC в спутном потоке азота

Кочетков Р.А., Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Ковалев И.Д.
ИСМАН, Черноголовка

В данной работе проводилось исследование закономерностей горения как порошковых, так и гранулированных смесей TiC + Ti, помещенных в кварцевую трубку, в условиях продува образца азотом (спутная фильтрация). Интерес к изучению закономерностей горения этой системы обусловлен, прежде всего, тем, что конденсированными продуктами реакции могут являться карбонитриды титана TiC_xN_y , которые, благодаря своим физико-химическим свойствам: высоким значениям твердости, модулю упругости и химической стойкости в агрессивных средах, широко используется для производства безвольфрамовых твердых сплавов и нанесения защитных покрытий. В экспериментах использовался карбид титана двух фракций: мелкий, с размером частиц до 15 мкм и крупный – до 120 мкм. Для повышения газопроницаемости засыпки и исключения образования плохо проницаемого слоя расплава титана в процессе горения шихты применялась грануляция исходной смеси порошкообразных реагентов. В результате проведенных исследований было установлено, что продув порошковой смеси TiC+Ti при использовании мелкого карбида титана насыпной плотности спутным потоком азота не приводил к распространению фронта горения по смеси, однако гранулированная смесь горит при тех значениях разности давлений, со скоростью порядка 2 мм/с. Выяснено, что скорость горения гранулированной шихты TiC+Ti из крупного карбида титана значительно превышает скорость горения гранулированной шихты TiC+Ti из мелкого карбида титана.

Установлено, что гранулирование смеси TiC + Ti приводит к значительному повышению степени азотирования в продуктах синтеза по сравнению с порошковой смесью. Показано, что при горении гранулированных смесей TiC + Ti, в отличие от порошковых того же состава, в результате синтеза образуется однофазный продукт примерного состава $TiC_{0.5}N_{0.44}$, т.е. имеет место процесс гомогенизации TiC и TiN. Как следует из проведенных исследований, при горении смеси Ti+0.5C в потоке аргона имеет место частичное или полное растворение (частичная или полная гомогенизация) TiC(s) в жидком титане, т.к. продукты горения не способны гореть в потоке азота после остывания.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00376-а) и программы фундаментальных исследований Президиума РАН (П-26_2013г).

Влияние гранулирования на механизм передачи тепла при горении смеси Ti+0.5C в спутном потоке азота

Кочетков Р.А., Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г.
ИСМАН, Черноголовка

В данной работе проводилось исследование закономерностей горения гранулированных смесей Ti+0.5C, помещенных в кварцевую трубку, в условиях продува образца активным газом. Интерес к изучению закономерностей горения этой системы в потоке азота, конденсированным продуктом реакции может являться карбонитрид титана $TiC_{0.5}N_{0.5}$, который благодаря своим физико-химическим свойствам: высоким значениям твердости, модулю упругости и химической стойкости в агрессивных средах – широко используется для производства безвольфрамовых твердых сплавов и нанесения защитных покрытий. Для исключения образования плохо проницаемого слоя расплава, в процессе горения шихты, который и обеспечивает конвективный перенос тепла, применялась грануляция исходной смеси порошкообразных реагентов. Поэтому, высокая проницаемость исходной шихты сохранялась как в процессе горения, так и после его завершения.

Одной из основных целей данной работы было выяснение как закономерностей распространения фронта горения по гранулированному образцу, так и влияние гранулирования на механизм передачи тепла в волне горения.

Выводы

Впервые изучены закономерности горения гранулированной смеси Ti+0.5C в спутном потоке азота.

Проанализированы возможные режимы горения гранулированных смесей, связанные с наличием более сложной иерархии масштабов (микро, макро и мезо), отличной от порошковых смесей (микро, макро).

Показано, что время сгорания всего образца из гранул зависит как от времени сгорания каждой гранулы, так и от скорости передачи тепла между ними.

Обнаружено значительное (в разы) увеличение скорости горения гранулированной смеси по сравнению с порошковой того же состава.

Показано, что в отличие от порошковых смесей Ti+0.5C при горении гранулированного состава Ti+0.5C в потоке азота наблюдается только один фронт, что связано с ведущей ролью реакции азотирования титана в механизме распространении фронта горения.

Доказано, что при распространении фронта горения в гранулированной смеси Ti+0.5C существенную роль играет излучение.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-08-01161-а) и программы фундаментальных исследований Президиума РАН (П-26_2012г).

Поляризация угловых моментов двухатомных молекул в бимолекулярных столкновениях

Красильников М.Б., Попов Р.С., Васютинский О.С.
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

С недавнего времени исследование векторных корреляций вызывает большой интерес по всему миру. Их важность определяется возможностью получать информацию о динамике и механизмах химических реакций и о неадиабатических переходах между различными поверхностями потенциальной энергии.

В настоящей работе исследования базировались на квантово-механическом подходе, предложенном Балинт-Кюрти и Васютинским [1] для различных химических реакций: $\text{Li}+\text{HF}$ и $\text{F}+\text{HD}$ для которых доступна точная информация о динамике рассеяния с помощью время зависимых [2] и время независимых методов [3] с использованием точных поверхностей потенциальной энергии.

Были рассмотрены два важных случая приложения этой теории:

(а) Влияние поляризации угловых моментов реагентов во входном канале реакции на пространственное распределения продуктов реакции в выходном канале.

(б) Поляризация угловых моментов молекул продуктов реакции между неполяризованными реагентами.

В результате было показано, что выстраивание угловых моментов реагентов сильно влияет на выход химической реакции. В частности, было показано, что молекулы с угловым моментом перпендикулярным плоскости реакции дают максимальный вклад в дифференциальное сечение. При исследовании ориентации и выстраивания угловых моментов было показано, что поляризационные параметры имеют сильную зависимость от угла рассеяния, на чем может быть основан новый метод создания анизотропных молекулярных ансамблей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 12-03-31070 мол_а

[1] G. Balint-Kurti and O. S. Vasyutinskii, J. Phys. Chem. A 113, 14281 (2009)

[2] L. Gonzalez-Sanchez, O. S. Vasyutinskii, A. Zanchet, C. Sanz-Sanz, and O. Roncero, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 13656 (2011)

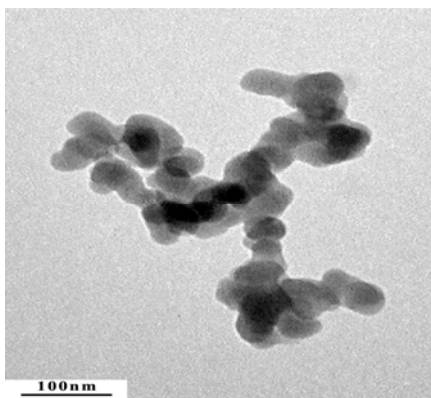
[3] D. De Fazio, J. Lucas, V. Aquilanti, and S. Cavalli, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 8571 (2011)]

Синтез Фишера-Тропша в присутствии композиционных материалов, содержащих наноразмерные частицы кобальта

Куликова М.В., Сагитов С.А. Карпачева Г.П., Земцов Л.М., Крылова А.Ю.
ИНХС РАН, Москва

Нестабильность цен на нефтяном рынке заметно усиливает интерес к реакции Фишера-Тропша (синтез углеводородов из СО и Н₂) как к методу получения компонентов моторных топлив из ненефтяного сырья. Традиционные катализаторы этого синтеза — металлы VIII группы на носителе.

В качестве катализаторов синтеза Фишера-Тропша нами были использованы композиционные материалы на основе металл-полимерных (полисопряженных) систем, представляющих значительный интерес, как для практических приложений, так и для теории наноразмерных систем.



Фотография КМСН, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа

Были синтезированы Со-углеродные наноконпозиты на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила (ПАН). Прекурсором металлической фазы являлись соли Со (ацетат, нитрат и карбонат). Катализаторы представляли собой пористые высокодисперсные системы «твердое в твердом», в которых дисперсионной средой являлся углерод — продукт разложения исходных органических соединений, а дисперсной фазой — частицы кобальта с промоторами размером 10-30 нм.

Установлено, что Со-КМСН, полученные ИК-пиролизом, проявляют активность в синтезе Фишера-Тропша без предварительного восстановления. Они позволяют получать жидкие продукты с выходом до 50-70 г/м³ в зависимости от выбранного прекурсора, условий приготовления катализатора и использованного реактора (реактор со стационарным слоем или сларри-реактор). Эти материалы, отличаются высокой производительностью, которая достигала почти 2 кг/кгСо·ч. Введение оксида алюминия в Со-КМСН, полученные ИК-пиролизом, приводит увеличению конверсии СО почти до 80% и выхода жидких продуктов до 130 г/м³. Производительность такого катализатора составляет почти 5 кг/кгСо·ч, то есть она больше чем на порядок превышает производительность промышленного катализатора.

Эффект усиления адгезионного контакта между полимерным волокном и эпоксидным связующим при их одновременной модификации наноалмазной шихтой

Куркин Т.С.¹, Тикунова Е.П.¹, Яблокова М.Ю.², Кечекьян А.С.¹, Озерин А.Н.¹

1. ИСПМ РАН, Москва

2. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Работа посвящена исследованию влияния двух типов детонационной алмазной шихты (АШ) (различающихся знаком поверхностного электростатического заряда) на прочность адгезионного контакта между полимерным волокном и эпоксидным связующим. Сравнительный количественный анализ этого влияния проводили на ряде модельных систем, построенных по следующему принципу: 1) АШ служит модификатором для одного из компонент системы (для волокна или связующего); 2) АШ служит модификатором и для связующего, и для волокна, причем рассмотрены варианты, когда оба компонента модифицированы АШ с поверхностным зарядом одного и того же знака, и когда заряд АШ, введенной в волокно, противоположен по знаку заряду АШ, введенной в связующее. Исследования проводились для нескольких типов связующих: а) на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с различными отвердителями и б) на основе смеси эпоксидиановой смолы Epikote 828 и полиэпоксидной новолачной смолы Epikote 154 с отвердителем ангидридного типа. Для всех типов связующих была исследована их адгезионная прочность к высокоориентированному моноволокну, сформованному из сверхвысокомолекулярного (220 000) поливинилового спирта (ПВС).

Обнаружено, что наиболее ярко выраженный эффект усиления адгезионной прочности между волокном и связующим наблюдается в случае, если волокно и связующее модифицированы АШ с различным знаком поверхностного заряда. Так, введение лишь 1% об. положительно заряженной АШ в ПВС-волокно повышает прочность его адгезионного контакта с немодифицированным эпоксидным связующим на 100% (с 10.5 ± 0.5 МПа (для немодифицированного волокна) до 23 ± 2 МПа). Если же эпоксидная матрица, в свою очередь, модифицирована 0.05% масс. АШ с отрицательным знаком поверхностного заряда, то её адгезионная прочность к волокну, содержащему 1 % об. положительно заряженной АШ возрастает до 42 ± 2 МПа, что по отношению к немодифицированной системе составляет улучшение почти в 300%.

Авторы выражают благодарность В.Ю.Долматову за предоставленные образцы детонационной алмазной шихты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №13-03-00923).

Ухудшение термодинамического качества растворителя как метод получения разветвленных полимеров с повышенным содержанием высокоразветвленных макромолекул

*Куручкин С.А., Махонина Л.И., Перепелицина Е.О., Бубнова М.Л.,
Грачев В.П.*

ИПХФ РАН, Черноголовка

Конструирование макромолекул с высокой степенью разветвления позволяет получать новые полимерные материалы, характеризующиеся более компактными размерами макромолекул и, как следствие, повышенными плотностью функциональных групп и совместимостью с другими полимерами и неорганическими добавками.

Трехмерная радикальная полимеризация – это один из методов получения высокоразветвленных полимеров. Трехмерная радикальная полимеризация, обычно используемая для получения сетчатых полимеров, при создании специальных условий, регулирующих длину первичных полимерных цепей – элементарных строительных блоков макромолекул разветвленной архитектуры, позволяет синтезировать полимеры с заданной степенью разветвления (относительное количество разветвляющего мономера) без риска гелеобразования вплоть до полного исчерпания мономеров.

Разработанная нами кинетическая теория образования высокоразветвленных полимеров методом «живой» трехмерной радикальной полимеризации и экспериментальные данные по синтезу разветвленных полимеров показывают, что полимерный продукт представляет собой смесь линейных, слаборазветвленных и высокоразветвленных макромолекул. Содержание высокоразветвленных макромолекул, состоящих не менее чем из семи первичных полимерных цепей, не превышает ~ 30 мас.%, то есть более половины полимерного вещества является «балластом», не обладающим уникальными свойствами.

В этой работе мы предлагаем метод увеличения доли высокоразветвленных макромолекул в полимерном продукте, основывающийся на проведении «живой» трехмерной радикальной полимеризации в среде растворителя с плохим термодинамическим качеством, добавляя к мономеру осадитель полимерных цепей.

Экспериментальное исследование радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола в присутствии алкоксиамина как агента «живой» полимеризации ($T = 120^{\circ}\text{C}$) при добавлении разных количеств осадителя (н-бутанол) подтверждает перспективность предложенной стратегии.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №24.

О влиянии химического состава на детонационные параметры смесевых ВВ с эмульсионной структурой

Лавров В.В., Савченко А.В.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Эмульсионные взрывчатые вещества (ЭВВ) являются новейшей разработкой среди смесевых взрывчатых составов типа окислитель-горючее, в которых в качестве окислителя используются водные растворы нитратов, а в качестве горючей добавки минеральные масла. Готовая смесь имеет однородную консистенцию с эмульсионной структурой, в которой капельки окислителя микронного размера окружены масляной пленкой. ЭВВ являются не только продуктом широко применяемым в горном деле, но интересным объектом для исследования детонации, так как относятся к мало изученным ВВ второй группы (нитрат аммония, его смеси и др.).

Необходимость внесения изменений в химический состав ЭВВ в основном определяется технологическими причинами. В первую очередь эти изменения касаются состава раствора окислителя, содержание которого в эмульсионной матрице составляет не менее 90%. Влияние химического состава на детонационные параметры ЭВВ изучены слабо, фактически нет ни одной работы, в которой бы исследования были проведены в одинаковых условиях для ВВ с разным составом.

Проведен анализ результатов наиболее известных работ, в которых для ЭВВ были определены зависимости скорости детонации (D) от диаметра заряда и плотности, проведено сравнение с собственными данными, полученными при замене части нитрата аммония (НА) в составе окислителя на нитраты кальция или натрия, проведено также сравнение результатов эксперимента с результатами термодинамических расчетов.

Анализ показал, что при одинаковом диаметре заряда и плотности скорость детонации ЭВВ тем ниже, чем ниже в его составе содержание нитрата аммония, что может указывать, как на меньшую энергетiku этих ВВ, так и на их худшую детонационную способность, при этом значения скорости не зависели от того, на какой из нитратов металлов проводилась замена. Значения идеальных скоростей детонации также оказались выше у составов с большим содержанием НА при любом значении плотности ЭВВ. К неожиданному результату привело сравнение идеальных значений скорости детонации при одинаковой пористости (ϕ), оказалось, что независимо от химического состава ЭВВ все экспериментальные точки группируются вдоль единой прямой, описываемой уравнением $D=7.22-7.97\phi$. Такой результат может быть объяснен незавершенностью химических реакций до точки Чепмена-Жуге, этот вывод подтверждается расхождением между результатами эксперимента и расчета, выполненного в предположении полного реагирования компонентов в зоне реакции.

Взрывоопасность современных минеральных удобрений на основе нитрата аммония

Лавров В.В., Савченко А.В.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Нитрат аммония (НА) является одним из наиболее востребованных продуктов, выпускаемых химической промышленностью, его годовое производство превышает 20 млн.т в год. Эта соль имеет двойное назначение, основная доля НА используется в качестве сырья для минеральных удобрений, и около четверти всего объема используется для изготовления современных промышленных ВВ. Россия является и одним из крупнейших производителей и одним из крупнейших экспортеров азотных удобрений и аммиачной селитры в мире.

Несмотря на более чем вековую историю производства и применения нитрата аммония до настоящего времени сохраняется высокая аварийность при обращении с этим веществом. За последние 20 лет в разных странах произошло более десятка самопроизвольных взрывов НА и удобрений с тяжелыми последствиями, при этом следует отметить, что высокая степень аварийности наблюдается не только в экономически слабых странах, но и в странах ЕС и США, обладающих высоко развитой экономикой. Этот факт указывает как на существование проблем с объективной оценкой взрывоопасности составов на основе нитрата аммония, так и на их глобальный характер. Нерешенными остаются и вопросы, связанные с использованием составов на основе НА в террористических целях.

В работе проведена оценка взрывоопасности (детонационной способности) современных минеральных удобрений на основе НА различного состава. Испытания удобрений проводились в соответствии с методиками, утвержденными контролирующими органами ООН и ЕС. Изучена возможность использования сложных удобрений вместо НА во взрывчатых составах, применяемых в террористических целях. Проанализирована эффективность различных способов прогнозирования взрывоопасности веществ, обладающих низкой чувствительностью.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Современные стандартные методы не позволяют получить объективную оценку взрывоопасности составов с низкой детонационной способностью.
2. В настоящее время не существует надежных способов прогнозирования взрывоопасности низкочувствительных веществ.
3. Современные минеральные удобрения на основе НА, независимо от состава, могут быть использованы в качестве сырья для изготовления суррогатных ВВ, применяемых в террористических целях.

Хиральный эффект адсорбции атомарного и молекулярного кислорода на поверхности углеродных нанотрубок

Шамина Е.Н.¹⁾, Лебедев Н.Г.²⁾

1) ВолГМУ, г. Волгоград

2) ВолГУ, г. Волгоград

В работах [1, 2] представлены результаты экспериментального исследования окисления углеродных нанотрубок (УНТ) [3], которые косвенно выявили хиральный адсорбционный эффект. Были выполнены серии экспериментов, в которых исследовались электронные и проводящие свойства нанотрубок, выдержанных в газе O_2 . Выяснено, что узкощелевые полупроводящие УНТ обнаруживают металлическое поведение после взаимодействия с кислородом. И, как оказалось, окисление металлических однослойных нанотрубок происходит эффективнее, чем полупроводниковых.

В данной работе представлены результаты исследования энергетических характеристик процессов адсорбции атомарного и молекулярного кислорода на однослойных углеродных нанотрубках (n,m) типа. Расчеты электронного строения данных структур выполнены в рамках модели простого молекулярного кластера [4] с использованием квантово-химической полуэмпирической схемы MNDO и PM3 [4].

Результаты квантово-химических расчетов показали, что углеродные нанотрубки проявляют хиральный адсорбционный эффект по отношению не только адсорбции на их поверхности атомов, но и двухатомных молекул [5]. Энергия диссоциативной адсорбции осциллирует с увеличением диаметра нанотрубок, принимая максимальное значение для проводящих структур и минимальное значение для диэлектрических трубок.

Литература

1. Гевко П.Н., Окотруб А.В., Булушева Л.Г. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 755 - 759.
2. P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl // Science. -2000.- 287.- P.1801-1804.
3. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Москва: Техносфера, 2003. 336 с.
4. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. Москва: Мир, 2001. 519 с.
5. Шамина Е.Н., Лебедев Н.Г. // Химическая физика, 2012, том 31, № 5, с. 73 – 80.

Пьезорезистивные эффекты в углеродных наночастицах

Лебедева О.С.¹⁾, Лебедев Н.Г.¹⁾, Ляпкосова И.А.²⁾

¹⁾ВолГУ, г. Волгоград

²⁾ВолГАУ, г. Волгоград

Механические деформации углеродных наноматериалов значительно влияют на их свойства, что в свою очередь расширяет диапазон использования таких наноматериалов в современных микро- и наноэлектронных устройствах. Так модификация ширины запрещенной зоны в полупроводниковых наночастицах вследствие влияния поля механических напряжений приводит к изменению проводимости вещества, гетеропереходам [1].

В работе представлены результаты теоретического исследования влияния разных видов механической нагрузки (растяжение, сжатие, сдвиг) на физические свойства углеродных наночастиц (нанотрубки, графен и графеновые ленты).

Математическое моделирование электронного спектра деформированных углеродных наночастиц осуществлялось путем изменения длин межатомных связей и валентных углов в выражениях для зонной структуры, полученных в рамках модельных гамильтонианов [2] углеродных наночастиц. Для количественной оценки влияния поля напряжений на проводимость наноматериалов была рассчитана основная характеристика пьезорезистивного эффекта – компоненты тензора эластопроводимости [1]. Расчет тензора проводился с использованием метода функций Грина [3].

В рамках приближения Хюккеля показано, что под влиянием деформации сжатия происходит уменьшение ширины запрещенной щели у полупроводниковых наночастиц, что означает усиление их проводящих свойств. Например, ширина запрещенной зоны нанотрубки (10, 0) при деформации сжатия на 25% уменьшится в 2 раза. Под влиянием растяжения у полупроводниковых нанотрубок увеличивается запрещенная зона, что уменьшает их проводимость.

Исследования обобщены на случай деформированных углеродных наночастиц с дефектами кристаллической решетки (донорными и акцепторными примесями, вакансиями) и учета кулоновской корреляции электронов в рамках приближения Хюккеля и моделей Андерсона и Хаббарда [2] соответственно. Изучена зависимость вариативности проводимости наноматериалов от концентрации неоднородностей структуры. Изучено влияние геометрических параметров наночастиц на компоненты тензора эластопроводимости.

1. Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. Наука, М. (1972). 584 с.
2. Изюмов Ю.А., Кацнельсон М.И., Скрыбин Ю.Н. Магнетизм

коллективизированных электронов. Москва: Физматлит, 1994. 368 с.

3. С.В. Тябликов. Методы квантовой теории магнетизма, Москва: Наука (1975).

Биологические эффекты магнитных изотопов ^{25}Mg и ^{67}Zn в бактериях *E.coli*

Летуа У.Г., Авдеева Е.И.
ОГУ, Оренбург

Открытие магнитно-изотопных эффектов в биохимии – в реакциях ферментативного фосфорилирования *in vitro* для ядер ^{25}Mg , ^{67}Zn и ^{43}Ca [1], – стимулировало изучение биологических проявлений действия магнитных моментов атомных ядер на уровне сложных живых организмов. Первые исследования эффектов магнитного изотопа магния в бактериальных клетках *E.coli* показали, что присутствие ^{25}Mg в питательной среде ускоряет рост и увеличивает жизнеспособность клеточной культуры [2]. В данной работе проводится детальное исследование различных биологических проявлений магнитных изотопов магния ^{25}Mg и цинка ^{67}Zn в бактериальных клетках *E.coli*.

Получены экспериментальные результаты, обнаруживающие влияние магнитного изотопа магния и цинка на базовые физиологические свойства и функции микроорганизмов, такие как рост и развитие, отмирание, антибиотикочувствительность и жизнеспособность. Все обнаруженные биологические проявления магнитных изотопов в клетках *E.coli* зависят от степени обогащения ими бактериальной культуры. Как следствие происходящих внутриклеточных магний- и цинк-зависимых процессов изменяется элементный состав бактерий *E.coli* после культивирования на изотоп-содержащих питательных средах.

A. L. Buchachenko, D.A. Kuznetsov, N.N. Breslavskaya, Chemistry of enzymatic ATP synthesis: an insight through the isotope window // Chem Rev. 2012, № 112(4):2042.

У.Г. Шевченко, Е.И. Авдеева, В.Л. Бердинский, Биологические эффекты магнитного изотопа магния ^{25}Mg в клетках *E.coli* // Хим. Физика, 2012, № 31(7): 1-8.

Метод описания химических сдвигов рентгеновских эмиссионных спектров молекул и твердых тел.

Ломачук Ю.В.^{1,2}, Титов А.В.^{1,2}

1. Петербургский институт ядерной физики, Гатчина
2. СПбГУ, С-Петербург

Возможности рентгеновской эмиссионной спектроскопии в качестве уникального неразрушающего метода контроля физико-химического состояния атомов актиноидов, лантаноидов и переходных металлов в объеме образца ограничены, прежде всего, трудностью интерпретации экспериментальных данных. Перспективность установления связи между измеряемым спектром и состоянием атома в соединении путем прямого моделирования электронной структуры и спектров весьма очевидна. Однако такой подход до сих пор не получил широкого распространения как из-за чрезвычайной трудоемкости традиционных схем релятивистских расчетов твердых тел и других сложных объектов, так и из-за численной неустойчивости оценок величин химических сдвигов, небольших по сравнению с энергией рентгеновских переходов. Нами предложен эффективный метод определения химических сдвигов [1] путем расчета электронной структуры химических соединений с использованием релятивистского псевдопотенциала [2] и процедур апостериорного восстановления волновых функций вблизи атомных ядер [3].

Основное преимущество этого метода заключается в полностью релятивистском (четырёхкомпонентном) описании основных оболочек, между которыми происходит рентгеновский переход, достигаемом на основе двухкомпонентного (с учетом зависящих от спина взаимодействий) или даже однокомпонентного (скалярно-релятивистского) расчета электронной структуры соединений с явным рассмотрением только валентных и субвалентных оболочек.

Представлены результаты расчетов химических сдвигов K α - и L-линий катионов металлов IV-й группы относительно нейтральных атомов и внутриостовных переходов на свинце в различных соединениях по отношению к нейтральному атому. Работа поддержана грантом РФФИ № 13-03-01307а и НИР из средств СПбГУ, грант № 0.38.652.2013.

1. Ю.В. Ломачук, А.В.Титов, *Препринт ПИЯФ №2890* (2012).
2. N.S. Mosyagin, A.V. Zaitsevskii, A.V. Titov, *Int. Rev. At. Mol. Phys.* **1**, 63 (2010).
3. A.V.Titov, N.S.Mosyagin, A.N.Petrov, D.DeMille, *Progr.Theor.Chem.Phys.*, **B15**, 253 (2006).

Особенности проницаемости пористых металлооксидных покрытий, полученных алкоксометодом

Лукьянова Н.И.¹, Кирсанкин А.А.², Цодиков М.В.¹, Тепляков В.В.¹

1. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, Москва

2. ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

Работа посвящена созданию мембранно-каталитических систем, синтезированных на основе мембраны Trumem® с покрытием из рутила (размер пор 0,1 мкм) и смешанных оксидов алюминия и титана (размер пор 0,05 мкм), с внесенным во внутренние каналы пор катализатором состава $ZnO \cdot Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3$ и дополнительным газоселективным покрытием эмпирической формулы $P_x Ti_{1-0,5x} O_{2\pm\delta}$.

Исследование газопроницаемости двух гибридных мембран по He , N_2 , CO_2 и C_3H_8 от температуры и перепада давления показало, что после формирования 15-ти слоев фосфортитанатного оксида реализуется селективность проницаемости по Кнудсену. Показано, что выбранные условия синтеза обеспечивают бездефектное покрытие по всей площади мембраны.

Найдено, что применение вакуумной интегральной методики для исследования газопроницаемости позволяет добиться воспроизводимого эффекта анизотропии проницаемости для всех исследуемых газов. Однако система, полученная на основе подложки с величиной пор 0,1 мкм, не обладает анизотропией проницаемости, в то время как система на основе подложки с порами 0,05 мкм проявляет высокое значение анизотропии проницаемости в зависимости от направления потока. Так, например, для азота анизотропия проницаемости составляет 55%, а для гелия 46%.

Методами атомно-силовой и туннельной микроскопии исследована морфология поверхностей полученных мембран, поверхность системы, полученной на основе подложки с порами 0,05 мкм, характеризуется дисперсными «островковыми» покрытиями, более плотно примыкающими друг к другу по сравнению с мембраной на основе подложки с величиной пор 0,1 мкм.

Полученные каталитические мембраны с газоселективными свойствами будут использованы для изучения каталитического разложения изопропанола с возможностью мембранного удаления продуктов из зоны реакции для обеспечения сдвига химического равновесия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-03-00777-а. Авторы выражают благодарность О.В. Бухтенко за помощь в проведении синтеза, М.В. Гришину и Б.Р. Шубу за изучение структуры мембран и помощь в интерпретации полученных результатов.

Фликкер-шумовая газовая сенсорика

Маковийчук М.И.
ЯФ ФТИ РАН, г. Ярославль

Основным подходом к построению сенсорных систем, обладающих селективностью, является создание матриц из сенсоров, каждый из которых имеет высокую чувствительность к какому-либо определенному газу. При этом реакция элемента сенсорной матрицы на «не свой» газ должна быть минимальна. Откалибровав каждый сенсор на концентрацию газа, который он должен «чувствовать», можно получить систему, позволяющую определять состав газовой среды для смеси определенных компонентов.

Такой матричный сенсор будет «чувствовать» столько газов, сколько он имеет элементов. Получение высокой селективности к заданному газу для каждого элемента является не простой задачей. Также необходимо обеспечить высокую стабильность характеристик каждого элемента в течение срока эксплуатации.

Для решения данных проблем предлагается использовать метод адсорбционно-десорбционной фликкер-шумовой спектроскопии (АДФШС). Для данного метода требование отличия реакций элементов на газы не обязательно, так как отклик измеряемой методом АДФШС спектральной плотности флуктуаций сопротивления на каждый сорт адсорбированных молекул наблюдается на определенной частоте - частоте излома лоренциана. Поэтому матричный элемент будет «чувствовать» столько сортов молекул, сколько будет идентифицировано частот излома. Чем больше (идентичных) матричных элементов (больше площадь газочувствительного слоя – больше адсорбированных молекул) тем интенсивнее будет фликкер-шумовой сигнал.

С целью увеличения чувствительности, селективности и стабильности рабочих характеристик фликкер-шумовых шумовых газовых сенсоров, предлагается в технологии их производства использовать КНИ-подложки. Фундаментальной проблемой, имеющей непосредственное отношение к совершенствованию технологии изготовления сенсорной матрицы, является изоляция ее элементов. Радикальным технологическим средством является изоляция глубокими канавками. Такие канавки, имеющие окисные стенки с диэлектрическими (SiO_2) наполнителями, изолируют друг от друга элементы сенсорной матрицы.

Исследование процесса агломерации при горении ЭКС на основе нитраминов

Мееров Д.Б., Моногаров К.А., Брагин А.А.
ИХФ РАН, Москва

Работа направлена на поиск и разработку методов регулирования баллистических характеристик перспективных смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) на основе нитраминов, перхлората аммония (ПХА), алюминия и активного связующего. Эксперименты показывают, что одним из возможных методов регулирования скорости горения таких составов является изменение дисперсности окислителя и нитрамина при постоянном размере частиц алюминия.

Целью исследования является экспериментальная оценка процесса агломерации и полноты сгорания металлического горючего в исследуемых составах.

Методом вращающегося барабана отобраны конденсированные продукты сгорания (КПС), проведен их термический анализ, вольюмометрическим методом определено содержание активного алюминия в КПС, методом лазерной дифракции получено распределение частиц конденсированных продуктов сгорания по размеру.

Для повышения точности определения распределения частиц КПС по размеру разработана методика их разделения на фракции, отжига КПС от остатков пиролиза связующего, последующего измерения распределения частиц каждой фракции и заключительной «сшивки» полученных результатов. Получено, что зависимости объемного распределения частиц КПС по размерам имеют три моды. Первая - с максимумом от 0.5 до 1 мкм - соответствует высокодисперсным частицам оксида алюминия, образующимся при окислении паров алюминия. Вторая мода с максимумом 2-5 мкм совпадает с максимумом распределении частиц исходного порошка алюминия и соответствует окислившимся частицам исходного алюминия. Третья мода с максимумом от 60 до 260 мкм соответствует частицам – агломератам, в состав которых входит непрореагировавший алюминий, содержание которого определяет величину химических потерь удельного импульса в камере сгорания двигательной установки.

В работе экспериментально установлено, что совместное уменьшение размера частиц ПХА и увеличение частиц НМХ приводит к повышению скорости горения составов, уменьшению размера агломератов и увеличению полноты сгорания алюминия.

Анализ краевых условий формирования ударных волн на физических границах системы «поток излучения (лазер) – оптическая мембрана (подложка) – КЭМ – жесткий упор». Исследование ударно-волнового и напряженно-деформированного состояния КЭМ при инициировании.

Михайлов А.В.

ТулГУ, Тула.

Известно, что «сверхбыстрое и экономичное» инициирование детонации в структурно- и оптически- неоднородных рецептурах конденсированных энергетических материалов (КЭМ), может быть достигнуто с применением мощных потоков когерентного излучения – высокочастотного лазера [1].

Анализ процессов лазерного инициирования детонации КЭМ позволил выявить определяющее влияние «глубокой» генерации сверхзвуковых возмущений – ударных волн (УВ), а также их суперпозиционное взаимодействие на физических границах фазовых и «акустических» разделов, по характерному свойству распределенной динамической жесткости или волновому импедансу.

Согласно теории ударно-волновых процессов в сплошных средах с распределенной динамической жесткостью [2], если импеданс второй (принимающей) среды G_2 больше волнового импеданса первой (генерирующей) среды G_1 , тогда при движении УВ от границы данных сред будут распространяться две волны: отраженная и проходящая (преломленная). Если же волновой импеданс второй среды G_2 меньше волнового импеданса первой G_1 , то в этом случае отраженная волна в первой среде является волной разрежения (разгрузки), а проходящая (преломленная) волна во второй среде будет ударной.

Амплитудные значения давления на фронте отраженной Δp_1 и преломленной Δp_2 волны определяются алгебраическими выражениями:

$$\Delta p_1(\vec{n}, t) = \rho_1 D_1 \frac{\partial U_1}{\partial t} \times \frac{G_1 - G_2}{G_1 + G_2}, \quad \Delta p_2(\vec{n}, t) = \rho_1 D_1 \frac{\partial U_1}{\partial t} \times \frac{2G_2}{G_1 + G_2},$$

где D_1 – скорость ударной волны, определяемая эмпирическим уравнением ударной адиабаты, \dot{U}_1 – массовая скорость. Таким образом, интенсивность генерации (модуль) и направление (знак) распространения отраженных и преломленных волн определяются избыточным волновым импедансом.

По определению [2,3], КЭМ обладает минимальной динамической жесткостью (для бризантных КЭМ, волновой импеданс G не превышает $6 \cdot 10^6$ кг/м²с). Таким образом, период интенсивного облучения КЭМ сопровождается парным силовым воздействием: преломленной волны – со стороны оптической мембраны и отраженной волны – со стороны жесткого упора. Вычисление амплитудных значений давления определяет необходимые и достаточные условия для последовательного вычисления и исследований ударно-волнового и напряженно-деформированного состояния КЭМ при инициировании [4-6].

ССЫЛКИ на литературу.

1. Чернай А.В. К вопросу о механизме инициирования взрывчатых составов лазерным моноимпульсом. // Химическая физика. 1996. Т.15, №3. – С.134-139.
2. Орленко Л.П. Поведение материалов при интенсивных динамических нагрузках. – М.: Машиностроение, 1968. – 162 с.
3. Энергетические конденсированные системы (ЭКС). Краткий энциклопедический словарь. / Под ред. акад. В.П.Жукова, 2-е изд. – М.: Янус-К, 2000. – 604 с.
4. Самарский А.А., Михайлов А.П. Математическое моделирование: идеи, методы, примеры. – М.: Физматлит, 2005. – 220 с.
5. Мейдер Ч. Численное моделирование детонации. – М.: Мир, 1985 – 384 с.
6. Митрофанов В.В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. – Новосибирск: Ин-т гидродинамики СО РАН, 2003. – 201 с.

Горение микро- и нанодисперсных термитов в замкнутом объеме

Моногаров К.А., Муравьев Н.В., Пивкина А.Н.
ИХФ РАН, Москва

Термитные составы Al/Fe_2O_3 и Mg/Fe_2O_3 перспективны для использования в космосе в качестве пиротехнических источников тепла. Для миниатюризации и повышения эффективности таких устройств предложено использовать композиции из нанодисперсных компонентов. В работе экспериментально исследован процесс распространения волны горения в таких составах, запрессованных в герметичную стальную трубку, для определения скорости и температуры горения при возрастающем давлении.

Зависимость скорости горения от давления для термита Mg/Fe_2O_3 определяется пористостью композиции (ε): при $24\% < \varepsilon < 37\%$ закон горения имеет вид $U=3.9*P^{0.64}$, а при $39\% < \varepsilon < 55\%$ скорость горения значительно выше и изменяется по закону $U=11.3*P^{0.54}$. Таким образом, значение $\varepsilon = 38\%$ разделяет два режима распространения волны горения, различающиеся вкладом конвективного механизма предварительного разогрева состава: горячие газы, образующиеся при горении термита, приводят к значительному повышению давления внутри трубки, при этом поток горячих газов проникает в непрореагировавший состав и разогревает его. Повышение пористости способствует возрастанию доли конвективного прогрева.

Зависимость скорости горения нанодисперсных термитов от давления соответствует прямой $U(P)$ для микродисперсного состава Mg/Fe_2O_3 с пористостью менее 38%, но абсолютные значения скорости

ниже, что обусловлено меньшим давлением, развиваемым внутри герметичной стальной трубки.

Для микродисперсного термита Al/Fe_2O_3 в исследованном диапазоне пористостей (40-50%) наблюдается монотонный рост скорости горения от 40 до 70 мм/с при увеличении пористости. При этом скорость горения нанодисперсного термита Al/Fe_2O_3 (при пористости 32%) значительно выше, чем у микродисперсного и равна 140 мм/с.

Оценка температуры продуктов горения композиций Mg/Fe_2O_3 из компонентов микронного размера, по данным измерения температуры поверхности трубки, не зависит от средней пористости и составляет 3140 – 3280 К, что отличается от адиабатической температуры реакции менее, чем на 3%. Для нанотермитов температура горения на 500 К ниже, чем для микронных, что, по-видимому, связано с меньшей активностью наноразмерного порошка магния.

Геометрические факторы образования очагов теплового взрыва

Крупкин В.Г., Мохин Г.Н.
ИХФ РАН, Москва

Зажигание конденсированных веществ чаще всего начинается с образования горячих очагов [1, 2]. Такие очаги могут возникать вследствие неоднородности структуры вещества или неравномерности нагрева из-за наличия выступов, трещин или шероховатости поверхности. В настоящей работе изучаются закономерности образования очагов теплового взрыва в теле произвольной геометрической формы при нагреве поверхностью постоянной температуры.

Задача о тепловом взрыве хорошо изучена для тел правильной геометрической формы, таких как сфера, цилиндр или пластина [3]. Для тел произвольной формы разработаны приближенные методы определения критических условий воспламенения. В них используется понятие эквивалентной сферы, вписанной в тело, радиус которой дает приближенную оценку критических условий, а также эмпирические факторы для различных тел, обладающих центром симметрии [4].

В настоящей работе проанализирована структура решения уравнения теории теплового взрыва с химическим источником тепла вблизи точки с максимальной температурой, то есть в области горячего очага. Показано, что критические условия воспламенения определяются размерностью задачи и структурой изотерм в области очага. Изотермы вблизи очага – это вложенные эллипсы в двумерном случае и вложенные эллипсоиды в трехмерном случае.

Предлагается вместо эквивалентной сферы использовать более общее понятие эквивалентного эллипса (в двумерном случае) или эллипсоида (в трехмерном случае). На основе данного подхода получены формулы,

выражающие связь условий теплового взрыва с геометрическими параметрами тела. Найдены выражения для критических условий теплового взрыва двух- и трехмерных тел эллипсоидальной формы и некоторых других геометрических конфигураций. Предложена процедура нахождения критических условий в теле произвольной формы с использованием понятий эквивалентного эллипса или эллипсоида.

1. Merzhanov A. G. // Combust. Flame. 1966. V. 10. № 4. P. 341.
2. Joshi K. A., Raghavan V., Rangwala A. S. // Combust. Flame. 2012. V. 159. № 1. P. 376.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 3 изд. М.: Наука, 1987. 502 с.
4. Boddington T., Gray P., Harvey D. I. // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1971. V. 270. № 1207. P. 467.

О физической природе слоистого строения многоэлектронного атома

Новосадов Б.К.
ГЕОХИ РАН, Москва

В данном исследовании автор поставил задачей исследовать состояния атома, не прибегая к одночастичным моделям и феноменологическому принципу Паули, и показать, что решения уравнения Шрёдингера не содержат конденсатных состояний, а стало быть, отпадает необходимость в применении какого-либо принципа заселения. При этом выясняется физическая причина слоистого строения атома. Анализ уравнения Шрёдингера показывает, что система электронов в атоме (также и в молекулах) самоорганизуется в слоистую структуру в результате отталкивания частиц. Отталкиванием частиц объясняются также периодические (пилообразные) закономерности потенциалов ионизации атомов и их ионов, причем ведущим параметром является именно число электронов, поскольку в атомных ионах при постоянном заряде ядра и переменном числе электронов также появляется периодическая закономерность в изменении потенциалов ионизации. Оценка основных состояний атомов лития, бериллия и бора согласуется с экспериментальными данными.

В системах с притяжением частиц (например, гравитирующие массы) происходит как раз конденсация частиц в компактную структуру. Заметим, что в атомах и молекулах притяжение магнитных моментов электронов также приводит к их небольшой «конденсации» (это находит отражение в одноэлектронном правиле Паули: два электрона с противоположно направленными магнитными моментами на одной орбитали!).

Исследована асимптотика многоэлектронной волновой функции и получена асимптотическая формула спектра многоэлектронного атома

$$E_{qv} = \frac{-\langle V(\tau, \omega) \rangle_q^2}{8 \left(\nu + q + \frac{3n-1}{2} \right)^2},$$

где n – число электронов в атоме, ν – целое квантовое число, q – угловое квантовое число, матричный элемент представляет собой интеграл по угловым переменным электронов от потенциальной функции многоэлектронного уравнения Шрёдингера.

Структура и свойства нанокompозитов никель/поли-п-ксилилен, синтезированных методом полимеризации из газовой фазы

Озерин С.А.

ИСПМ РАН, Москва

С целью выяснения возможности создания биосовместимых сенсоров магнитного поля были проведены исследования магнитных свойств нанокompозитов на основе матрицы поли-п-ксилилена с наночастицами Ni, синтезированных методом полимеризации из газовой фазы. Поскольку наиболее удобным способом фиксации сигналов датчиков являются электрические величины (изменения напряжения на контактах к образцу) исследования магнитных свойств этих образцов проводили путем измерения их гальваномагнитных свойств (магнетосопротивление и эффект Холла).

Полученные пленки демонстрируют металлический характер проводимости, а именно линейный рост сопротивления с увеличением температуры. Температурный коэффициент сопротивления таких пленок оказался равным $\alpha = 0.015 \text{ K}^{-1}$, что всего вдвое превышает известное значение α для чистого никеля.

По результатам измерения эффекта Холла в исследуемых пленках было установлено, что они обладают электронным типом проводимости. Зависимость холловского сопротивления R_{xy} от магнитного поля при комнатной температуре, в отличие от обычного поведения, характерного для немагнитных материалов, нелинейна. Такая кривая типична для ферромагнетиков.

Вклад аномальной компоненты в холловское сопротивление был исследован для анализа особенностей магнитного упорядочения пленок. При гелиевых температурах амплитуда аномального эффекта Холла в 7.7 раза превышает его амплитуду при комнатной температуре. Это позволяет сделать вывод о сходном отношении намагниченностей насыщения в этих же условиях. Отсюда можно заключить, что температура Кюри в исследованных пленках хотя и превышает комнатную, но незначительно. В исследованных образцах имеется магнитный гистерезис с коэрцитивной

силой $H_c \sim 0.5$ кЭ. Наблюдаемая петля магнитного гистерезиса смещена в сторону положительных значений магнитного поля, значения H_c составляют – 0.46 и 0.64 кЭ.

Наряду с аномальным эффектом Холла в этих пленках было зафиксировано хотя и слабое, но вполне измеримое, отрицательное магнетосопротивление, величина которого составляла 0.4% в полях до 6 кЭ.

В целом представленные результаты демонстрируют, что биосовместимые системы ППК + Ni являются ферромагнитными (при низких температурах демонстрируют магнитный гистерезис) и оказываются чувствительными к внешнему магнитному полю.

Закономерности образования и роста заряженных неорганических частиц в присутствии полиэлектролитов различной природы.

Озерин А.С., Манойлина О.А., Колесниченко Е.В.
ВолгГТУ, г.Волгоград

Развитие исследований в области органо-неорганических гибридных наноконпозиций в последнее десятилетие привело к созданию новых направлений - гибридные нанокристаллы, твердые композиции и пленки; неорганические наночастицы, функционализированные органическими соединениями и реакционноспособными полимерами; жесткие и эластичные наноконпозиции типа "ядро-оболочка" и ряд других. Значительная часть таких работ связана с изучением закономерностей синтеза незаряженных неорганических частиц в присутствии полимеров и изучению свойств образовавшихся поликомплексов в результате взаимодействия: растущая частица – полимер. Изучению закономерности образования и роста заряженных частиц в присутствии полиэлектролитов различной природы и функциональности в водных растворах уделено меньшее внимание. Это связано с тем, что большинство подобных дисперсии коллоидных частиц, являясь лиофобными золями, термодинамически неустойчивы. Изменение физико-химических свойств таких частиц (размер, заряд, функциональность) либо строго ограничены исходной методикой синтеза, либо подвержены влиянию большого числа факторов (рН, ионная сила и т.д.), в результате чего может происходить как полное разрушение частиц, так и неконтролируемое изменение их параметров. В данной работе в качестве «модельной системы» была выбрана дисперсия заряженных частиц хлорида серебра. Были изучены закономерности образования и роста заряженных частиц в присутствии неионогенных полимеров и полиэлектролитов в водных растворах. Оценена возможность изучения кинетических закономерностей формирования частиц и влияния факторов (функциональность полиэлектролита, молекулярная масса и концентрация полимеров) на кинетику процесса.

Современное состояние термохимии органических свободных радикалов

Орлов Ю.Д.¹, Туровцев В.В.^{1,2}

1. ТвГУ, Тверь,
2. ТГМА, Тверь.

Термохимия органических свободных радикалов, как источник ключевых и труднодоступных количественных данных занимает особое положение в химической физике. В мировой литературе имеется только одна монография, всесторонне рассматривающая указанное направление (Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш. «Термохимия органических свободных радикалов», М.: Наука, 2001, -304 с.). Результаты исследований, полученные за последние 10 лет, требуют дополнения и уточнения материала этой монографии при рассмотрении экспериментальных и расчетных методов, а также по части анализа и расширения фонда соответствующих количественных данных. Нами проводится соответствующая работа, ее промежуточные результаты рассматриваются в предлагаемом сообщении.

Развитие экспериментальной базы термохимии органических свободных радикалов в обозначенный период не привело к созданию надежных, метрологически аттестованных методов. База количественных данных по энтальпиям образования органических свободных радикалов, в которой было представлено (в указанной монографии) 479 соединений увеличилась почти вдвое. Нами проведен анализ и систематизация данных (с экспертизой численных значений) для углеводородных и кислородсодержащих (алифатических) органических радикалов.

Ключевыми величинами термохимии органических свободных радикалов являются энергии диссоциации химических связей. Особого внимания заслуживает разработка новых методов пересчета энергий диссоциации связей из данных кинетических и спектроскопических измерений. Предпринятые в ряде работ попытки осуществления соответствующих расчетов, по сути дела ведут к созданию новых шкал «кинетических» и «спектроскопических» энергий связей, приводящих к ошибочным результатам и неверным представлениям.

Особого внимания заслуживают расчетные методы термохимии органических свободных радикалов, как феноменологические, так и квантовые. Новые подходы, обозначившиеся в обоих направлениях, не являются пионерскими. Весьма перспективным представляется смешанный подход базирующийся на квантовомеханическом обосновании фрагментации соединений в рамках «квантовой теории атомов в молекуле».

Особенности диагностики реакционноактивных наноразмерных компонентов энергоёмких композитов

Павловец Г.Я.¹, Мелешко В.Ю.¹, Романова И.П.¹, Матюшин Ю.Н.²

¹ВА РВСН имени Петра Великого, г. Москва

²ИХФ РАН, г. Москва

Нанодисперсные порошки находят широкое применение в различных энергоёмких композициях (ЭК) в качестве модификаторов характеристик, обеспечивая улучшение комплекса их свойств. При этом качество нанодисперсных компонентов (НДК) оказывает большое влияние на основные характеристики ЭК.

Известно множество методов получения нанодисперсных порошков в качестве потенциальных компонентов ЭК. Однако особые свойства наночастиц, в том числе пирофорность, склонность к агломерации и гигроскопичность, влияние способа получения на их фазовый состав и структуру, требуют наличия достоверных данных об основных характеристиках и свойствах нанопорошков, предлагаемых к применению.

Учитывая особые свойства НДК и их влияния на эффективность ЭК, обоснован перечень показателей качества, необходимых для контроля на этапах производства нанокomпонентов и их подготовки к применению. Большое значение при этом приобретают методы диагностики наночастиц. Для анализа применяют как методы классической аналитической химии, так и специальные методы для анализа специфических характеристик, например, размера наночастиц.

Показатели качества нанодисперсных компонентов ЭК, подлежащих контролю, в том числе массовую долю основного вещества в металлических горючих предлагается определять методом калориметрии сжигания с использованием калориметра «Тантал», а гранулометрический состав и средний размер частиц-методом диффузионной спектроскопии с использованием аэрозольного спектрометра ДАС-2702 совместно с автоматической системой диспергирования НДК. Данные методы реализованы в конкретных аттестованных средствах и обеспечивают определение теплоты сгорания веществ с погрешностью 0,1% и менее и среднего размера частиц с погрешностью 10%. Для применения указанных методов и соответствующих средств разработаны способы подготовки проб, позволяющие сохранить качество образцов в процессе анализа.

В целом полученные результаты исследований подтвердили работоспособность методик определения массовой доли металлического горючего в порошках различной дисперсности калориметрией сжигания, а также среднего размера частиц и распределения частиц по размерам нанодисперсных порошкообразных материалов методом диффузионной спектроскопии.

Размерный эффект при синтезе SBA-15 с участием фторидов

Парфенов В.А.¹, Пономаренко И.В.¹, Кирик С.Д.²

1. ИХХТ СО РАН, г. Красноярск

2. ФГАОУ ВПО «СФУ», г. Красноярск

SBA-15 – мезопористый мезоструктурированный силикатный материал, имеющий упорядоченную мезоструктуру в виде гексагональной укладки цилиндрических пор по типу пчелиных сот. Параметр ячейки лежит в диапазоне 100-120Å. В настоящем сообщении представлены результаты по изучению влияния фторид-ионов на синтез и конечные свойства SBA-15.

Для синтеза SBA-15 использовался ПАВ (Pluronic P123) в качестве структурирующего агента и тетраэтоксисилан (TEOS) как источник кремнезема. После введения TEOS в кислый раствор ПАВ (1.6М HCl) реакционная смесь термостатировалась при 45°C в течение 24 часов при перемешивании (первичное осаждение – ПО), а затем выдерживалась еще 48 часов при 80°C в статических условиях (гидротермальная обработка – ГТО). По окончании ГТО материал прокаливался на воздухе при 550°C. В качестве добавок применялся фторид аммония, который вводился в реакционную смесь ($0.02 \leq F^-/Si \leq 0.10$) на стадиях осаждения и ГТО. Полученные образцы были проанализированы методами рентгеновской дифракции (полнопрофильный анализ), газовой адсорбции и пикнометрии.

Синтез SBA-15 без применения фторидов приводит к мезосиликату с параметром ячейки 111-113Å и диаметром пор 82-85Å. Толщина стенки между порами составляет 28-29Å. Удельный объем пор – 1.0-1.1см³/г, удельная поверхность около 900м²/г. «Малые» количества фторида ($F^-/Si=0.02$) при ПО вызывают рост размера пор до 91-96Å, а при $F^-/Si=0.10$ формируется неупорядоченный продукт с размером пор 95-100Å. Введение фторидов при ГТО увеличивает размер пор прокаленного материала SBA-15 на 30% (до 106Å), толщина стенки не превышает 20Å. Плотность силикатной стенки для «стандартного» SBA-15 близка к 2.0г/см³, в то время как в присутствии фторида плотность повышается до 2.2г/см³. Прокаливание «стандартного» SBA-15 сопровождается уменьшением параметра ячейки на 10-15Å, а «фторидного» на 2-3Å. Значения параметров решетки SBA-15 после ГТО во всех случаях близки (123-125Å). Удельный объем пор в присутствии фторид ионов возрастает до 1.4см³/г, за счет более высоких значений параметра ячейки прокаленного материала и более тонкой стенки. Удельная поверхность, напротив, уменьшается до 550м²/г, что связано со сглаживанием шероховатостей силикатной стенки. На это указывает близость экспериментальных и расчетных (исходя из геометрических характеристик структуры и плотности силиката стенки) значений удельной поверхности «фторидных» материалов.

Корректное измерение каталитической активности

Пахаруков И.Ю.
ИК СО РАН, Новосибирск

Подготовка квалифицированных молодых специалистов в области кинетики и катализа, владеющих современными методами исследования гетерогенных катализаторов, всегда будет находиться в центре внимания специализированных кафедр университетов и вузов химического профиля. По своему смыслу параметр «каталитическая активность» предназначен для сравнения различных катализаторов по их способности ускорять реакцию с целью, например, выбора наиболее активного катализатора. Точное экспериментальное определение значений кинетических параметров позволяет не только корректно сравнивать различные катализаторы, но и осуществлять разработку процесса или проектирование нового реактора для промышленности.

В данной работе рассматриваются возможности использования различных кинетических характеристик каталитического процесса (скорости реакции, степени превращения и т. д.) в качестве меры каталитической активности. В основном в практике катализа в качестве величины активности используется степень превращения или температура достижения заданной конверсии. Однако использование данных величин не является корректным, поскольку, отсутствует пропорциональность между количественными характеристиками катализатора (такими как масса навески и размер частиц нанесенного активного компонента) и степенью превращения. Показано, что единственной количественно обоснованной характеристикой (мерой) каталитической активности является только стационарная скорость реакции, отнесенная к количественной характеристике, ответственной за проявление каталитических свойств, например, к массе навески и доступной поверхности катализатора, к числу активных центров и т.п.

Также уделено внимание возможным способам проведения каталитического кинетического эксперимента в лаборатории. Сравняются статические и проточные, интегральные и дифференциальные, точные и приближенные методы, рассмотрены их преимущества и недостатки. Показано, что наиболее корректным и точным методом определения стационарной скорости каталитической реакции является точный дифференциальный метод (одним из наиболее точных вариантов реализации которого является проточно-циркуляционный метод) предложенный в 1950 г. М. И. Темкиным и С. Л. Киперманом. Выполнение работы поддержано грантом Президента РФ (МК-6688.2012.3).

Прогнозирование "состав- структура- функциональные свойства" электрокерамических материалов с использованием методов химической информатики

Киреева Н.В.^{1,2}, Зотова А.Е.³, Первов В.С.³

1. ИФХЭ РАН, г. Москва
2. МФТИ, г. Долгопрудный
3. ИОНХ РАН, г. Москва

Работа посвящена разработке новых методов химической информатики для прогнозирования функциональных свойств электрокерамических материалов. На протяжении многих лет, разработка новых материалов в этой области осуществлялась в основном за счет скрининга по экспериментальным данным. Используемая база данных содержит обширную информацию (более 1000 записей) о электропроводящих свойствах поликристаллических неорганических неметаллических материалов. Электрокерамические материалы представляют интерес для использования в телекоммуникационном оборудовании; ионпроводящие мембраны являются объектом повышенного интереса при разработке топливных элементов и аккумуляторов.

Для разработки прогностических моделей использовался широкий спектр методов машинного обучения, включающий нейронные сети, метод опорных векторов, метод k ближайших соседей, деревья решений и т.д. Разработанные модели должны обеспечить взаимосвязь между составом и функциональными свойствами электрокерамических материалов.

Полученные результаты являются первым этапом в разработке системы, позволяющей рационализировать разработку новых перспективных электрокерамических материалов.

Основные результаты получены для мембран с повышенной ионной проводимостью по кислороду, ответственных за эксплуатационные характеристики твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Анализ сверхтонкой структуры для оценки погрешности расчета P,T-нечетных эффектов в двухатомных молекулах

Петров А.Н.^{1,2}, Скрипников Л.В.^{1,2}, Мосягин Н.С.^{1,2}, Титов А.В.^{1,2}

1. ПИЯФ, Гатчина
2. СПбГУ, Санкт-Петербург

Наиболее важным свойством определяющим перспективность молекулы для поиска электрического дипольного момента (ЭДМ) электрона является *эффективное* электрическое поле, E_{eff} , которое может быть получено *только* в прецизионных расчетах электронной структуры. Поэтому расчет сверхтонких констант крайне важен для оценки погрешности расчета E_{eff} .

Как было показано ранее [1], для двухатомных молекул с проекцией электронного момента $\Omega=1/2$ и с основным вкладом в E_{eff} от “s” и “p” электронов (YbF, PbF и др) сверхтонкие константы A_{\parallel} и A_{\perp} дают важную информацию для оценки погрешности расчета E_{eff} . В тоже время, для молекул с проекцией $\Omega=1$ (WC, HfF⁺ и др) $A_{\perp}=0$, что затрудняет оценку надежности расчета E_{eff} . Нами показано, что анализ возмущения сверхтонкой структуры в результате взаимодействия с другими электронными состояниями может восполнить “потерянную” информацию.

Поиск ЭДМ на двухатомных молекулах, по сути, есть высокоточные спектроскопические эксперименты. В результате уже проведенных экспериментов сверхтонкая структура первых вращательных уровней молекулы PbF известна с высокой точностью [2]. Оказалось, что с помощью стандартных эффективных гамильтонианов спектр PbF описать не удастся. Нами изучены ряд дополнительных эффектов и показано, что для описания спектра необходимо учитывать центробежные поправки для перпендикулярной составляющей сверхтонкой константы A_{\perp} .

Работа поддержана грантом СПбГУ на фундаментальные исследования из федерального бюджета № 0.038.652.2013 и грантом РФФИ № 13-02-01406.

Литература

[1] M.G. Kozlov, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 30, L607 (1997)

[2] R. J. Mawhorter et al, Phys. Rev. A 84, 022508 (2011)

Быстрые процессы в фотофизике I₂-замещенного BODIPY

Поздняков И.П.¹, Аксёнова Ю.В.², Мельников А.А.³, Кузнецова Р.Т.², Гривин В.П.¹, Плюснин В.Ф.¹, Березин М.Б.⁴, Семейкин А.С.⁴, Чекалин С.В.³

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

2. Томский государственный университет, Томск

3. ИСАН, Троицк, Московская обл.

4. ИХР РАН, Иваново

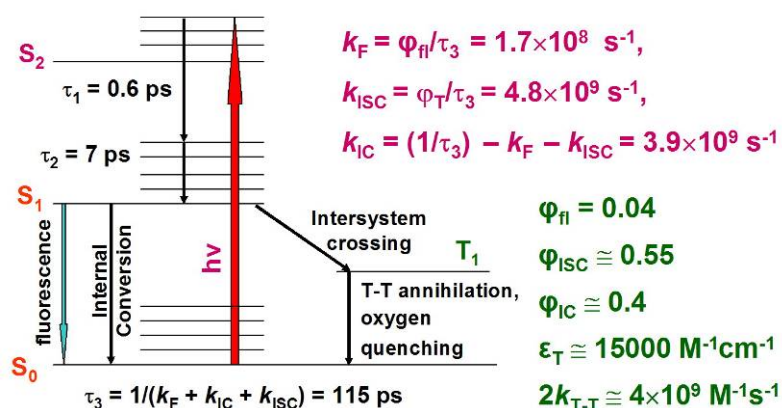
Производные порфиринов и BODIPY имеют большие перспективы для использования в фотодинамической терапии, в разработке химических сенсоров, оптических устройств и активных лазерных сред. Систематический поиск и синтез наилучших кандидатов для медицинских и промышленных применений требует детальной информации об основных фотохимических и фотофизических свойствах данных соединений.

Пикосекундная динамика наблюдаемая при фемтосекундном (400 нм, вторая гармоника титан-сапфирного лазера, длительность импульса 100 фс) возбуждении I₂-BODIPY (4,4-дифтор-2,6-дийод-1,3,5,7-тетраметил-4-бор-3а,4а-диазо-s-индацена) может быть описана последовательным протеканием следующих процессов: сверхбыстрая (0.6 пс) внутренняя S₂ –

S_1 конверсия, колебательная релаксация "горячего" S_1 состояния (7 пс) и интеркомбинационная конверсия (115 пс) в долгоживущее T_1 состояние.

Наносекундный импульсный фотолиз I_2 -BODIPY (532 нм, вторая гармоника неодимового лазера, длительность импульса 6 нс) был использован для определения спектрально-кинетических свойств T_1 состояния. Были определены коэффициент Т-Т поглощения (ϵ_T^{670}), квантовый выход (Φ_T) и константы скорости гибели T_1 состояния в реакциях с кислородом и Т-Т аннигиляции ($2k_{T-T}$). Общая схема фотопроцессов для I_2 -BODIPY представлена на Рисунке.

Таким образом, фотофизика I_2 -BODIPY была детально исследована методами наносекундного импульсного фотолиза и фемтосекундной спектроскопии. Были определены природа, спектральные и кинетические свойства возбужденных состояний, что дает полезную информацию для дальнейшего практического использования данного соединения.



Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 12-03-00482-а, 12-03-90800-мол_рф_нр и № 12-03-90802-мол_рф_нр)

Моделирование структуры и спектров красного флуоресцентного белка с помощью комбинированного метода квантовой и молекулярной механики

Поляков И.В.¹, Григоренко Б.Л.¹, Немухин А.В.^{1,2}

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. ИБХФ РАН, Москва

В данной работе мы применили современные методы квантовой химии для моделирования структуры красного флуоресцентного белка asFP595 в основном S_0 и возбужденном S_1 состояниях. Моделирование белков в рамках расчетной схемы производилось в рамках метода комбинированной квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ) в варианте электронного внедрения на основе программ Firefly[1] и Tinker[2], используя оригинальный интерфейс между ними.

В качестве начального приближения использовалась структура 2A50 из банка данных белковых структур PDB. Расчеты геометрических

параметров системы в основном состоянии проводились с помощью метода PBE0/6-31G**//AMBER, в возбужденном состоянии – CASSCF(10/9)/6-31G**//AMBER, а расчеты вертикальных переходов с использованием расширенной квазивырожденной теории возмущений ХМЦДРТ2 [3].

Рассчитанные энергии вертикальных переходов для анионной и нейтральной форм хромофора в белковом окружении находятся в хорошем согласии с известными экспериментальными данными по поглощению и флуоресценции красного белка. Найдены минимумы на поверхностях потенциальной энергии основного и возбужденного состояний, соответствующие катионной и цвиттерионной форме хромофорной группы.

Авторы выражают благодарность за предоставленное машинное время суперкомпьютеров НИВЦ МГУ имени М.В. Ломоносова[4], УГАТУ, МСЦ РАН и i-SCALARE МФТИ. Работа поддержана грантом РФФИ №12-03-31250.

1. Granovsky A. A., Firefly 7.1.G, URL <http://classic.chem.msu.su/gran/games>
2. Ponder J.W.. TINKER, URL <http://dasher.wustl.edu/tinker/>
3. Granovsky A.A.. J.Chem.Phys. 135, 214113 (2011)
4. Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В. Практика суперкомпьютера "Ломоносов" // Открытые системы. - Москва: Издательский дом "Открытые системы", 2012. – 7

Синглет-триплетное деление возбуждения в светособирающих комплексах пурпурных бактерий

*Проскуряков И.И., Клемина И.Б., Гудков Н.Д., Махнева З.К.
ИФПБ РАН, Пущино*

Эффективность использования энергии света при фотосинтезе повышается за счет светособирающих комплексов (ССК), содержащих большое число поглощающих свет пигментов. Электронное возбуждение затем направленно передаётся на реакционные центры (РЦ), где происходит запасующий энергию фотохимический процесс. ССК фототрофных бактерий содержат пигменты бактериохлорофилла (БХл) и каротиноидов (Кар), нековалентно связанные с белковой матрицей. Бактериохлорофиллы часто представлены двумя спектрально различающимися формами, В800 и В850, названными в соответствии с положениями максимумов поглощения. Полоса 850 нм принадлежит молекулам БХл, связанным экситонным взаимодействием. При поглощении света молекулами Кар, возбуждение передаётся на В800, затем на В850 и, наконец, на РЦ. Ранее [1] нами было показано, что параллельно переносу энергии происходит быстрое деление возбуждения $^1\text{Кар}^* \rightarrow ^3\text{Кар} + ^3\text{Кар}$, приводящее к генерации триплетных

состояний со спектрами ЭПР, имеющими характерную спиновую поляризацию. Процесс деления требует тесного контакта молекул-участников, однако рентгеноструктурные данные по ССК не показывают наличия необходимых контактов между молекулами Кар.

В данной работе мы проверили гипотезу об участии молекул БХл, лежащих в ССК на расстоянии от Кар, достаточном для перекрывания электронных оболочек. Было использовано явление фотовыцветания БХл В850 при возбуждении каротиноидов ССК бактерии *Allochrodatum minutissimum*. Проведённые методом ЭПР высокого временного разрешения эксперименты показали, что квантовый выход фотообразования $^3\text{Кар}$ падает почти линейно с выцветанием полосы В850. Этот эффект интерпретирован как результат участия БХл В850 в синглет-триплетном делении возбуждения. Поскольку триплетных состояний БХл при этом не образуется, было сделано предположение о виртуальном участии молекул БХл по типу суперобмена. Наблюдаемые свойства указывают на возможность участия в этом процессе всей системы экситонно-связанных бактериохлорофиллов В850. Интересно отметить, что в плёнках изолированных каротиноидов процесс синглет-триплетного деления возбуждения развивается в отсутствие молекул БХл за счет прямого взаимодействия молекул Кар. Авторы выражают благодарность фонду РФФИ (грант 12-04-00412а) за финансовую поддержку.

[1] И.Б. Кленина и др., *ДАН* (2011) **441**, с. 833; И.Б. Кленина и др., *Биофизика* (2013) **58**, с. 54.

Парциальное окисление метана в матричных горелочных устройствах

*Рахметов А.Н., Шаповалова О.В., Никитин Р.Н., Стрекова Л.Н.,
Захаров А.А., Шмелев В.М., Арутюнов В.С.*
ИХФ РАН, Москва

Перспектива более широкого использования природного газа не только в энергетике, но и в качестве нефтехимического сырья, требует разработки более эффективных методов его конверсии в химические продукты. Разрабатываемые в ИХФ РАН технологии конверсии природного газа в синтез-газ и его мало-эмиссионного сжигания в камерах сгорания ГТУ, базирующиеся на фундаментальных исследованиях процессов поверхностного горения, позволяют существенно расширить области технологического применения природного газа.

Экспериментальные исследования процессов горения углеводородных топлив вблизи поверхности проницаемых для газа твердых матриц показали, что переход от плоских матриц, широко применяемых в качестве источников ИК излучения, к геометрически замкнутым объемным матрицам позволяет значительно расширить пределы устойчивого горения.

В случае бедных смесей это позволяет достигать значений коэффициента избытка окислителя $\alpha = [\text{O}_2]/2[\text{CH}_4] > 2,2$, при этом температура продуктов сгорания составляет всего 1200-1300°C. При такой температуре выход оксидов азота NO_x составляет не более 1-5 ppm, в то время как благодаря высокой полноте сгорания в замкнутой полости матрицы выход CO также не превышает 1-5 ppm. Такой уникально низкий выброс вредных компонентов открывает возможность создания принципиально нового типа малоэмиссионных камер сгорания для ГТУ.

В случае богатых смесей достигаемые величины $\alpha < 0,4$ позволяют создавать простые и компактные устройства для конверсии углеводородных газов в синтез-газ – основной промежуточный продукт для получения из природного газа жидких топлив и других ценных химических продуктов. Такая технология много проще и производительнее существующих методов получения синтез-газа, сложность которых является одним из главных факторов, сдерживающих развитие газохимии.

Таким образом, использование проницаемых объемных матриц для конверсии углеводородов открывает реальные перспективы создания нового поколения различных технологических процессов на базе поверхностного парциального окисления природного газа.

Динамика разделения зарядов из второго возбужденного состояния и последующей рекомбинации в производных цинк-порфирина

Рогозина М.В., Ионкин В.Н., Иванов А.И.
ВолГУ, Волгоград

Современная лазерная техника, обладающая высокой чувствительностью, позволяет регистрировать в реальном времени процессы, протекающие на временах порядка нескольких десятков фемтосекунд. Относительно недавно появились исследования динамики переноса заряда с участием высших возбужденных состояний [1, 2]. Недавно были синтезированы молекулярные триады, вида акцептор-донор-акцептор, которые могут функционировать как молекулярные переключатели [1].

В данной работе было исследовано внутримолекулярное разделение зарядов из второго синглетного возбужденного состояния в Zn-порфиринимидовых диадах и последующая рекомбинация зарядов в первое возбужденное и основное состояния в рамках модели, включающей четыре электронных состояния, а также их колебательные подуровни.

Была проведена серия численных расчетов, позволяющая определить влияние энергетических параметров модели, а также динамических свойств растворителя на кинетику населенностей первого и второго возбужденных состояний и состояния с разделенными зарядами в рамках многоканальной стохастической модели [3]. Кинетические кривые

населенностей в рамках моделей с пятью и десятью колебательными модами практически совпадают, но при переходе к модели с одной модой наблюдаются существенные различия в поведении кривых. Это свидетельствует о возможности использования универсальной спектральной плотности высокочастотных колебаний, включающих 5 – 10 мод при описании кинетики переноса заряда.

В работе в рамках многоканальной стохастической модели [3] был выполнен количественный фитинг кинетической кривой населенности состояния с разделенными зарядами с двумя максимумами, полученной ранее экспериментально для Zn(II)-порфирина, ковалентно связанного с нафталинимидом в растворе диметилформамида. Рассчитанная кинетика населенности состояния с разделенными зарядами воспроизводит все особенности кинетики, наблюдаемой в эксперименте.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 11-03-00736).

Список литературы:

[1] Wallin S., Monnereau C., Blart E., Gankou J.-R. et al. // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. P. 1709.

[2] Mataga N., Shibata Y., Chosrowjan H., Yoshida N., Osuka A. // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. P. 4001.

[3] Ionkin V.N., Ivanov A.I. // *J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 113. P. 103.

Топологический анализ взаимодействий Te-Te в кластерах с ядром $\text{Mo}_3\text{Te}_6\text{Q}$ (Q=O, S, Se, Te)

Рыжиков М.Р., Гуцин А.Л.

ИНХ СО РАН, Новосибирск

Расчет химических сдвигов ЯМР ^{125}Te для кластеров $[\text{Mo}_3\text{Te}_6\text{Qdtp}_4]$ (Q=O, S, Se, Te, dtp= $\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2$) показывает наличие двух сильно неэквивалентных химических сдвигов для атомов теллура находящихся в экваториальной позиции [1]. При этом для схожих кластеров $[\text{Mo}_3\text{Te}_7\text{dtp}_3\text{I}]$ и $[\text{Mo}_3\text{Te}_7\text{dtp}_3\text{Br}]$ атомы теллура находящиеся в экваториальной позиции имеют одинаковую величину химического сдвига.

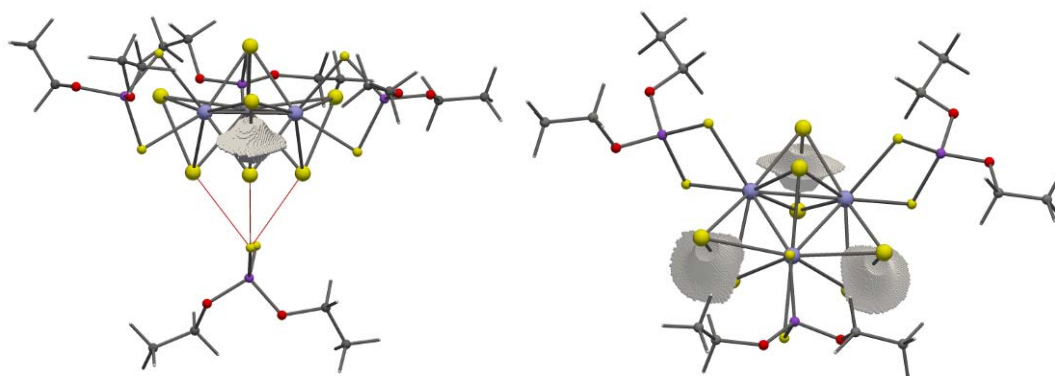


Рисунок. Дисинаптические бассейны V($\text{Te}_{\text{ax}}, \text{Te}_{\text{eq}}$) в кластерах $[\text{Mo}_3\text{Te}_7\text{dtp}_4]$ (слева) и $[\text{Mo}_3\text{Te}_7\text{dtp}_3]^{1+}$ (справа).

Подобные различия в химических сдвигах, должны проявляться в межатомных взаимодействиях $\text{Te}_{\text{ax}}-\text{Te}_{\text{eq}}$, для исследования которых были применены топологические методы квантовой химии ELF и AIM.

Показано, что в кластерах $[\text{Mo}_3\text{Te}_6\text{Qdtp}_4]$ ($\text{Q}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, $\text{dtp}=\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2$) существует два типа взаимодействий $\text{Te}_{\text{ax}}-\text{Te}_{\text{eq}}$, характеризующихся наличием (ковалентное взаимодействие) или отсутствием (обмен между валентными оболочками атомов Te) максимума функции ELF на связи. Такие топологические особенности связаны с ориентацией неподеленной пары атома серы dtp-лиганда. При этом кластеры без dtp-лиганда имеют три одинаковые связи $\text{Te}_{\text{ax}}-\text{Te}_{\text{eq}}$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 12-03-31625 мол_а, № 13-03-01261 а

1. Гушин А.Л., Рыжиков М.Р., Вировец А.В., Соколов М.Н., Теллуридные кластерные комплексы молибдена: синтез строение и спектры ЯМР, Коорд. Химия, 2013, Т. 39, № 2, С. 92–97.

Метод вычисления остовных свойств в твёрдых телах

Скрипников Л.В.^{1,2}, Титов А.В.^{1,2}

1. Петербургский институт ядерной физики, Гатчина
2. СПбГУ, Санкт-Петербург

Теоретическое исследование класса “остовных” свойств (ОС) в атомах, молекулах и твёрдых телах представляет значительный интерес для многих современных направлений физики и химии. С теоретической точки зрения ОС – это свойства, соответствующие операторам, среднее значение которых определяется изменением плотностей валентных электронов в области, близкой к ядру рассматриваемого (тяжёлого) атома в соединении. Примерами данного класса свойств является магнитная дипольная постоянная сверхтонкого взаимодействия, химические сдвиги

рентгеновских линий, и др., а также параметры взаимодействий, нарушающих пространственную (P) и/или временную (T) инвариантность (P,T-нечётные взаимодействия), необходимые для интерпретации измерений в экспериментах по поиску этих взаимодействий в терминах интересующих характеристик (электрических дипольных моментов элементарных частиц, шиффовских моментов ядер и др.).

Для корректного вычисления ОС необходимо учитывать как эффекты электронной корреляции, так и релятивистские эффекты. На настоящий момент прямые методы подобных исследований, т.е. полноэлектронные корреляционные расчёты с гамильтонианом Дирака-Кулона-(Брейта) является сложными уже в случае атомов и двухатомных молекул. Исследование же твёрдых тел представляет значительно более сложную задачу. Нами предложен и реализован метод вычисления основных свойств в твёрдых телах, в основе которого положена концепция двухшагового расчёта основных свойств [1], позволяющая существенно упростить задачу, не снизив точности вычислений. Для апробации метода рассчитан параметр P,T-нечётного взаимодействия в кристалле PbTiO_3 , выдвинутого в работе [2] в качестве перспективной системы для измерения шиффовского момента ядра ^{207}Pb . Для определения погрешности использованных приближений (метода теории функционала плотности), выполнены также расчёты рассматриваемого свойства для $^1\Sigma^+$ состояния молекулы PbO в рамках (i) допущений, использованных при рассмотрении кристалла, и (ii) в рамках двухкомпонентного релятивистского метода связанных кластеров с учётом однократных, двукратных и пертурбативных трёхкратных кластерных амплитуд. Л.С. благодарит за поддержку фонд Дмитрия Зимина “Династия”. Работа поддержана грантом НИР из средств СПбГУ, грант № 0.38.652.2013.

[1] A.V. Titov, N.S. Mosyagin, A.N. Petrov, T.A. Isaev, D.P. DeMille, *Progr. Theor. Chem. Phys.* B 15, 253 (2006).

[2] T.N. Mukhamedjanov, O.P. Sushkov, *Phys. Rev. A* 72, 034501 (2005).

Горение смесей на основе водорода в газопоршневом двигателе

Иванов М.Ф., Киверин А.Д., Смыгалина А.Е.
ОИВТ РАН, Москва

Актуальным вопросом в энергетике является использование возобновляемых источников энергии. Такая энергия, как правило, нестабильно вырабатывается во времени, в связи с чем возникает идея об ее аккумуляции. Последнее можно осуществить путем расходования энергии возобновляемых источников (например, энергии, получаемой на ветряных электростанциях) на электролиз воды с генерацией водорода. Водород является ценным энергоэффективным топливом; его можно

хранить и далее использовать в необходимое время в качестве топлива в газопоршневых двигателях. Однако, несмотря на высокую энергоэффективность водорода, он обладает слабой детонационной стойкостью. В настоящей работе рассматривается возможность повышения детонационной стойкости водорода путем добавления в топливно-окислительную смесь водорода с воздухом метана как менее энергетического топлива либо продуктов горения, воды.

Исследование проводилось методами численного моделирования на базе математической модели динамики вязкого теплопроводного газа с учетом сжимаемости среды, теплопроводности, многокомпонентной диффузии и энерговыделения в зоне химической реакции. Численно математическая модель была реализована с использованием эйлерово-лагранжева метода «крупных частиц». Компьютерная модель описывала сжатие смеси, воспламенение и развитие волны горения в камере под поршнем, что соответствует второму и третьему тактам четырехтактного двигателя. Решение определялось в двумерной области с аксиальной симметрией, представляющей собой модель камеры сгорания. Рассматривалась модель двигателя с внешним смесеобразованием, так что в камере сгорания в начальный момент времени находилась перемешанная гомогенная смесь топлива с окислителем.

В результате анализа индикаторных диаграмм, полученных в серии вычислительных экспериментов, в которых задавались составы горючих смесей водород-воздух с разным содержанием добавок метана и воды, выявлены такие составы тройных смесей водород-метан-воздух и водород-вода-воздух, которые обеспечивают бездетонационный режим горения. К таким смесям относятся следующие смеси: 26,5% H_2 – 3,0% CH_4 – 70,5% воздух, 17,0% H_2 – 12,5% H_2O – 70,5% воздух.

Влияние электростатического взаимодействия на границе раздела полиэлектролит – полупроводниковая подложка на эффективную толщину осаждаемого слоя

Стецюра С.В., Маляр И.В., Буланов М.С.
СГУ, Саратов

Для качества и стабильности характеристик гибридных структур «полупроводник - органическое покрытие» важны однородность покрытия по толщине, плотности, химическому составу, оптическим свойствам. Полиионная сборка является одним из современных методов создания нанометровых органических покрытий, но при ее применении не удается достигнуть требуемой для оптоэлектроники однородности по толщине получаемого покрытия. В наших исследованиях была показана возможность уменьшения толщины и шероховатости полиэлектролитного

покрытия, нанесенного на кремниевую подложку, при освещении подложки во время адсорбции.

В данной работе предложена аналитическая модель, объясняющая влияние освещения полупроводниковой подложки во время адсорбции на неё полиэлектrolита, на результирующую толщину осажденного органического покрытия. Учет изменений концентрации неравновесных носителей заряда и плотности заряженных поверхностных состояний полупроводника при освещении позволил объяснить изменение толщины адсорбируемого слоя изменением конформации молекул полиэлектrolита при их электростатическом взаимодействии с фоточувствительной подложкой. Использование в расчетах экспериментальных результатов изменения поверхностного потенциала при освещении позволило получить аналитические зависимости, имеющие хорошее качественное и количественное соответствие с экспериментальными данными.

Показано, что на образцах, где полиэлектrolит адсорбировался при освещении, наблюдается наилучшая пассивация поверхности (т.к. скорости поверхностной рекомбинации, соответствующие одинаковым внешним воздействиям, существенно замедлены). Такое влияние освещения также можно объяснить генерацией при освещении неравновесных носителей заряда. В темноте положительный заряд адсорбируемых молекул превышает отрицательный заряд подложки, что приводит к тому, что молекулы закреплены на поверхности только концами. С увеличением плотности поверхностного заряда при освещении увеличивается взаимодействие подложки с молекулами, что приводит к уменьшению шероховатости и толщины покрытия. Показано, что наблюдаемый эффект не связан с фотодесорбцией молекул полиэлектrolита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-00529-а).

Хиральность как физико-химическая основа стратификации в иерархиях природных молекулярных систем

Стовбун С.В.¹, Твердислов В.А.²

1. ИХФ РАН, Москва

2. Физический факультет МГУ, Москва

Экспериментально установлено, что: при рассмотрении на масштабе 10^2 – 10^3 мкм область, в которой происходит формирование струн в гомохиральных растворах трифторацетилованных аминокислот (ТФААС) при концентрации 10^{-3} М, может иметь размерность $(0-3)d$, что свидетельствует о процессах самоорганизации в растворах. Выявленные 0-мерные нуклеации, имеют вид изотропного хаоса элементарных субмикроскопических струн, их источником является мезофаза.

Микроскопическая мезофаза (в гептане, бензоле, изопропиловом спирте и воде), окружающая струны, характеризуется ориентационным порядком, о чем свидетельствует визуализация линии разрыва оптической плотности. Экспериментально показано, что мезофаза текуча и представляет собой достаточно высококонцентрированный раствор ТФААС с расстоянием между молекулами ТФААС $\sim 0.7-1$ нм, в котором молекулы ТФААС ориентационно упорядочены за счет диполь-дипольного взаимодействия, то есть имеет жидкокристаллический характер. Оптические неоднородности в мезофазе интерпретированы как шпирен-структура, содержащая множественные дисклинации. Показано, что в качестве анизотропной нуклеации струны может выступать одномерная дисклинация в мезофазе.

Экспериментально определены концентрационные пороги образования струн C^* в растворах, содержащих различные ТФААС (ТФААС-3 – ТФААС-6 и ТФФААС-8 в гептане и циклогексане: $C^* = 0.1-0.2$ мг/мл; ТФААС-7 в гептане: $C^* = 0.025$ мг/мл; ТФААС-8 в воде: $C^* = 5$ мг/мл, структурные формулы ТФААС см. [1]), а также содержащие смеси ТФААС. Показана тенденция уменьшения величины порога при увеличении числа гомохиральных компонент смеси. Экспериментально установлено, что величина молярной эллиптичности кругового дихроизма для растворов ТФААС в максимуме поглощения света $\lambda=220-230$ нм зависит от концентрации пороговым образом, причем значения пороговой концентрации $C_{\text{КД}} = 0.1-0.2$ мг/мл соответствуют пороговой концентрации образования струн C^* . Концентрационная зависимость люминесценции мезофазы в растворах ТФААС-3 и ТФААС-4 в гептане также имеет пороговый характер, причем пороговые значения концентрации соответствуют порогу образования струн.

1. Стовбун С.В., Скоблин А.А. // Вестник МГУ. Серия 3. 2012. №4. С.3.

Углеродные нанокпозиционные волокнистые материалы на основе ПАН-прекурсоров полученных методом электроспиннинга. Структура и свойства.

Тенчурин Т.Х.¹, Гуляев А.И.², Малахов С.Н.¹, Чвалун С.Н.¹

¹НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

²ФГУП “ВИАМ”, Москва

Углеродные волокнистые материалы (УВМ) относятся к наиболее перспективным материалам также благодаря их термо- и хемостойкости, высокой сорбционной емкости, электропроводности. Наиболее значимым прекурсором для получения высокопрочных и среднемодульных УВ являются полимерные волокна на основе полиакрилонитрила (ПАН). В последнее время особый интерес вызывают методы формирования волокна, которые позволяют получать волокна диаметром менее 1 мкм. К одним из

перспективных методов формирования волокна относится метод электроформования.

В данной работе исследованы реологические характеристики растворов ПАН в широком диапазоне молекулярных масс в диметилформамиде. Изучены закономерности электроформования волокнистых материалов в зависимости от приложенного напряжения, объемного расхода, вязкости формовочного раствора и молекулярной массы ПАН. Получены волокна с диаметром от 100 до 1100 нм (рис.1а). В работе методами рентгеновской дифракции изучена структура и текстура ПАН-волокон полученных методом электроформования, исследована зависимость характеристик областей когерентного рассеяния и степени рассеяния текстуры от молекулярной массы ПАН. Определены прочностные характеристики материалов с упорядоченным расположением волокон. Исследованы физико-химические превращения ПАН-прекурсоров при термической обработке в воздушной и инертной среде методами ИК-спектроскопии, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализа. На основе ПАН-прекурсора получены углеродные тонковолокнистые материалы активированные химическими агентами с удельной поверхностью не менее $1500 \text{ м}^2/\text{г}$. Получены карбонизированные волокна диаметром от 100 до 600 нм (рис1б).

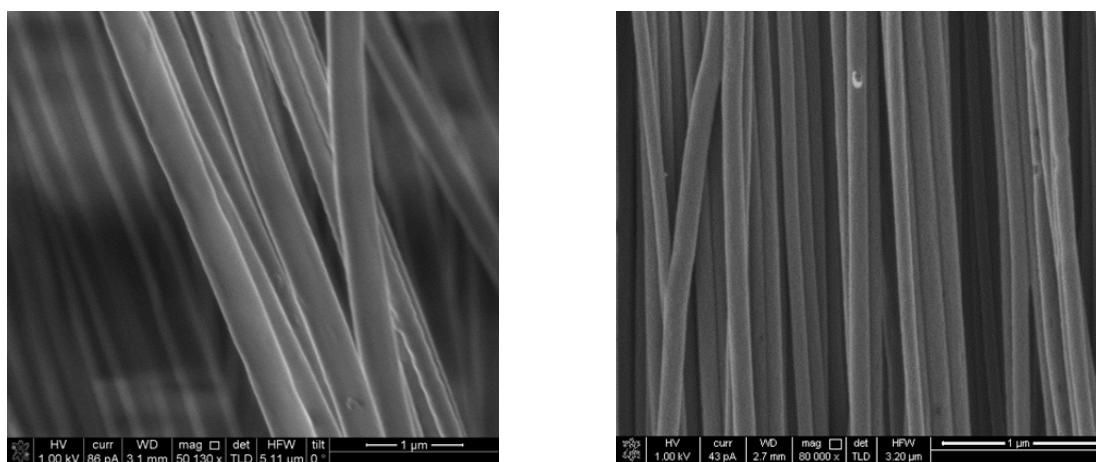


Рис.1 ПАН-волокна полученные методом электроформования (а); волокна карбонизированные при температуре 900°C (б).
карбонизированные при температуре 900°C (б).

Влияние детонационной алмазной шихты на процесс отверждения эпоксидного связующего

Тикунова Е.П.¹, Яблокова М.Ю.², Куркин Т.С.,¹ Озерин А.Н.¹

¹ ИСПМ РАН, Москва

² МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

Известно, что для решения задачи, связанной с оптимальным выбором нанодобавок, а также условий формования изделия необходимо подобрать технологию модификации и полимерное связующее для изучения процесса отверждения и влияния условий формования на механические, сорбционные и термические характеристики отвержденной матрицы.

Анализ литературы показал, что существуют различные методы регулирования свойств и межфазного взаимодействия на границе раздела «полимер-наполнитель», одним из которых является введение функционализированного нанонаполнителя.

Для выбора оптимального состава наномодифицированного связующего необходимо провести оценку влияния различного содержания алмазной шихты (АШ) детонационного синтеза на процесс отверждения эпоксидного связующего, так как именно на этом этапе формируется сшитая структура, определяющая физико-механические, термические и сорбционные свойства отвержденной наномодифицированной матрицы.

Исследование процесса отверждения было проведено методом высокотемпературной ИК-спектроскопии на нескольких представительных системах: 1) на основе эпоксидиановой смолы Epikote 828 с отвердителем ангидридного типа и 2) на основе смеси эпоксидиановой смолы Epikote 828 и полиэпоксидной новолачной смолы Epikote 154 с отвердителем ангидридного типа.

Было установлено, что для системы 1 алмазная шихта ускоряет протекание процесса отверждения, о чем свидетельствует характер изменения оптической плотности полос поглощения, характерных для валентных колебаний C=O в ангидриде и валентных колебаний эпоксидной группы. Для системы 2, напротив, АШ замедляет отверждение, хотя данные ИК-Фурье спектроскопии, полученные в режиме НПВО на отвержденной системе 2 указывают на полное раскрытие эпоксидного цикла, что является нетривиальным результатом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №13-03-00923).

**Новый подход к описанию «состояния атома в соединении»:
применение к исследованию сверхтонкой структуры, химических
сдвигов и других свойств молекул и твердых тел**

Титов А.В.^{1,2}, Ломачук Ю.В.^{1,2}, Скрипников Л.В.^{1,2}

1. Петербургский институт ядерной физики, Гатчина

2. СПбГУ, С-Петербург

Понятия степени окисления, состояния «атома в молекуле» и родственные к ним являются чрезвычайно полезными в химии. В то же время однозначного определения термина «состояние атома в молекуле» не существует. Различные методы его определения [1] из расчетов приводят к различным результатам. Каждый из известных определений имеет свои недостатки – методы, основанные на использовании одноэлектронных матриц плотности (анализ заселенностей по Малликену, Левдину и др.) являются зависимыми от базиса; методы же, использующие непосредственно электронную плотность (такие, как определение зарядов по Бейдеру или Хиршфилду, а также с использованием ячеек Вороного), предполагают либо разбиение соединения на области способом, не вытекающим из каких-либо физических принципов, либо введение вспомогательных понятий.

Существует ряд экспериментально наблюдаемых характеристик «атомов в соединениях», зависящих от распределения плотностей валентных электронов вблизи ядра атома. К этим («остовным») характеристикам относятся химсдвиги рентгеновских эмиссионных спектров, сверхтонкая структура, изотопические (объемные) сдвиги и др. Для вычисления соответствующих свойств нашей группой были разработаны методы [2], на основе которых \square после выделения остовой области рассматриваемого атома \square можно ввести новый способ определения состояния атома в молекуле (соединении). Размеры этой области определяются из условия малости взаимодействия электрона с химическим окружением по сравнению с взаимодействием с ядром рассматриваемого атома.

В настоящей работе, с использованием свойства пропорциональности валентных спиноров в атомных остовах с радиусом R_c вводятся понятия «зарядов парциальных волн» валентных электронов в области $r < R_c$, «приведенных заселенностей» и одноцветовых «приведенных по радиальному квантовому числу n_r » матриц плотности; показывается зависимость свойств, описывающих состояние «атома в соединении» (сверхтонкая структура, химические сдвиги рентгеновских линий и др.), с хорошей точностью только от этих характеристик. Приведены результаты расчетов свойств в атомах и молекулах.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-03-01307а и НИР из средств СПбГУ, грант № 0.38.652.2013.

Влияние состояния поверхности шарообразных частиц на термоэлектрическую эффективность материала, состоящего из этих частиц

Харламов Ф.В., Харламов В.Ф.
ФГОУ ВПО «Госуниверситет УНПК», Орел

Эффективность прямого преобразования тепловой энергии в энергию электрического тока с помощью твердых тел характеризуют безразмерной термоэлектрической добротностью материала $Z = \sigma \alpha^2 T / k$, где σ , α , T , и k - электропроводность, дифференциальная термоэдс, абсолютная температура и теплопроводность материала, соответственно. Многочисленные и многолетние исследования с целью увеличения параметра Z пока не привели к принципиальному прорыву: до сих пор не создано материалов со значением $Z > 2$. В докладе изложено найденное нами решение задачи о структуре материала, у которого $Z = 10 - 100$.

Рассмотрим термоэлектрические свойства материала, состоящего из большого числа одинаковых шарообразных частиц полупроводника или металла, имеющих контакты между собой. Будем считать, что диаметр частиц d мал по сравнению с линейными размерами материала. Фононная компонента теплопроводности материала равна нулю, поскольку площадь точечных контактов шаров равна нулю. Такой материал имеет электронную теплопроводность, обусловленную туннелированием электронов сквозь зазоры между частицами вблизи точечных контактов между ними, а также теплопроводность, обусловленную лучистым теплообменом вследствие теплового излучения.

Согласно результатам численных экспериментов, если увеличивать потенциальный барьер Φ для электронов, туннелирующих сквозь зазоры между частицами, при остальных постоянных параметрах, тогда зависимость $Z(\Phi)$ содержит максимум; максимальное значение $Z_{\max} = 10^2$. В области значений $\Phi \geq \Phi^*$, где Φ^* слабо (металлы) или сильно (полупроводники) зависит от температуры, вычисленные значения величин α , k/σ и Z не зависят от Φ (если $d \leq 10^{-6}$ м). Эти вычисленные, не зависящие от Φ значения равны величинам, определенным по формулам: $\alpha \cong 2k_B/e$, $k/\sigma \cong 2k_B^2 T/e^2$, $Z \cong 2$ (металлы) или $\alpha \cong 2k_B/e + (E_c - F)/(eT)$, $k/\sigma \cong 2k_B^2 T/e^2$, $Z \cong [2 + (E_c - F)/(k_B T)]^2 / 2$ (полупроводники). При увеличении диаметра частиц ($d = 10^{-6} - 10^{-3}$ м) величина Z монотонно слабо уменьшается ($\Phi \geq \Phi^*$) в связи с увеличением вклада лучистого теплообмена в теплопроводность материала или быстро увеличивается ($\Phi < \Phi^*$) в связи с увеличением электропроводности материала. Показано: введение диэлектрика в пространство между частицами может приводить к резкому увеличению мощности преобразователя тепловой энергии в энергию электрического тока.

Выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-97500).

Электронное строение отрицательных молекулярных ионов тетрацианохинодимера (TCNQ)

Хвостенко О.Г., Лукин В.Г., Хатымова Л.З., Цеплин Е.Е., Кинзябулатов Р.Р.
ИФМК УНЦ РАН, Уфа

TCNQ – известное соединение, на основе которого создаются пленки с необычайно высокой проводимостью, что обусловлено способностью молекул TCNQ легко образовывать отрицательные молекулярные ионы (M^-). Поэтому актуально исследование электронного строения этих ионов. Такое проведено в настоящей работе методом масс-спектрометрии резонансного захвата электронов (РЗЭ), с привлечением УФ спектроскопии для интерпретации данных РЗЭ. Зарегистрированы аномально долгоживущие ионы M^- TCNQ ($\sim 10^{-4}$ с) при надтепловых энергиях захваченного электрона (0,5–3,5 эВ), которые отнесены к ионам квартетной мультиплетности ($^4M^-$), автоотщепление электрона от которых задержано из-за запрета по спине. Выводы получены на основе ранее выдвинутой концепции об образовании ионов $^4M^-$ при РЗЭ [1,2] и с учетом данных о материнских триплетном и синглетных состояниях молекулы из УФ спектров. В частности, определено, что M^- основного состояния и низший по энергии $^4M^-$ разделены в TCNQ интервалом в 3,3 эВ, который преодолим в условиях сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), но фиксируется в пленке, чем, возможно, объясняется тот факт, что в СТМ для TCNQ наблюдается эффект NDR, в то время как в пленке проводимость сохраняется. Следует отметить, что сам факт образования долгоживущих ионов M^- TCNQ в процессах РЗЭ был известен давно [3], но их происхождение получило свое объяснение лишь в настоящей работе.

- [1] Khvostenko O.G., Tuimedov G.M. *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 2006, **20**, p. 3699-3708.
- [2] Khvostenko O.G., Lukin V.G., Tseplin E.E. *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 2012, **26**, p. 2535-2547.
- [3] Compton R.N., Cooper C.D. *J. Chem. Phys.* 1976, **66**, p. 4325-4329.

Модифицированные цеолитные катализаторы конверсии диметилового эфира в низшие олефины

Хиврич Е.Н., Колесниченко Н.В., Колесникова Е.Е., Широбокова Г.Н.,
Бондаренко Г.Н.
ИНХС РАН, Москва

Разрабатывается несколько направлений получения олефинов C_2-C_3 из природного газа через метанол (компаниями Mobil Oil Corporation, UOP, Norsk Hydro и др.) или через смесь метанола и диметилового эфира (ДМЭ)

(компания Lurgi совместно с MG Technologies AG, Metallgesellschaft AG, Süd-Chemie AG). Процесс проводят как на HZSM-5, так и на SAPO-34, при температурах от 400 до 500°C в стационарном или в псевдооживленном слое катализатора. Процессы, базирующиеся на метанольном сырье, превосходят по своим показателям традиционный промышленный способ (пиролиз легких нефтяных фракций). В настоящее время разрабатывается другой вариант получения олефинов C₂-C₃ из синтез-газа через ДМЭ (JGC Corporation, ИНХС РАН). В ИНХС РАН разработан одностадийный способ получения ДМЭ из синтез-газа, который позволил пересмотреть схему переработки природного газа в олефины. Использование для получения олефинов, вместо метанола, чистого ДМЭ дало возможность с большей производительностью использовать природный газ и снизить тепловой эффект на стадии синтеза олефинов. Разработаны катализаторы синтеза олефинов из ДМЭ на основе высокомодульного пентасила, аналога ZSM-5, Mg-HZSM-5/Al₂O₃ и Rh-HZSM-5/Al₂O₃, которые обладают высокой активностью и позволяют получать низшие олефины с селективностью выше 80 % и со столь же высоким выходом, что и в коммерческих «метанольных» процессах (в процессах фирм UOP, Norsk Hydro и Lurgi), причем при более низкой температуре.

В результате проведенного исследования было установлено, что селективность по низшим олефинам зависит не только от кислотности цеолитного катализатора, но и от природы вводимого элемента. Для обеспечения высокой селективности по низшим олефинам катализатор должен обладать высокой долей кислотных центров средней силы при достаточно высокой суммарной кислотности цеолита.

Методом высокотемпературной спектроскопии диффузного отражения (ИКСДО) *in situ* идентифицированы на поверхности дегидратированных цеолитов –ОН группы различной структуры, в том числе входящие в состав БКЦ и ЛКЦ. Показано, что в токе ДМЭ на поверхности Mg-HZSM-5/Al₂O₃ фиксируются все полосы, характерные для кетена, а на поверхности Rh-HZSM-5/Al₂O₃ спектрально идентифицируется этанол, что хорошо соответствует экспериментам по каталитическому превращению ДМЭ в реакторе.

Моделирование механизма протеолиза в матриксных металлопротеиназах

Хренова М.Г.^{1,2}, Василевская Т.Ю.¹, Немухин А.В.¹, Савицкий А.П.²

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2. ИНБИ РАН, Москва

Взаимодействие между клетками и межклеточным матриксом играет важную роль в нормальном развитии и дифференциации клеток организма. Постоянство состава внеклеточного матрикса обеспечивает нормальное

функционирование организма, а нарушение баланса приводит к различным патологиям: болезни Альцгеймера, артриту, образованию опухолей и метастаз. Состав межклеточного матрикса контролируется группой протеолитических ферментов, функция которых заключается в расщеплении различных белков, являющихся компонентами матрикса. Матриксные металлопротеиназы (ММП) представляют основную группу этих регуляторных ферментов.

В настоящий момент известна лишь общая схема протекания каталитического процесса, детали его неизвестны. Данная работа посвящена исследованию возможного пути протекания ферментативного катализа в матриксных металлопротеиназах.

В качестве объекта исследований нами был выбран комплекс каталитического домена фермента ММП-2 с полипептидным субстратом Ace-Gln-Gly~Ile-Ala-Gly-Nme. Так как модельная система насчитывала несколько тысяч атомов, для моделирования использовался комбинированный метод квантовой и молекулярной механики. Квантовая подсистема включала фрагмент субстрата, аминокислотные остатки активного сайта, а также ион цинка и каталитическую молекулу воды и описывалась в приближении теории функционала электронной плотности с гибридным функционалом ВВ1К в базисе 6-31G**. Остальная часть модельной системы описывалась с помощью силового поля AMBER.

На основании выполненного молекулярного моделирования описан механизм ферментативного гидролиза пептидов в ММП, получены геометрии и энергии стационарных точек на поверхности потенциальной энергии. Лимитирующей является стадия нуклеофильной атаки, ее энергетический барьер составляет 12.3 ккал/моль.

Наноразмерные полядерные металлооксидные катализаторы на основе слоистого вермикулита в переработке природного газа. Структура и каталитическая активность

*Цодиков М.В.¹, Курдюмов С.С.¹, Мурзин В.Ю.^{1,2}, Костантинов Г.И.¹,
Максимов Ю.В.³*

¹ИНХС РАН, 119991, Ленинский проспект, д.29, Москва

²НИЦ «Курчатовский Институт», Москва

³ИХФ РАН, Москва

На основе природного вермикулита разработаны научные основы малоотходной технологии получения оригинальных катализаторов селективного окисления сероводорода в серу и парового риформинга метана (ПРМ), содержащего примеси сероводорода в синтез-газе.

Путем кислотного травления вермикулита получены два типа носителей, представляющих собой слоистый силикат и смешанный оксид со структурой шпинели, выделенный из растворов травления¹.

Найдено, что слоистая матрица кремнезема (СМК) способна изменять межплоскостные расстояния при хемосорбции предшественников каталитически активных компонентов. СМК активно реагирует с хелатными и карбонильными комплексами железа, разлагая их при 20°C. Методами мессбауэровской спектроскопии, намагничивания (SQUID), ПЭМ и EXAFS установлено, что возникающие при разложении комплексов суперпарамагнитные кластеры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером ~ 4 нм включаются в межслоевое пространство матрицы. Полученный таким путем железосодержащий катализатор проявляет высокую активность в окислении сероводорода, содержащегося в природном газе и «хвостах» Клаус-процесса, в серу. При очистке метана, содержащего 0,1% H_2S , остаточное содержание сероводорода в газе не превышает 2-5 ppb.

Из растворов травления вермикулита был выделен смешанный металлооксид, который после термообработки обладает хорошо окристаллизованной структурой шпинели $\text{Mg}(\text{FeAl})\text{O}_{4\pm\delta}$ и является носителем для катализатора ПРМ. Изучение эволюции структуры катализатора методами мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции, XAFS и ПЭМ показало, что после нанесения Ni-La-содержащих активных компонентов и восстановительной активации H_2 на поверхности катализатора формируются гибридные кластеры с конфигурацией ядро-оболочка. Ядро представляет собой частицы сплава FeNi с размером 12-15 нм, окруженные оболочкой суперпарамагнитных кластеров $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером 1-4 нм. (Рис.1).

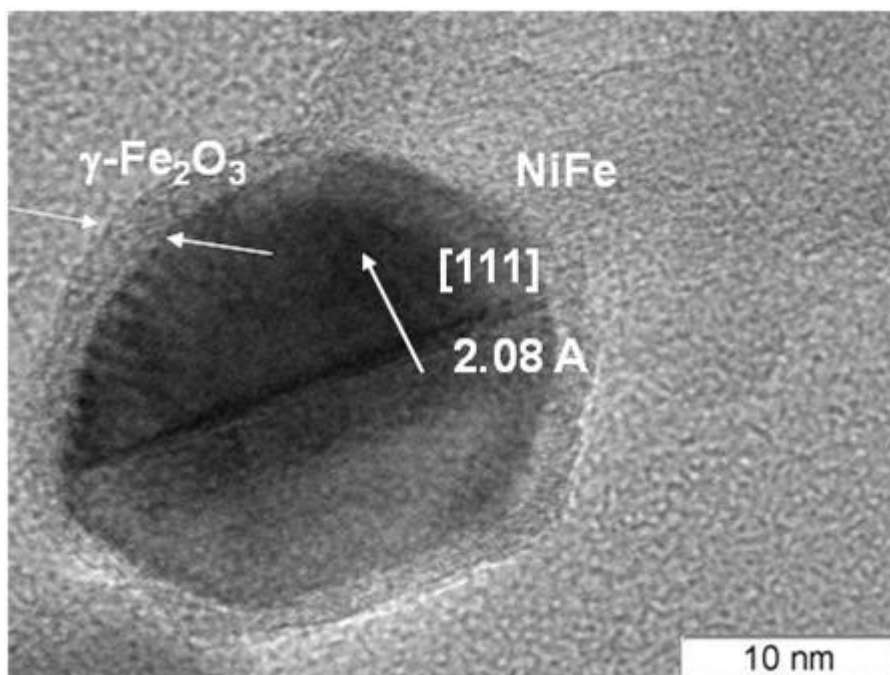


Рис. 1. Микрофотография гибридной частицы катализатора.

Гибридные кластеры распределены в носителе - смешанной шпинели состава $Mg(FeAl)O_{4\pm\delta}$. Сильное взаимодействие кластеров оксида железа с ядром и носителем обуславливает устойчивость структуры к фазовым переходам при повышенной температуре протекания процесса ПРМ.

Полученный таким путем катализатор проявляет высокую активность в процессе парового риформинга метана, содержащего до 30 ppm сероводорода. Предполагается, что кластеры оболочки – стабилизированном в межфазном пространстве оксиде $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, являются активными компонентами разложения сероводорода в элементарную серу. В то же время ядро системы, состоящее из наноразмерных частиц сплава FeNi (высокониッケлевый пермаллой), проявляет высокую активность в процессе ПРМ, не уступающую промышленным катализаторам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-0300697; проект № 11-03-00820). Авторы выражают благодарность академику РАН Моисееву И.И., к.х.н. Кривенцову В.В. за обсуждение полученных результатов.

¹Патент РФ № 2414298 от 2011.

Случайная наноструктура и нанодинамика сверхкритического CO_2

Чайкина Ю.А.

ИХФ РАН, Москва.

В работе проведен совместный анализ новых экспериментальных данных по критическому уширению в сверхкритическом CO_2 (В.Г. Аракчеев, В.Н. Баграташвили, А.А. Валеев, В.Б. Морозов, В.К. Попов, СКФ-ТП, 2010, Т.5, №4) и точных результатов теории термических термических флуктуаций (Ю.А.Чайкина, СКФ-ТП, 2011, Т. 6, № 2; 2012, Т. 7, № 1.)

Показано: при критической плотности и сверхкритической температуре 33°C случайная локальная структура флюида CO_2 является слоистой. Каждый слой содержит не менее 100 частиц, толщина слоя не более 8 нм, протяженность слоя не ограничена. Средняя плотность слоев на 1% превышает критическую плотность.

Дисперсия плотности равна примерно 0.01. Соответственно, флуктуации плотности уплотняют и разрежают локальные слои в среднем на 8% от критической плотности. Доля разреженных флуктуациями локальных слоев превышает уплотненных слоев примерно на 8% (совпадение в числах случайно).

Флуктуации плотности «релаксируют по экспоненте», характерное время релаксации составляет примерно 10^{-10} с. Релаксация осуществляется случайным коллективным движением частиц. Его характерная скорость составляет около 3% от тепловой скорости, его характерный пространственный масштаб примерно 1.3 - 3.5 нм.

Случайное коллективное движение участвует в самодиффузии наравне с тепловым движением (его вклад в коэффициент самодиффузии не менее 50%) и полностью берет на себя локальный перенос частиц: ~5 частиц через 1 нм^3 за 10^{-10} с . Поскольку средняя заселенность $1 \text{ нм}^3 \text{ CO}_2$ при критической плотности составляет 6.4 частицы, то мы можем утверждать: в сверхкритических флюидах случайное локальное движение осуществляет локальный перенос молекулярных признаков, влияя на коэффициенты переноса.

При переходе к критическому состоянию локальная случайная структура флюида остается слоистой; значение дисперсии плотности не меняется. Но гасится локальное случайное движение флюида. Таким образом, случайное локальное движение оказалось отличительным признаком сверхкритического состояния CO_2 .

Когерентно-оптические эксперименты на лазере на свободных электронах. Сверхбыстрая time-domain спектроскопия газов.

Чесноков Е.Н.¹, Кубарев В.В.², Кошляков П.В.¹, Кулипанов Г.Н.²

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

2. ИЯФ СО РАН, Новосибирск

Новосибирский лазер на свободных электронах, работающий в области $120 - 250 \text{ мкм}$, излучает непрерывную последовательность коротких ($100 - 150 \text{ псек}$) когерентных импульсов. Большая энергия лазерных импульсов ($5 - 20 \text{ мкДж}$) позволяет осуществлять различные эксперименты в линейном и нелинейном режиме.

Мы наблюдали сигналы оптической свободной индукции на вращательных линиях D_2O , HDO , HBr и CH_3OH . Этот эффект аналогичен хорошо известному в ядерном магнитном резонансе спаду свободной индукции (FID). В наших экспериментах оптический сигнал FID возникал в субнаносекундном диапазоне. С помощью сверхбыстрых приемников излучения можно было регистрировать сигнал FID в режиме реального времени в одном импульсе.

Сигнал FID был использован для получения вращательных спектров газов. Чтобы получить информацию о фазе сигнала FID, необходимую для нахождения спектров, использовалось оптическое гетеродинамирование. При этом, опорный оптический сигнал (гетеродин) формировался из того же лазерного импульса, который возбуждал исследуемый газ. Достигнуто спектральное разрешение лучше 60 МГц , что является рекордным для time-domain спектроскопии.

Опробована оригинальная схема детектирования оптического сигнала FID, в которой опорный оптический сигнал формируется в молекулярном газе, имеющем в исследуемой спектральной области одиночную линию поглощения. В экспериментах для генерации опорного сигнала

использовались молекулы HCN и CO. Поскольку частоты молекулярных переходов в этих молекулах известны с большой точностью, для этого метода отсутствует необходимость калибровки частоты опорного сигнала.

Продемонстрирована возможность получения спектров из одиночного сигнала FID, продолжительность которого составляет 2 – 3 нсек.

1. E N Chesnokov, V V Kubarev, P V Koshlyakov and G N Kulipanov. Direct observation of the terahertz optical free induction decay of molecular rotation absorption lines in the sub-nanosecond time scale. Appl. Phys. Lett. 101, 131109 (2012).

2. E N Chesnokov, V V Kubarev, P V Koshlyakov and G N Kulipanov. Very long terahertz free induction decay in gaseous hydrogen bromide. Laser Phys. Lett. 10, 055701(2013).

Конверсия биосубстратов в топливные компоненты в присутствии Pd-Zn содержащих катализаторов

Чистяков А.В., Губанов М.А., Мурзин В.Ю., Жарова П.А., Цодиков М.В.
ИНХС РАН, Москва

Разработка альтернативных источников энергоносителей, базирующихся на основе возобновляемой биомассы, является одним из приоритетных направлений развития химии.

В рамках данного направления были изучены закономерности протекания реакции превращения этанола, как одного из основных первичных продуктов биомассы, в присутствии Pd-Zn содержащих катализаторов. Найдено, что селективность в превращении этанола в алифатические углеводороды, а также содержание разветвленных структур существенным образом зависят от состава металлокомплексных предшественников, наносимых на γ -Al₂O₃. Установлено, что способ предварительной обработки катализатора в значительной степени влияет на структурную организацию активных компонентов и каталитические свойства.

Использование опытно-промышленного Pd-Zn/Al₂O₃/ЦВМ катализатора, приводит к образованию из этанола, смесей продуктов ферментации и рапсового масла алкан-ароматической фракции углеводородов C₃-C₁₂. При этом катализатор на основе цеолита проявляет существенно более высокую стабильность по ресурсу работы по сравнению с катализатором, полученным на основе оксида алюминия.

Исследование влияния структурных особенностей катализаторов на каталитические свойства показали, что в качестве активных компонентов выступают кластеры сплава Pd-Zn и носитель кислотного типа.

Разработаны научные основы оригинального процесса совместного превращения этанола (ферментативных смесей, сивушных масел) и

рапсового масла в инертной среде с образованием алканов олефинов и ароматических углеводородов. При этом водород, необходимый для гидrogenoлиза С-О связей, образуется непосредственно в ходе реакции за счет ароматизации образующихся интермедиатов.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку работы (гранты 12-03-00489, 12-03-33062), Совету по грантам Президента РФ для поддержки молодых учёных грант № МК-2151.2012.3 и ведущих научных школ грант № НШ-5232.2012.3

Авторы выражают благодарность акад. И.И. Моисееву и чл-корр Гехману А.Е. за обсуждение результатов.

Молекулярный дизайн каталитических систем в реакциях с участием норборнадиена

Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Морозова Т.А., Дураков С.А.
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва

Каталитические процессы с участием норборнадиена (НБД) открывают исключительные возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводородов. Эффективное использование таких синтетических приемов как гомодимеризация, содимеризация, метатезис и нетрадиционное аллилирование широкого круга норборненов и норборнадиенов позволяет разработать уникальную стратегию получения карбоциклических структур, содержащих метиленовые, винильные и метиленциклобутановые фрагменты.

Проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием НБД и его производных приобретают первостепенную важность. На примере реакций гомодимеризации и аллилирования НБД и норборненов, содимеризации НБД с эфирами акриловой кислоты и метилвинилкетонем показана возможность регулирования скоростью и селективностью различного уровня, в том числе осуществлять энантиоселективные синтезы. Исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, спектральными методами выявлены ключевые интермедиаты, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы.

Установлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры. Селективность и количество циклов зависят от состава каталитической системы и эффективного заряда на металле. Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей с различной реакционной способностью и представляющих интерес для получения модифицированных каучуков.

Разработаны новые технологичные гетерогенные катализаторы для реакций с участием НБД. Проведено сопоставление эффективности применения гомогенных и гетерогенных металлокомплексных катализаторов, выявлены общие черты и различия в реакционных механизмах.

Выполнено квантово-химическое моделирование никель-катализируемых процессов с участием НБД. Теоретические подходы позволили осуществить молекулярный дизайн каталитических систем, детализировать механизмы, предсказать наиболее вероятные маршруты реакций и оптимизировать условия их протекания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-03-00662-а).

Эффект внешнесферного донора на хемоселективность и активность металлокомплексного катализатора

Штейнман А.А.

ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Открытие и изучение железосодержащих оксигеназ, катализирующих в биологических системах целый ряд различных селективных окислительных процессов, таких как гидроксирование неактивированных С-Н связей, эпоксирирование и цис-гидроксирование двойных связей и др., стимулировало поиск подобных химических катализаторов [1]. При взаимодействии $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ или $\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{MeCN})_2$ с двумя эквивалентами потенциально тетрадентатного лиганда бис-(2-пиридил)метил-2-пиридил-карбоксамид ($\text{Py}_2\text{CHNHCOPy}$, trcaH) образуется комплекс железа(II), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{trcaH})_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{OTf}$), в котором, согласно рентгеноструктурному анализу, лиганд trcaH фасиально координирован к железу как тридентатный лиганд с использованием карбонила и двух пиридилных доноров бис-(2-пиридил)метил-карбоксамидного фрагмента, а оставшаяся пиридилная группа не участвует в координации и остается свободной [2]. Изучено окисление насыщенных и ненасыщенных углеводородов пероксидом водорода с участием этого комплекса. Наличие свободного азотного донора во внешней координационной сфере комплекса кардинально меняет хемоселективность металлокомплексного катализатора, переключая процесс оксигенирования олефинов с цис-дигидроксирования к эпоксирированию. С другой стороны, наличие внешнесферного донора существенно увеличивает силу катализатора, позволяя осуществлять гидроксирование неактивированных связей С-Н. Таким образом, важная роль внешнесферных взаимодействий для модуляции силы и хемоселективности активного центра, предполагаемая в природе, продемонстрирована также и в биомиметических модельных системах.

1. А. А. Штейнман, *Усп. хим.*, 2008, **77**, 1013-1035
2. А. А. Штейнман, *Журн. неорг. хим.*, 2012, **57**, 1413-1419

Генерация электронной спиновой поляризации радикалов в процессах тушения триплетных возбужденных состояний молекул

Шушин А.И.
ИХФ РАН, Москва

Проведен анализ неадиабатического механизма генерации электронной спиновой поляризации радикалов (R) [обычно называемой химической поляризацией электронов (ХПЭ)] в спин-селективных процессах тушения триплетных (T) возбужденных состояний молекул радикалами в конденсированной фазе. В рамках этого механизма генерация ХПЭ предполагалась обусловленной неадиабатическими переходами между квартетными (Q) и дубленными (D) термами спин-гамильтониана реагирующих TR пар, представляющего собой сумму обменного и зеемановского взаимодействий. Предполагалось также, что переходы индуцируются флуктуирующим взаимодействием нулевого поля (T -состояния) в областях пересечения Q - и D -термов.

Получены простые выражения для скорости и вероятности генерации TR ХПЭ в объемных и геминальных процессах, соответственно. Эти выражения предсказывают высокую эффективность предложенного TR механизма ХПЭ при вполне реалистических параметрах спин-зависящих взаимодействий и подвижностей частиц. В частности, предсказан монотонный рост геминальной ХПЭ радикалов $P_e(D_r)$ с уменьшением коэффициента относительной TR диффузии D_r . При малых $D_r < 10^{-6}$ см²/с ХПЭ $P_e(D_r)$ достигает максимального значения ~ 0.4 [1], существенно большего, чем термическая спиновая поляризация P_{et} ($\sim 7 \cdot 10^{-4}$) при комнатной температуре.

Характерные зависимости ХПЭ, предсказываемые предложенной теорией, и, в частности, зависимость $P_e(D_r)$, находятся в хорошем согласии с экспериментальными [2,3]. Наблюдаемые в этих экспериментах значения геминальной ХПЭ радикалов оказались очень большими $P_e > 10^2 P_{et}$, что является подтверждением высокой эффективности предложенного TR механизма ХПЭ:

- [1]. A. I. Shushin, *Mol.Phys.* 100(2002)1303; *Phys. Rev. B* 84, 115212 (2011).
- [2]. Y. Kobori, et.al., *J. Phys. Chem. A* 102(1998)516;
- [3]. A. Blank, H. Levanon, *J. Phys. Chem. A* 105(2001)4799.

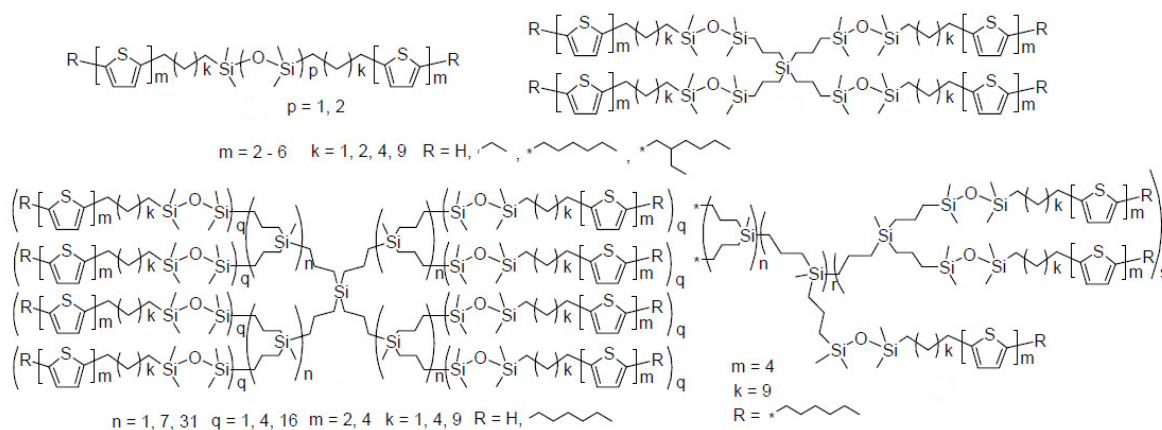
Тонкопленочные материалы на основе тиофеносодержащих кремнийорганических макромолекулярных систем для органической электроники

Щербина М.А.¹, Бакиров А.В.², Агина А.В.¹, Борщев О.В.¹, Луносов Ю.Н.¹, Пономаренко С.А.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

1. ИСПМ РАН, Москва

2. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Макромолекулы различного химического строения и топологии на основе тиофена представляют большой интерес благодаря уникальным оптическим и электрическим свойствам, открывающим широкие возможности их использования в качестве функциональных материалов для создания новых органических оптоэлектронных устройств: светоизлучающих и информационных дисплеев, солнечных батарей, лазеров, сенсоров. В работе разработана новая концепция молекулярного дизайна растворимых органических полупроводниковых материалов.



Показано, что олиготиофеновые фрагменты формируют при комнатной температуре кристаллическую субрешетку, совершенство которой находится в прямой корреляции с подвижностью электрических зарядов в образцах. Выделены основные факторы, влияющие на формирование и структуру олиготиофеновой субрешетки: химическая структура (длина алифатических окончаний, архитектура молекулы – число генерации дендримера, длина олиготиофеновых фрагментов), методы нанесения тонкой пленки на подложку.

Работа отмечена Федоровской премией РАН 2012 года. Выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-03-00671) и совета по грантам президента Российской Федерации (МК-6641.2012.3)

Сравнительный анализ фазового поведения жестких секторообразных дендронов различной природы и функциональности

*Щербина М.А.*¹, *Бакиров А.В.*², *Якунин А.Н.*³, *Beginn U.*⁴, *Чвалун С.Н.*^{1,2}

1. ИСПМ РАН, Москва
2. НИЦ «Курчатовский институт», Москва
3. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва
4. Институт технической и макромолекулярной химии, Аахен, Германия

На примере различных функциональных макромолекул секторообразной формы показаны основные этапы в процессах самоорганизации надмолекулярных ансамблей. Прежде всего, это образование индивидуальных супрамолекулярных агрегатов (например, протяженных цилиндров или сферических мицелл) за счет слабых нековалентных взаимодействий мезогенных групп и последующее упорядочение внутри них, понижающее свободную энергию системы. Супрамолекулярные агрегаты, в свою очередь, организуются в двумерные или трехмерные надмолекулярные решетки. Форма надмолекулярных агрегатов и ее изменение с температурой является тонкой функцией химического строения мезогенной группы, что позволяет проводить направленный дизайн сложных самоорганизующихся систем, обладающих заданным откликом на изменение внешних воздействий.

Особое внимание уделено методу восстановления распределения электронной плотности из относительной интенсивности рефлексов. Применение комплекса экспериментальных методов, включающего в себя наряду с рентгеновской дифракцией в больших и малых углах молекулярное моделирование, дифференциальную сканирующую калориметрию и поляризационную оптическую микроскопию, позволяет установить взаимосвязь между формой структурной единицы (молекулы или агрегата молекул), природой взаимодействия и фазовым поведением материала.

Построены фазовые диаграммы, описывающие зависимость фазового поведения соединения от формы его молекулы. Построена теоретическая модель, позволяющая предсказывать изменение формы супрамолекулярных агрегатов при изменении внешних параметров системы.

Работа отмечена Федоровской премией РАН 2012 года. Выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-03-00671) и совета по грантам президента Российской Федерации (МК-6641.2012.3)

Работа отмечена Федоровской премией РАН 2012 года. Выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-03-00671) и совета по грантам президента Российской Федерации (МК-6641.2012.3)

Экстракционно-полиольный метод получения нанопорошков металлов и их сплавов

Юхин Ю.М., Ляхов Н.З., Мищенко К.В., Кулмухамедов Г.К.
ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск

Применение процесса экстракции меди, серебра, висмута, свинца, кадмия, никеля и кобальта карбоновыми кислотами позволяет эффективно извлекать их из растворов сложного состава и отделять от сопутствующих металлов [1]. Использование полиольного метода, в котором полиол (высокомолекулярный спирт) действует не только как восстановитель, но также как и стабилизатор, ограничивающий рост частиц и препятствующий их агломерации, позволяет получать порошки металлов нанодисперсного диапазона. Экстракционно-полиольным методом можно получать порошки металлов и их сплавы путем восстановления карбоксилатов металлов в этиленгликоле или бензиловом спирте при температуре 100–200°C [2, 3], т.е. ниже температуры их плавления.

Проведенные исследования свидетельствуют, что продуктом разложения формиата, олеата, оксокаприлата и оксостеарата висмута в бензиловом спирте является порошкообразный металлический висмут сферической формы с размером частиц 0,1–1 мкм. Показано, что при термическом разложении каприлатов металлов в этиленгликоле при температуре 100–150°C могут быть получены металлические частицы серебра размером 20–50 нм и меди, никеля или висмута размером 50–100 нм. В результате обработки микрокристаллов металлического висмута раствором нитрата серебра получен порошок висмута, модифицированный наночастицами серебра. На основании проведенных исследований разработан способ получения порошкообразного висмута, основанный на восстановлении висмута из его монокарбоксилата в присутствии высококипящего органического растворителя при температуре 120–200°C, а также способ получения модифицированного порошкообразного висмута в результате его обработки растворами солей серебра, золота, платины или теллура.

Работа

выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 13-03-12157-офи_м

1. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. – М.: Наука, 1984. – 144с.

2. Пат. № 2233730 РФ. Способ получения субмикронного порошка никеля / Р.К. Тухтаев, Н.З. Ляхов. – Оpubл. 10.08.2004, Бюл. № 15.

3. Пат. № 2225282 РФ. Способ получения порошкообразного висмута / Ю.М. Юхин, Б. Б. Бохонов, Р.К. Тухтаев, Т.А. Удалова – Оpubл. 10.03.2004, Бюл. № 7.

Развитие когнитивных технологий в исследовании процессов самоорганизации супрамолекулярных и диссипативных полимерных наноструктур под воздействием внешних полей различной природы.

Якунин А.Н.

ФГУП "НИФХИ им. Л.Я. Карпова", Москва

Изучение фазового многообразия супрамолекулярных, в том числе биконтинуальных, структур различной симметрии и степени упорядочения в новых полимер-коллоидных комплексах полиэлектролитных гелей с противоположно заряженными ПАВами, дендронах и дендримерах на основе галловой и бензолсульфоновой кислот представлено методом восстановления распределения электронной плотности (РЭП), используя данные малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР).

В качестве примера когнитивных технологий служит развитие методологии исследования неравновесных систем, которая включает себя анализ литературных данных, построение на этой основе при некоторых предположениях простой модели для расчета геометрических структурных параметров, вычисление энергетических характеристик системы с помощью аналитической теории фазовых переходов, построение кривой МУРР, сравнение полученных результатов по РЭП с экспериментом.

Временная эволюция функциональных наноструктур происходит под влиянием внешних полей: механических, температурных, химического окружения (состава, концентрации воды), геометрических ограничений.

В рамках скейлинговой теории фазовых переходов и критических явлений обнаружено, что в линейном полиэтилене отношение энергий диссипации в шейке и при разрыве равно вероятности столкновения концов цепи, которая, в свою очередь, пропорциональна средней толщине аморфных слоев в изотропном материале. Гибкоцепные полимеры, как в твердом состоянии, так и в расплаве, являются растворами, причем концы выделенной цепи служат для нее растворителем. Переход из твердого изотропного или ориентированного состояния в расплав, либо из твердого изотропного в ориентированное состояние ниже критической степени полимеризации путем образования шейки происходит при ненулевом внешнем поле на совмещенной линии фазовых переходов первого и второго рода в гибкоцепных частично кристаллических полимерах. Расплав - это симметричная фаза с нулевым параметром порядка. Ламеллярная и фибриллярная частично кристаллические фазы - фазы с собственными параметрами порядка, являющимися периодическими функциями одной координаты, причем сама кратность вытяжки в шейке - это иной параметр порядка. При критическом значении степени полимеризации все фазы тождественны. Проблемы динамического скейлинга и зацеплений рассмотрены. Грант РФФИ, № 11-03-00669.

Электронное строение и функциональные свойства наночастиц золота

Яржемский В.Г.^{1,2}

1. ИОНХ РАН, г. Москва

2. МФТИ, г. Долгопрудный

Самоорганизующиеся монослои палладиевых комплексов с терминальной тиоловой группой на наночастицах Au_n являются перспективными материалами нанoeлектроники. Для исследования возможного способа координации таких монослоев произведены квантовохимические расчеты наночастиц золота. При этом комплекс с терминальной тиоловой группой моделировался группой SH. Рассматривались известные наночастицы Au_n : плоские Au_6 , Au_8 и Au_{10} , тетраэдрическая Au_{20} и икосаэдрические Au_{32} и Au_{42} [1,2]. Для малых (плоских) наночастиц установлено, что существует возможность замещения атома Au в наночастице на группу SH без нарушения стабильности и симметрии наночастицы. В случае симметричных клеточных наночастиц сера образует три эквивалентные связи с золотом или две эквивалентные и одну существенно более длинную. Замена атома Au на группу SH в наночастице практически не меняет энергетической щели между высшей занятой и низшей вакантной орбиталями. Теоретические параметры находятся в согласии с данными EXAFS и рентгеноэлектронной спектроскопии.

Для квантово-механического описания оптических переходов в спазере – лазере на наночастицах золота, заключенных в оболочку из соединений кремния общим диаметром 40 нм, и длиной волны 531 нм, рассчитаны парциальные электронные плотности занятых и возбужденных состояний наночастиц Au_n . Верхние занятые состояния образованы $5d_{5/2}$ - и $6s$ - орбиталями. Среди возбужденных состояний, кроме полностью гибридованных s -, p -, d - состояний, присутствуют также s -, d - состояния с исчезающе малой примесью p -состояний. На основании полученной электронной структуры разработана модель работы спазера на наночастицах золота [3]. Согласно этой модели первоначальное возбуждение происходит в p -состояния, которые в результате дипольных переходов переходят в s -, d - состояния, из которых переход в основное состояние в дипольном приближении запрещен. Такие состояния являются начальными состоянием для лазерной генерации и их рассмотрение необходимо для теоретического описания работы нанолазера.

Работа поддержана грантом РФФИ 12-02-01094-а

Литература

1. S. Battocchio, I. Fratoddi, I. Venditti, V. G. Yarzhevsky, Chem. Phys. 2011 V.379. p.92.
2. V.G.Yarzhevsky, S. Battocchio, Rus. J. Inorg. Chem., 2011, V. 14, p. 2147.
3. В.Г. Яржемский, М.А. Казарян, Э.Н.Муравьев, Краткие сообщения по физике 2012, N.9, p. 13.

Полифункциональные супрамолекулярные системы с гидроксилалкильным фрагментом в головной группе

Яцкевич Е.И., Миргородская А.Б., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

Проведено систематическое исследование влияния строения моно- и дикатионных ПАВ с гидроксилалкильным фрагментом в головной группе на их агрегационное поведение и функциональные свойства. Особенность таких ПАВ состоит в том, что они могут принимать участие не только в гидрофобных и электростатических взаимодействиях, но и участвовать в образовании межмолекулярных водородных связей, что должно найти отражение в их поведении. В работе были исследованы гидроксилалкильные ПАВ: $C_{16}H_{33}(CH_3)_2N^+(CH_2CH_2OH)Br^-$ (**ЦГАБ**) и $[C_{16}H_{33}(CH_2CH_2OH)(CH_3)N(CH_2)_6N(CH_3)(CH_2CH_2OH)C_{16}H_{33}]^{2+}2Br^-$ (**16-6-16(OH)**). Их свойства обсуждены в сопоставлении с поведением аналогичных катионных ПАВ, не содержащих ОН-группу: $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Br^-$ (**ЦТАБ**), $[C_{16}H_{33}(CH_3)_2N(CH_2)_6N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]^{2+}2Br^-$ (**16-6-16**).

Методом тензиометрии показано, что гидроксилалкилированные ПАВ характеризуются более низкими значениями критических концентраций мицеллообразования (ККМ), чем соответствующие нефункционализированные соединения. Особенно низкими значениями характеризуются дикатионные ПАВ. Так, для соединения **16-6-16(OH)** значение ККМ составляет $9 \cdot 10^{-6}$ М, что приблизительно в 80 раз ниже, чем у мономерного ПАВ – **ЦГАБ** ($7.0 \cdot 10^{-4}$ М) и в 5 раз ниже, чем у геминального нефункционализированного аналога **16-6-16** ($4.0 \cdot 10^{-5}$ М).

Количественно охарактеризована солюбилизующая способность мицеллярных систем на основе изучаемых ПАВ по отношению к ряду гидрофобных органических соединений: жирных кислот и их эфиров, аминов, красителей. Показано, что увеличение растворимости их растет в следующем ряду: **ЦТАБ** < **ЦГАБ** < **16-6-16** < **16-6-16(OH)**.

Солюбилизация в мицеллярных системах органических веществ приводит к изменению их физико-химических свойств и реакционной способности. Проведено исследование кинетики щелочного гидролиза эфиров карбоновых кислот в условиях изменения структуры и концентрации ПАВ. Установлено, что ПАВ с гидроксипропильными фрагментами в головной группе на порядок активнее своих нефункционализированных аналогов. Максимальный каталитический эффект, достигающий три порядка, наблюдается для **16-6-16(OH)**, причем проявляется он при концентрациях на порядок более низких, чем у монокатионных ПАВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00668-а.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Магнитно-полевые эффекты изотопа цинка ^{67}Zn и магния ^{25}Mg в бактериальных клетках

Авдеева Е.И., Летута У.Г.
ОГУ, Оренбург

Существование единых сенсорных систем, отвечающих за восприятие магнитного поля живыми организмами – актуальная научная проблема. В качестве таких систем могут выступать ферменты. В работах [1] было показано, что внутриклеточные ферментативные процессы, идущие с переносом одного или нескольких электронов, чувствительны не только к внешнему магнитному полю, но и к магнитному полю, создаваемому ядерными спинами магнитных изотопов. Это подтверждают результаты, полученные при исследованиях магнитно-изотопных эффектах магния *in vivo*: присутствие магния ^{25}Mg в питательной среде ускоряло рост бактериальных клеток *Escherichia coli* и увеличивало их жизнеспособность [2]. Цинк – второй после магния химический элемент, используемых металл-зависимыми ферментами в качестве кофактора. Во внутриклеточных реакциях ионы цинка, являясь антагонистами магния, способны его замещать. Цель данной работы – исследовать влияние магнитного изотопа цинка ^{67}Zn и внешнего магнитного поля на бактерии *E. coli*.

Получены экспериментальные данные, отражающие различное влияние магнитного поля от 0 до 100 мТл на клетки бактерий в зависимости от обогащения магнитным изотопом цинка ^{67}Zn . Магнитно-полевые и концентрационные зависимости колониеобразующей способности от присутствия ионов ^{67}Zn свидетельствует о том, что влияние ядерных спинов на внутриклеточные ферментативные реакции существует, но не всегда положительно. В геомагнитном поле присутствие магнитного изотопа цинка ^{67}Zn в питательной среде способствует быстрой адаптации клеток к новым условиям культивирования по сравнению с немагнитными изотопами $^{64,66}\text{Zn}$.

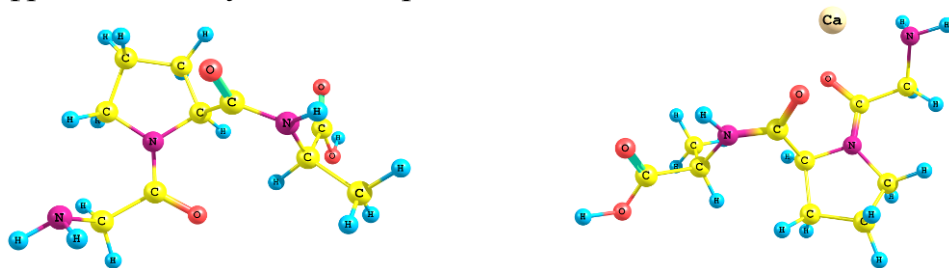
1. Шевченко У.Г., Бердинский В.Л. Ферментативные процессы как механизм биологической магниторецепции // Хим. физика. — 2011. — Т. 30, № 6. — С. 78–83.
2. Шевченко У.Г., Авдеева Е.И., Бердинский В.Л. Биологические эффекты магнитного изотопа магния ^{25}Mg в клетках *E.coli* // Хим. физика. — 2012. — Т. 31, № 7. — С. 1-8.

Квантово-химическое моделирование структуры молекулярных комплексов фрагментов коллагена с ионами кальция Ca^{2+} гидроксиапатита

Аминова Р.М., Галиуллина Л.Ф., Аганов А.В.
КФУ, Казань

Атеросклероз — наиболее распространенное хроническое заболевание артерий, в основе которого лежит формирование очагов липидных, главным образом, холестериновых отложений (бляшек) во внутренней оболочке артерий. Важным компонентом атеросклеротических образований является коллаген, который широко представлен в организме человека и животных. В процессе развития атеросклероза в организме происходит откладывание кальциевого фосфата гидроксиапатита (кальцификация) в атеросклеротических образованиях.

Ранее на основе экспериментальных ЯМР исследований [1] была установлена возможность образования межмолекулярных комплексов между фрагментами коллагена (в частности, с пролином) и ионами кальция Ca^{2+} в составе кальциевого фосфата гидроксиапатита. В связи с этим актуальной является проблема теоретического исследования механизма взаимодействия кальциевого фосфата гидроксиапатита с коллагеном. В работе проведено квантово-химическое моделирование процессов взаимодействия фрагментов аминокислотных полипептидных цепочек коллагена с ионами кальция. Вычисления электронного и пространственного строения молекулярных комплексов проводили в рамках теории DFT на уровне B3LYP/6-31G(d,p). На основании рассчитанных модельных структур фрагментов коллагена с ионами кальция были проведены квантовохимические расчеты констант магнитного экранирования ядер ^{13}C и ^1H с использованием метода GIAO. Результаты моделирования подтвердили гипотезу образования слабых вандерваальсовых комплексов между атомами кислорода одного из фрагментов с участием пролина с ионами кальция Ca^{2+} .



[1] A.V. Severin, N.I. Silkin, L.F. Galiullina, O.N. Mazaleva, V.N. Rudin, M.Kh. Salakhov, R.N. Khairullin, U.A. Chelyshev, Proceedings of Kazan University. Natural science series, 254 (3) (2012) 127.

Простой путь получения водных нанодисперсий фуллерена

Андреев С.М., Пургина Д.Д., Баишкатова Е.Н., Маерле А.В., Хаитов М.Р.
ФГБУ "ГНЦ Институт иммунологии" ФМБА России, Москва

Водные дисперсии фуллерена C₆₀ (ВДФ) являются ценными препаратами, и в частности привлекательными для применения в медицине. Нами ранее установлено, что ВДФ эффективно подавляют анафилаксию, секрецию гистамина и ряд провоспалительных цитокинов у мышей, медиаторов аллергического воспаления. Однако, такие препараты практически малодоступны, их получение известными методами довольно трудоемко и плохо воспроизводимо. Данная работа предлагает новый путь получения ВДФ, где не используются: предварительное измельчение кристаллов фуллерена, длительное перемешивание, токсичные растворители, ультразвуковая обработка, нагревание и упаривание в вакууме. Предлагаемая схема получения водной дисперсии фуллерена состоит из трех основных стадий: растворение фуллерена в N-метилпирролидоне (МП), смешивание полученного раствора с водным раствором стабилизатора (СТ), в качестве которой используются природные аминокислоты или сахараиды, и диализ полученной смеси против воды. МП является малотоксичным растворителем, хорошо смешивается с водой и легко удаляется в процессе диализа. Большинство нейтральных аминокислот оказывают стабилизирующее действие на дисперсию, приводя к образованию прозрачных растворов с рН 5-7 красноватого цвета. Применение основных и кислых аминокислот, а также органических кислот и полиаминов, в качестве СТ, приводят к образованию рыхлых осадков. Концентрации фуллерена в ВДФ, измеряемые при 340 нм, составляли 100-140 мг/л, и дисперсию можно концентрировать упариванием в вакууме. Электронные спектры имеют пики поглощения, характерные для описанных ранее ВДФ: 200-220, 260-270, 335-345 нм и слабая полоса между 400 и 500 нм. Гидродинамический размер наночастиц (Zetasizer Nano ZS, Malvern) лежит в области 80-100 нм, их поверхность несет отрицательный заряд, около -30 mV. В Фурье-ИК спектрах лиофильно высушенных дисперсий всегда наблюдаются пики поглощения характерные для C₆₀: 1182 и 1428 см⁻¹ (C-C связи), а также и дополнительные пики, очевидно обусловленные присутствием связанной воды и гидроксильных групп: 3500-3200, 1650-1660, 1000-1100 см⁻¹. Масс-спектрометрия (MALDI) всех ВДФ дает однотипные профили и подтверждает наличие связанных гидроксильных групп, что позволяет предположить, что частицы в растворе стабилизированы за счет гидроксильных групп, отрицательного заряда и поверхностного водного слоя.

Наноструктурированный полимерный Ru-содержащий катализатор жидкофазного гидрирования D-мальтозы

Ахметзянова У.Р., Григорьев М.Е., Никошвили Л.Ж.
ТвГТУ, Тверь

Стремительно развивающиеся химические технологии, основанные на использовании наноразмерных материалов, не оставили в стороне процессы селективного каталитического гидрирования, которые являются критически важными этапами крупнотоннажной и тонкой органической химии, они широко применяются в пищевой, топливной и фармацевтической промышленности и играют важную роль в народном хозяйстве. Уникальные свойства наночастиц, такие как большая площадь поверхности и малые размеры обуславливают их высокую реакционную способность, и, соответственно, позволяют использовать драгоценные металлы в качестве активных катализаторов без опасности удорожания, как самого процесса, так и получаемых продуктов.

Одним из таких процессов является синтез D-мальтита – полиола, получаемого путем каталитического гидрирования D-мальтозы. Область его применения обширна в связи со сладким вкусом, низким гликемическим индексом, а так же химической и термической стабильностью. Однако гидрирование дисахаридов – это сложный химический процесс, сопровождающийся образованием большого количества побочных продуктов, поэтому повышение эффективности подобных процессов является первоочередной задачей современного катализа.

Основным катализатором гидрирования дисахаридов является Ni-Ренея, но, несмотря на относительно низкую стоимость, он обладает рядом недостатков, к которым относятся вымывание активной фазы и дезактивация поверхности вследствие образования на ней полимерной пленки [1]. Соответственно, технологии, основанные на его использовании должны включать стадии очистки продукта и регенерации катализатора. Одним из возможных путей решения этих проблем может стать применение устойчивых в слабокислой и хелатирующей реакционной среде высокодисперсных рутениевых катализаторов на различных носителях [2]. Наиболее перспективным вариантом является использование в качестве носителя сверхсшитых полимеров, в том числе сверхсшитого полистирола, матрица которого обеспечивает моодисперсное распределение металлочастиц в объеме подложки, что способствует увеличению активности катализатора, возрастанию скорости процесса, а также позволяет многократное повторное использование катализатора.

1. M.C.M. Castoldi, L.D.T. Câmara, D.A.G. Aranda, *React. Kinet. Catal. Lett.* 98 (2009) 83-89.

Фуллерен и его производные подавляют реакцию гиперчувствительности замедленного типа

Башкатова Е.Н., Шершакова Н.Н., Хаитов М.Р., Андреев С.М.
ФГБУ "ГНЦ Институт иммунологии" ФМБА России, Москва

Целью работы было изучение воздействия водной нанодисперсии фуллерена и аминопроизводных фуллерена (ПФ) на реакцию гиперчувствительности замедленного типа (ГЗТ), аллергия IV типа.

Материалы и методы: Водная нанодисперсия фуллерена (nC_{60}) и водорастворимые ПФ - $C_{60}(Lys)_n$ и $C_{60}(piperazine)_n$ ($n = 3-5$), были синтезированы по оригинальной методике. Реакцию ГЗТ индуцировали у мышей BALB/c подкожной инъекцией с помощью гемоцианина улитки (KLH) (100 мкг / мышь), эмульгированного в полном адьюванте Фрейнда. На 14 день после сенсибилизации проводили разрешающую внутрикожную инъекцию KLH в фосфатно-солевом буфере в подушечку одной лапы, в то время как в подушечку другой лапы вводили только буфер. Образцы нанодисперсии фуллерена и ПФ (2 мкг / мышь) вводили внутривенно за 24 часа до сенсибилизации KLH и за 24 часа до разрешающей инъекции. Величину ГЗТ реакции, как показатель иммунного воспаления, определяли путем измерения толщины стопы животных до и после разрешающей инъекции. Экспрессию провоспалительных цитокинов измеряли с помощью иммуноферментного анализа (ИФА) в супернатантах клеток селезенки, стимулированных KLH в течение 72 ч.

Результаты: Введение $C_{60}(piperazine)_n$ до сенсибилизации KLH значительно ослабляло воспалительную реакцию ГЗТ (ингибирование на 44%), по сравнению с контрольной группой. Введение nC_{60} и $C_{60}(Lys)_n$ до стадии сенсибилизации также снижало отек лап животных на 32% и 20% соответственно. Количественное определение уровней цитокинов методом ИФА показало, что провоспалительные цитокины IL-17, TNF α , IFN γ были увеличены в группе ГЗТ, и эти уровни были значительно подавлены введением ПФ. А также количество IL-4 и IL-5 (представители Th1 цитокинов) было значительно снижено в группах получавших инъекции ПФ. Препараты более эффективно ингибировали воспаление при их введении перед сенсибилизацией KLH.

Выводы. Полученные данные показывают, что ПФ оказывают существенное иммуномодулирующее действие на реакцию ГЗТ: снизилась продукция IL-17, TNF α , IFN γ , одновременно с ослаблением патологии ГЗТ. Уровни IL-4 и IL-5 также были снижены. Можно сделать вывод, что ПФ имеют терапевтический потенциал для лечения ГЗТ-опосредованных аллергических заболеваний.

Исследование механизма кристаллизации нитрата калия из обратномицеллярных растворов TERGITOL NP-4 и АОТ

Бекетова Д.И., Подлипская Т.Ю., Демидова М.Г., Булавченко А.И.
ИНХ СО РАН, Новосибирск

Получение ультрадисперсных порошков водорастворимых солей кристаллизацией в обратномицеллярных растворах ПАВ весьма актуально, так как позволяет формировать частицы заданного размера и морфологии благодаря использованию ПАВ различного типа. Нами были выделены ультрадисперсные порошки нитрата калия и аммония из смешанных обратномицеллярных растворов ПАВ (Tergitol NP-4+АОТ). Цель данного исследования заключалась в сравнительном изучении механизмов образования и роста кристаллов в простых и смешанных мицеллах.

Определены области солубилизации и кристаллизации KNO_3 для простых (Tergitol NP-4 и АОТ) и смешанных (Tergitol NP-4+АОТ) микроэмульсий при 35°C в зависимости от концентрации воды и KNO_3 . Увеличение содержания АОТ в смешанных мицеллах приводит к расширению области солубилизации, однако область кристаллизации сужается вплоть до ее полного исчезновения (в простых мицеллах АОТ). Методами ИК-Фурье, фотон-корреляционной спектроскопии и пламенной фотометрии определены скорость испарения воды (2.6-7.4 мкл/мин), гидродинамический диаметр мицелл (3.5-10 нм), содержание воды и ионов K^+ и Na^+ в исследованных микроэмульсиях на различных стадиях испарительной кристаллизации KNO_3 . В простых мицеллах Tergitol NP-4 кристаллизация начинается значительно раньше. В смешанных мицеллах для начала кристаллизации необходимы более высокие пересыщения (вплоть до ~ 13 моль/л) по сравнению с простыми мицеллами (~ 4 моль/л при исходной солубилизационной емкости 0.5 об.%). Высокие пересыщения в соответствии с теорией Гиббса-Томсона (Кельвина) свидетельствуют о формировании в смешанных мицеллах зародышей с меньшими размерами. В процессе кристаллизации в растворе находятся мицеллы с раствором KNO_3 и кристаллы KNO_3 . Таким образом, мицеллы доставляют «строительный материал» для наращивания кристаллов. Численным моделированием с использованием метода прямой оптимизации показано, что в смешанных мицеллах при низких содержаниях воды ионы Na^+ сильнее связаны с АОТ; поэтому ионы Na^+ находятся в выделенных порошках только в виде примеси.

На основании полученных данных предложена гипотетическая схема кристаллизации солей в простых и смешанных мицеллярных системах.

Влияния малых добавок ионных жидкостей и ПАВ при электроформовании волокнистых материалов из расплава полимера

Белоусов С.И.¹, Малахов С.Н.¹, Чвалун С.Н.²

1. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва
2. НИЦ Курчатовский институт, Москва

Современные наукоемкие технологии основаны на разработке научных принципов создания и получения новых материалов. Одним из видов таких материалов являются полимерные микро и нановолокнистые нетканые материалы. В настоящее время существует несколько технологий, позволяющих создавать подобные продукты: электроформование из раствора полимеров (ЭЛФРП), вытяжка горячим воздухом (melt-blown) (МБ), вытяжка воздухом с одновременной принудительной приемкой (spun bond) (СБ). Перечисленные процессы обладают рядом недостатков, таких как не экологичность (большие выбросы растворителя в атмосферу при ЭЛФРП), больших затрат энергии, по сравнению с электроформованием из расплава (ЭФРП). Материалы характеризуются малой механической прочностью, поскольку при формовании используют полимеры небольшой молекулярной массы.

Как было неоднократно показано, наиболее существенными критериями электроформования являются: плотность поверхностного заряда, вязкость жидкой капли, напряженность электрического поля, поверхностное натяжение жидкой струи. Электрическое поле, через поверхностные заряды передает энергию на всю массу капли и, в конечном счете, изменяет кинетическую энергию капли. Вязкость препятствует деформации капли и стабилизирует струю относительно капиллярной неустойчивости. Таким образом, снижение вязкости, увеличение напряженности электрического поля и увеличение плотности поверхностного заряда облегчает деформацию жидкой капли в струю. При ЭФРП используются обычные крупнотоннажные полимеры. В то же время полимеры в ЭФРП обладают большой вязкостью и малой электропроводностью (особенно, не полярные полимеры, такие как полиолефины), что препятствует получению нетканых материалов. В докладе обсуждается принцип введения и механизм влияния малых добавок ионных жидкостей (ИЖ) и ПАВ при ЭФРП с целью снижения вязкости, увеличения электропроводности, снижения поверхностного натяжения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Проект № 12-03-00051-а

Электрохимические процессы на границе H^+ -электролит | Pt/Ru_xTi_{1-x}O₂, газ

Бельмесов А.А., Левченко А.В.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Разработка и исследование твердотельных электрохимических систем, таких как сенсоры, топливных элементы, является очень важной задачей. Одной из основных проблем в этом является трудность, а чаще невозможность in-situ изучения и разделения протекающих процессов: определение механизма протекающих процессов, определение лимитирующих стадий реакций.

Целью данной работы является исследование электрохимических процессов на трехфазной границе « H^+ -электролит | Pt/Ru_xTi_{1-x}O₂, газ» при различных концентрациях CO и H₂ в зависимости от содержания RuO₂. Эксперименты проводились в твердотельных [1] и жидкостных электрохимических ячейках, варьировалось содержание RuO₂ в исследуемом электроде от 0 до 9 % мол, концентрации H₂ и CO от 0,04 % до 2 % в воздухе и от 0,0001 % до 100 % в аргоне. Для исследований использовались потенциометрия, вольтамперометрия и импедансная спектроскопия.

Показано, что ЭДС сенсорных ячеек, помещенных в чистые газы, практически не зависит от содержания RuO₂ в электроде и все ячейки показали воспроизводимые сенсорные свойства во всем диапазоне концентраций. Концентрационная зависимость ЭДС от lg[H₂] имеет наклон ~ 68 мВ/дек, от lg[CO] ~ 25 мВ/дек.

Исследования сенсоров в смесях H₂ + CO показали, что при концентрациях CO до 800 ppm сенсоры с содержанием 0-0.05 мол%. RuO₂ в рабочем электроде не селективны ни к CO ни к водороду, а сенсоры с содержанием RuO₂ >0,05 мол % селективны к водороду. Это различие в поведении сенсоров может быть вызвано различным фазовым составом рабочего электрода (наличие или отсутствие металлического рутения).

Исследование границы H^+ -электролит | Pt/Ru_xTi_{1-x}O₂, газ методами импедансной спектроскопии и вольтамперометрии показало, резкое увеличение скорости электрохимических реакций при $x \geq 0,05$ в присутствии водорода и CO, кроме того, при $x < 0,05$ наблюдается скачкообразное снижение скорости электрохимических реакций при концентрации CO выше 0,1 % об.

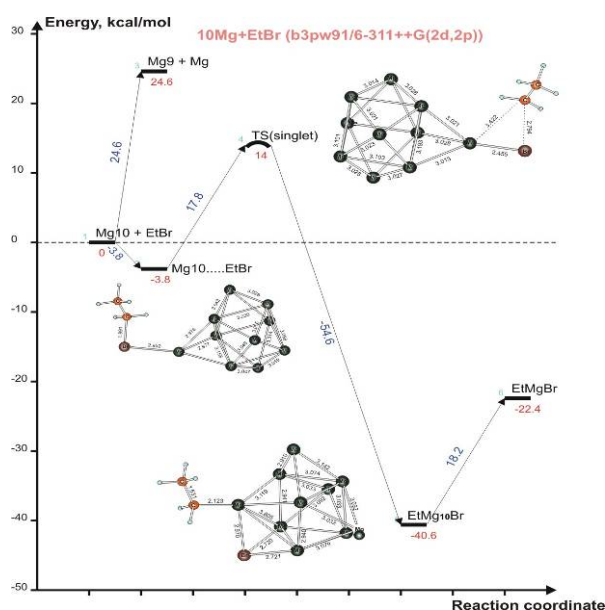
1. Левченко А.В., Укше А.Е., Федотова А.А. // Электрохимия. 2011. Т. 47. С. 776. [Levchenko A.V., Ukshe A.E., Fedotova A.A. // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. P. 726.]

Свойства и структура кластеров Mg_2 - Mg_{31} . Их взаимодействие с EtBr в вакууме

Беляев С.Н., Пантелеев С.В., Игнатов С.К.
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

Реакция образования реактива Гриньяра была открыта более ста лет назад, однако ее детальный механизм продолжает оставаться предметом дискуссий. Современные возможности генерации кластеров дают возможность проведения реакции на малых кластерах магния в вакууме и прямого сравнения с экспериментальными наблюдениями параметров элементарных реакций, рассчитанных методами квантовой химии. В данной работе квантовохимическим методом исследуются кластеры магния Mg_2 - Mg_{22} , Mg_{31} , а также фрагменты ППЭ их взаимодействия с молекулой EtBr в вакууме. Кластеры в рассчитанных системах находятся в синглетном и триплетном состояниях. Методом DFT (B3PW91/6-311++G(2d,2p) и B3PW91/6-31G(d,p)) оценены энергии координации этилбромида на кластерах магния, структуры образующихся комплексов, их термодинамические параметры и колебательные частоты. Найлены переходные состояния и оценены энергии активации различных стадий, соответствующих радикальным и молекулярным каналам диссоциации координированного EtBr и отрыва кластера Mg_n при образовании EtMgBr.

Квантовохимический расчет показывает, что устойчивость кластеров Mg_n с ростом n увеличивается почти линейно. Это и объясняет экспериментальные наблюдения, в которых редко удается зарегистрировать частицы в равновесных условиях с $n < 20$. Фрагмент исследованной ППЭ взаимодействия молекулы EtBr с кластером Mg_{10} представлен на рисунке.



Спин-зависимая рекомбинация атомов азота при низких температурах

Бердинский В.Л., Арифиллин М.Р., Летута А.С.
ОГУ, Оренбург

Рекомбинация атомов азота $N(^4S)$ при низких температурах в примесью-гелиевой фазе – это спин-зависимый процесс с участием двух кватерных частиц (спин $S=3/2$), управляемый спиновыми запретами. Присутствие трех неспаренных электронов у каждого из атомов азота требуют анализа многоспиновых эффектов при анализе образования диамагнитной молекулы N_2 . Показано, что многоспиновый запрет существенно уменьшает вероятность рекомбинации и увеличивает вероятность распада контактного комплекса ($N\cdot N$). Известно, что образование диамагнитных молекул N_2 сопровождается люминесценцией электронно-возбужденных атомов N из 2D -состояния. Обсуждается механизм появления электронно-возбужденных атомов N .

Поверхность потенциальной энергии и мономолекулярный распад анион-радикала пентафторанилина

*Береговая И.В.¹, Щеголева Л.Н.¹, Блинкова С.В.², Овчинников Д.А.²,
Боровков В.И.², Багрянский В.А.², Молин Ю.Н.²*

1. НИОХ СО РАН, Новосибирск
2. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

Продукты дефторирования аминзамещенных перфтораренов представляют интерес для синтетической химии. Механизм восстановительного дефторирования предполагает стадию образования анион-радикала (АР) и его последующий распад с отщеплением фторид-иона. Данная работа посвящена экспериментальной проверке возможности образования АР пентафторанилина, и квантовохимическому изучению его строения и мономолекулярной фрагментации, включая региоселективность процесса.

Попытки зарегистрировать спектр АР перфторанилина в неполярных растворителях методом оптически детектируемого ЭПР (ОД ЭПР) в температурном диапазоне 240 – 300К не увенчались успехом. Причиной отсутствия сигнала послужило слишком короткое время жизни АР (несколько наносекунд), которое было определено по кинетикам времязрешённой рекомбинационной флуоресценции. Значение энергии активации гибели АР пентафторанилина составило 3.1 ± 0.1 ккал/моль.

Основным каналом гибели АР фтораренов в полярных растворителях является их фрагментация, которая обусловлена выигрышем в энергии сольватации при переходе от АР к продуктам его распада. Установление

причины быстрой гибели АР пентафторанилина в неполярных средах потребовало квантовохимического исследования строения его поверхности потенциальной энергии (ППЭ).

Проведены расчеты методом ROV3LYP/6-31+G* с учетом влияния растворителя в модели РСМ. Согласно полученным данным, ППЭ АР пентафторанилина подобна таковой для АР гексафторбензола [1] и представляет собой поверхность псевдovращения, объединяющую 12 стационарных структур – 6 минимумов и 6 переходных состояний. Наличие двух типов минимумов, различающихся положениями преимущественной локализации плотности неспаренного электрона, обуславливает возможность распада этого АР с разрывом *para*- или *ortho*-связи С-Ф. Первый канал является энергетически невыгодным. Благодаря сильному взаимодействию отрицательного заряда уходящего фторид-иона с протоном амино-группы реализуется фрагментация АР по *ortho*-положению. Рассчитанная величина барьера фрагментации составила 3.0 ккал/моль, что совпадает с измеренной энергией активации гибели АР.

[1] Shchegoleva L.N., Beregovaya I.V., Schastnev P.V., Chem. Phys. Letters, (1999), **312**, 325

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 13-03-00427.

Роль катиона и аниона в химической активации гидропероксидов солями четвертичного аммония.

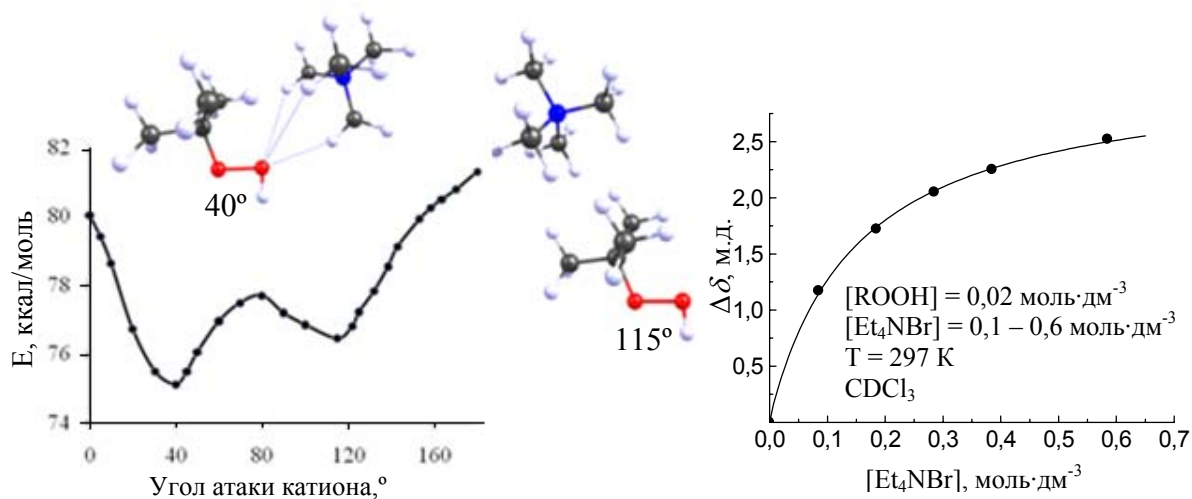
Туровский Н.А.¹, Берестнева Ю.В.¹, Ракша Е.В.¹, Пастернак Е.Н.¹,
Опейда Й.А.², Зубрицкий М.Ю.²

1. ДонНУ, Донецк, Украина

2. ИнФОУ им. Л.М. Литвиненко НАНУ, Донецк, Украина

В работе представлены результаты комплексного исследования взаимодействия гидропероксидов (ROOH) с бромидом четвертичного аммония методами химической кинетики, ЯМР спектроскопии и квантовой химии. В присутствии галогенидов тетраалкиламмония (Alk₄NHal) ключевая роль в процессе активации -O-O- связи (диацильные пероксиды, гидропероксиды) принадлежит сольватированному аниону. Распад гидропероксидов в присутствии галогенидов тетраалкиламмония протекает через стадию образования комплексного ассоциата между гидропероксидом и ионами соли. Это подтверждают результаты кинетических и спектроскопических исследований. При моделировании структуры комплекса гидропероксид - Alk₄NHal методом PDDG обнаружено, что в процессе докинга катиона и гидропероксида происходит изменение конформации гидропероксидного фрагмента с антиклинальной на анти- или синперипланарную. Для модельной системы трет-бутилгидропероксид – Me₄NBr исследованы различные варианты атаки катиона на молекулу гидропероксида. Получена зависимость полной

энергии ассоциата от угла атаки катиона на пероксидную связь. Минимумы, которые соответствуют углам атаки катиона 40° и 115° , характеризуются реорганизацией гидропероксидного фрагмента. Эта реорганизация приводит к повышению реакционной способности гидропероксида, к активации гидропероксидного фрагмента.



Таким образом, в случае гидропероксидов наряду с ключевой ролью аниона показана возможность активации ROOH катионом четвертичного аммония.

Теоретическое исследование обменных взаимодействий в магнитной подрешетке бифункциональных соединений.

Боженко К.В. ^{а,б}, Алдошин С.М. ^{а,б}, Утенышев А.Н. ^а, Королев В.В. ^б

^а ИПХФ РАН, Черноголовка Московской обл.

^б МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

Показано, что для моделирования обменных взаимодействий в магнитной подрешетке бифункциональных соединений оптимальными являются комплексы типа $[\text{L}_2\text{M}_1^{\text{III}}\text{LM}_2^{\text{II}}\text{L}_2]^n$ (I), где M_1 и M_2 – трех- и двухвалентные атомы переходных металлов, соответственно, соединенные мостиками L, и n- заряд аниона. Для эффективного поиска компонент магнитной подрешетки с максимальными значениями константы обменного взаимодействия (J), рассчитано более 40 комплексов I ($\text{M}_1 = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}$; $\text{M}_2 = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Pd}$; L = оксалат, оксамид, гидроксамат, дитиооксамид) в основном высокоспиновом состоянии с оптимизацией геометрии, (программа GAUSSIAN-03 [1], приближение B3LYP/LANL2DZ). Затем по программе ORCA [2] (приближение B3LYP/TZV) рассчитаны высокоточные значения J, отличающиеся от экспериментальных значений лишь на несколько см⁻¹. Показано, что для переходных 3d металлов наибольшие значения J имеют место в комплексах, содержащих пары $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ и $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{II}}$ с

дитиооксамидными лигандами, которые отвечают ферромагнитному обменному взаимодействию. Высказано предположение, что при переходе от 3d- к 4d- металлам константа J увеличивается. При этом в комплексах с дитиооксамидом и оксалатом наибольшие значения J имеют место для пары металлов $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{II}}$. Но при увеличении константы J , например, в ряду $J(\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}) < J(\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{II}})$, оказалось, что $J(\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{II}}) \approx J(\text{Mo}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{II}})$. То есть, замена двухвалентного атома 3d металла на двухвалентный атом 4d металла приводит к увеличению константы J , тогда как замена трехвалентного атома 3d металла на трехвалентный атом 4d металла практически ее не меняет. Таким образом, гипотеза об увеличении J при переходе от 3d- к 4d- металлам подтверждена и уточнена. Этот результат может быть полезен химикам при выборе компонент для синтеза магнитной подрешетки бифункциональных соединений. Работа выполнена при финансовой поддержке РАН (программа фундаментальных исследований президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»).

1. Licence to Use Agreement: Gaussian, Inc., 340 Quinnipiac Street, Building 40, Wallingford, CT 6492.
2. F. Neese, ORCA-An ab initio, DFT, and Semiempirical Program Package 2.7-00, Universität Bonn, Bonn, 2009.

Исследование интеркалирования боросодержащих нанотрубок атомами металлов.

*Запороцкова И.В., Борознин С.В., Борознина Е.В., Давлетова О.А.,
Гаврилов Д.С.
ВолГУ, Волгоград*

В 2003 году ученым удалось синтезировать однослойные бороуглеродные нанотрубки. Данные соединения могут быть рассмотрены как новый класс нанотубулярных систем, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, открывающими широчайшие перспективы их использования в нанотехнологии. Ожидается, что бороуглеродные нанотубулярные системы станут образующим материалом для новых структур в различных областях от производства новых элементов питания до защиты окружающей среды. В частности, в нанoeлектронике могут быть использованы нанопровода, полученные на основе нанокомпозитов из бороуглеродных BC_3 нанотрубок и атомов металлов.

Было исследовано электронное строение бороуглеродных нанотрубок, интеркалированных атомами металлов, а именно, атомом алюминия и лития. В качестве объекта исследования выбраны бороуглеродные нанотрубки (8,0) А и Б типов. Для моделирования геометрической структуры полубесконечных нанотрубок использовалась модель МК, при этом концы трубок замыкались псевдоатомами водорода лишь с одной

стороны, а концы, со стороны которых происходило внедрение атомов оставались свободными. В процессе расчетов для нанотрубок использовалось приближение жесткой решетки, а геометрические параметры интеркалированных атомов оптимизировались на каждом шаге.

В случае атома лития происходит безбарьерное его внедрение, при этом для нанотрубки типа Б оптимальным положением для него является область внутри нанотубулена, удаленная на 2,2 Å от края нанотрубки. Возможно, такое легкое просачивание в трубку объясняется относительной малостью атома лития по отношению к диаметру нанотрубки. Поэтому возможно предположить не только одиночное заполнение бороуглеродной нанотрубки атомом Li, а и множественное насыщение ее внутренней полости. Это обеспечит использование такого металлофазного композита на основе бороуглеродной нанотрубки в качестве нанопровода.

Внедрение атома алюминия в полость выбранной нанотрубки маловероятно (высота барьера довольно высока), что может быть связано с малостью диаметра тубулена по отношению к размеру атома Al.

Особенности строения и физико-химических свойств бороуглеродных нанотрубок типа «кресло».

Запорожкова И.В., Борознин С.В., Борознина Е.В., Терещук А.В.
ВолГУ, Волгоград

Поразительные свойства углеродных нанотубулярных структур сделали их источником идей для сотен различных применений в науке и технике, в том числе в нанотехнологии и наноэлектронике, и вдохновили исследователей на поиск новых неуглеродных нанотрубок среди других классов неорганических соединений. Для этого был проведен ряд теоретических и экспериментальных работ, позволивших сначала предсказать, а затем и синтезировать одностенные нанотрубки изоэлектронных аналогов углерода – гексагональных наноструктур, полученных замещением атомов углерода в однослойных углеродных нанотрубках (ОУНТ) на атомы бора - так называемые BC_n трубки. Следует отметить, что трубки, полученные сверткой изоструктурных аналогов графита, таких, как квазипланарный карбид бора BC_3 , имеют меньшую энергию деформации, чем сами углеродные нанотрубки, что делает их получение энергетически выгодным. Они обладают интересными электронно-энергетическими характеристиками, зависящими от взаимного расположения атомов бора и углерода в них.

Были рассмотрены фрагменты однослойных трубок (n, n) ($n = 4, 6, 8, 10, 12$). В качестве геометрических моделей изучаемых тубуленов выбраны кластеры, содержащие n шестиатомных бороуглеродных циклов по периметру трубки и два и более элементарных слоев вдоль ее оси. На выбранные РЭЯ накладывались циклические граничные условия вдоль оси

трубок. Расчёты выполнялись методом ИВ-КЦК, а также с использованием метода функционала плотности. Длины связи между соседними атомами бора и углерода полагались равными 1.44 Å для всех рассмотренных фрагментов нанотрубок.

Анализ ширины запрещенной зоны ΔE_g позволил сделать вывод, что все они являются узкощелевыми полупроводниками. Также вычислены энергии деформации $E_{\text{деф}}$ как разность энергий квазипланарной РЭЯ и РЭЯ соответствующей нанотрубки, полученной в результате скручивания гексагонального карбида бора.

Установлено, что в пределах заданной точности энергия деформации уменьшается с увеличением диаметра BC_3 (n, n)-нанотрубки. Анализ зарядового состояния боросодержащих тубуленов (заряды на атомах бора и углерода практически нулевые) установил их устойчивую симметрию.

Каталитическое дегидрирование изобутана в изобутилен на Al - Cr катализаторах

Гатауллина А.Р., Магаев О.В., Крейкер А.А., Бугрова Т.А., Мамонтов Г.В.
ТГУ, г. Томск

Потребность химической и нефтехимической промышленности в производстве олефиновых углеводородов неуклонно растет. Процессы получения олефинов путём дегидрирования насыщенных углеводородов являются одними из самых широко применяемых в нефтехимической промышленности мира. В России в настоящее время используют микросферические алюмохромовые катализаторы дегидрирования C_4 - C_5 парафинов в кипящем слое, производство которых является крупнотоннажным и достигает 12 тыс.т/год [1]. На данный момент является перспективной технология проведения процесса дегидрирования в стационарном слое катализатора, что связано с более высокой производительностью, а также увеличением срока службы катализаторов благодаря их высокой механической прочности. Важно отметить, что в России катализаторов для дегидрирования C_4 - C_5 парафинов в стационарном слое не производится. В связи с этим, работы по созданию и исследованию новых каталитических материалов для дегидрирования C_4 - C_5 парафинов являются актуальными и востребованными промышленностью.

Целью настоящей работы является разработка каталитических систем, сопоставимых по активности с зарубежными промышленными катализаторами дегидрирования углеводородов C_4 - C_5 в стационарном слое катализатора, а также исследование влияния пористой структуры и модифицирующих добавок на каталитические свойства синтезированных катализаторов. Синтез алюмохромовых катализаторов проводили методом пропитки по влагеёмкости, в качестве носителя использовали

активированный оксид алюминия и силикагель, модифицированный оксидом алюминия.

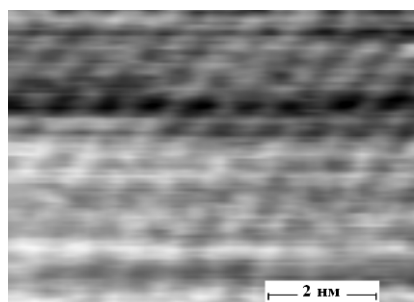
Синтезированы катализаторы, сопоставимые по активности с промышленными образцами. Показано, что синтезированные катализаторы обладают более развитой пористой структурой и менее подвержены процессам углеотложения по сравнению с зарубежным аналогом. Введение в структуру катализатора силикагеля обеспечивает более развитую пористую структуру катализатора, при этом не приводит к снижению селективности и не увеличивает долю процессов углеотложения. Введение калия в катализаторы снижает долю процессов углеотложения за счёт снижения кислотности поверхности катализаторов.

[1] Нестеров О.Н. Разработка технологии стабилизации фазового состава и структуры носителя алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана: Автореф. дисс. канд. тех. наук. Казань, 2012. 21с.

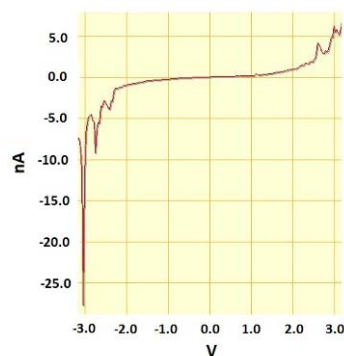
Сканирующая туннельная микроскопия и резонансная туннельная спектроскопия декамолибдодикобальтатовых анионов

Буданов Б.А., Далидчик Ф. И., Ковалевский С. А.
ИХФ РАН, Москва

Декамолибдодикобальтатовые соединения (ДМКС) с наноразмерными анионами - новый недавно синтезированный тип полиоксометаллатов (ПОМ). По основным параметрам, геометрическим и электронным, молекулы всех ПОМ подобны другим наночастицам, (НЧ), которые активно изучаются современными методами СТМ-СТС. Однако эти методы к ПОМ непосредственно неприменимы, поскольку в сильных электрических полях электронные подсистемы этих НЧ претерпевают качественные изменения, т.н. Штарк-Ванье локализацию [1], которая приводит к появлению в туннельных спектрах характерных особенностей - резонансных пиков (т.н. "отрицательных дифференциальных сопротивлений"). Учёт действия сильных электрических полей позволил объяснить всю совокупность экспериментальных данных по туннельному зондированию ПОМ различного типа и сформулировать простые алгоритмы восстановления по резонансным особенностям туннельных спектров ПОМ их энергетические параметры, сделав неисчерпаемый класс ПОМ доступным для зондовых туннельных методов. В настоящей работе данные методы были впервые применены к ДМКС, адсорбированным на ВОПГ, что позволило на уровне единичных молекул определить их размеры (используя топографическое изображение самоупорядоченной структуры, см. рис. 1а), а также значения параметров колебательных квантов ($\hbar\omega \approx 0,1-0,15$ эВ) и параметра Хуанга-Рисса ($\alpha \sim 0,3-0,5$) по результатам туннельной спектроскопии (см. рис. 1б).



(a)



(б)

Рис.1 Топографическое изображение (а) и характерный туннельный спектр (б) ДМКС на поверхности ВОПГ

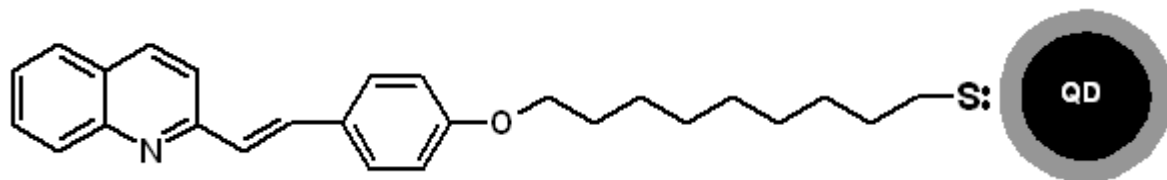
[1] Ф.И. Далидчик, Б.А. Буданов, Н.Н. Колченко, Е.М. Балашов, С.А. Ковалевский // ЖЭТФ 2012 Т. 142, вып.6, С. 121.

Синтез, спектральные и фотохимические свойства гибридных наноструктур на основе 2-(4-[4-меркаптонон-1-окси]стирил)хинолина и квантовой точки CdS

Будыка М.Ф., Чащихин О.В., Гавришова Т.Н., Спирин М.Г., Бричкин С.Б.
ИПХФ РАН, Черноголовка

В последнее время активно исследуются управляемые гибридные наноструктуры, в которых неорганическая наночастица (квантовая точка) модифицируется за счет связывания с органическим лигандом. Для модификации квантовых точек на основе CdS часто используются соединения, содержащие тиольный фрагмент.

В настоящей работе осуществлен синтез лиганда 2-(4-[4-меркаптонон-1-окси]стирил)хинолина, а затем методом обмена лигандов получена гибридная наноструктура на основе квантовой точки CdS (диаметром 2.65 нм) и этого лиганда.



Показано, что спектрально-люминесцентные свойства гибридной системы являются суммой свойств составляющих ее компонентов. В составе гибридной системы стирилхинолиновый лиганд сохраняет способность к транс-цис фотоизомеризации. Переводя лиганд (под действием света) из транс-изомера в цис-изомер и обратно, можно осуществлять переключение между двумя каналами излучения гибридной системы – излучением квантовой точки или органического лиганда.

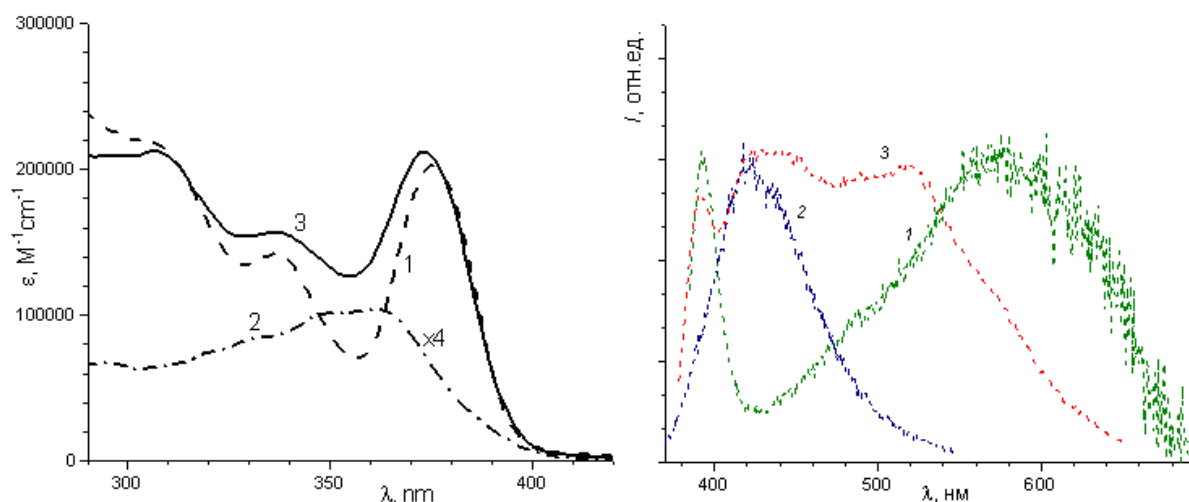


Рисунок. Спектры поглощения: 1 – квантовой точки, 2 - органического лиганда, 3 – гибридной системы. Спектры люминесценции: 1 – квантовой точки (возбуждение 375 нм), 2 - органического лиганда (возбуждение 361 нм), 3 – гибридной системы, (возбуждение 370 нм); спектры нормированы по максимуму.

Проводимость и фотопроводимость на переменном токе нанокompозитов железо - полипараксилилен

*Хныков А.Ю.¹, Вдовиченко А.Ю.², Григорьев Е.И.², Завьялов С.А.²,
Зубавичус Я.В.², Чвалун С.Н.^{1,2}*

¹. ИСПМ РАН, Москва

². НИЦ "Курчатовский институт", Москва

Композиционные материалы такие как нанокompозиты (полимерная матрица со случайно распределёнными в ней наночастицами) рассматриваются как гетерогенные разупорядоченные системы. В таких системах, как правило, наблюдается прыжковый транспорт носителей заряда.

Были изучены структура, проводимость и фотопроводимость на переменном токе нанокompозитов полипараксилилен – железо (5, 9 % об.).

Структура нанокompозитов изучена методами синхротронных дифрактограмм, EXAFS и XANES. Показано, что железо находится в окисленном состоянии, близким к гематиту $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Частотная зависимость проводимости и фотопроводимости имеет вид:

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^s$$

где А некая константа, $s = 0,52$ для темновой проводимости и $0,47$ для фотопроводимости.

Фотопроводимость измерялась на длине волны близкой ширине запрещённой зоны наночастицы (~3,3 эВ). Определены пороговые частоты перехода от проводимости на постоянном токе к проводимости на переменном. Проведена оценка длины, времени прыжка, плотности

состояний на уровне Ферми и высота потенциального барьера, разделяющего центры прыжка.

Работа поддержана грантами РФФИ № 11-03-01108 и 12-03-00286

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез силицида магния.

Вершинников В.И., Боровинская И.П.
ИСМАН, г. Черноголовка

Самой распространенной областью использования силицида магния является получение моносилана при действии на силицид магния соляной кислотой. Далее моносилан очищают ректификацией, сорбционными и др. методами, а затем разлагают на кремний и водород при температуре около 1000°C. Содержание примесей в получаемом этими методами кремнии снижается до 10^{-8} - 10^{-6} % по массе. Такой кремний используется для солнечных батарей и кремниевых диодов.

Актуальным является вопрос о промышленном способе получения силицида магния как сырья для синтеза моносилана SiH_4 . Для этих целей весьма привлекательным является использование метода СВС.

Целью данной работы является исследование условий синтеза методом СВС из элементов (Mg и Si) и с использованием оксида кремния (для расширения сырьевой базы), а также разработка эффективной технологии получения силицида магния. Для достижения поставленной цели были проведены следующие исследования.

Проведены термодинамические расчеты для систем: $\text{SiO}_2 + \text{Mg}$, $\text{SiO}_2 + \text{Mg} + \text{Si}$ и $\text{Si} + \text{Mg} + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, которые показали возможность образования силицида магния в режиме горения. Силицид магния образуется во всем исследуемом диапазоне соотношения компонентов для системы SiO_2/Mg и $\text{SiO}_2/\text{Mg}/\text{Si}$. При недостатке магния в продукте синтеза остается непрореагировавший оксид кремния, а при избытке магния рентгенофазовый анализ показывает наличие небольшого количества свободного магния. Наилучший продукт – силицид магния, с минимальным содержанием примесей, был получен при горении шихты, состав которой соответствует уравнению $\text{Si} + \text{Mg} + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Минимальное содержание перхлората магния, при котором происходит полное реагирование шихты, составляет 4,3 %. Как показали эксперименты, микронные и субмикронные частицы силицида магния полностью растворяются в соляной кислоте с выделением моносилана, по реакции $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{HCl} \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + \text{SiH}_4$. Пузырьки с моносиланом, образующиеся в растворе кислоты, при соприкосновении с воздухом самовозгораются с образованием оксида кремния и воды.

Синтез и исследование фотоактивных нанокompозитов на основе продуктов утилизации отработанных гальванических растворов никелирования

Викулова М.А., Гороховский А.В., Третьяченко Е.В., Ковалева Д.С.
СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Гальванические производства относятся к числу особо опасных источников загрязнения окружающей среды. Одним из токсичных компонентов таких производств является никель. Очистка сточных вод от никеля, как правило, заключается в его переработке в гидроксид и выделении в виде гальваношламов. Однако при таком подходе образующиеся продукты не находят последующего применения.

В настоящей работе для удаления никеля из сточных вод предлагается использовать полтитанат калия, при этом получаемые гетероструктурные наноматериалы на его основе представляют собой фотокатализаторы для очистки воды от органических красителей.

Полтитанаты калия (ПТК) представляют собой аморфный порошкообразный материал, имеющий слоистую структуру. Общая химическая формула данной группы соединений может быть представлена как $K_2O \cdot nTiO_2$, где n изменяется в пределах от 2 до 6. Слои ПТК сформированы титан-кислородными октаэдрами, в пространстве между которыми расположены ионы калия.

Удаление никеля с помощью полтитаната калия из водного раствора его соли исследовано в кислых ($pH \approx 3,5$), слабо кислых ($pH \approx 5,3$), слабо щелочных ($pH \approx 8$) и щелочных ($pH \approx 10$) условиях среды. В кислой среде наблюдается относительно медленная интеркаляция ионов никеля в объем полтитаната калия. В сильно щелочной среде происходит практически полное удаление никеля из раствора за счет образования нерастворимого гидроксида. При промежуточных значениях pH возможны оба вышеупомянутых процесса, а также формирование гидроксокатионов никеля, которые располагаются на поверхности ПТК.

Таким образом, в зависимости от величины pH конечные продукты модификации полтитаната калия могут представлять собой одно- и двухфазные композиционные материалы.

Разработана методика удаления никеля из реальных промышленных растворов никелирования, предоставленных гальваническим производством ОАО «Электроисточник» (г. Саратов). Оценена фотокаталитическая активность полученных материалов. Степень деградации модельного красителя метиленового синего с исходной концентрацией 40 мг/л составила 61-93,5% в зависимости от состава фотокатализатора.

Гибридный материал углеродные нанотрубки – графен: синтез и использование для датчиков Холла.

*Матвеев В.Н.¹, Левашов В.И.¹, Волкова Я.Б.², Кононенко О.В.¹,
Ходос И.И.¹, Волков В.Т.¹*

1. ИПТМ РАН, г. Черноголовка
2. МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

Новые уникальные свойства позволяет получить, интеграция углеродных нанотрубок и графена. Такой гибридный материал представляет большой научный и практический интерес для широкого круга его применений [1-3]. В последнее время ведутся интенсивные исследования как методов синтеза, так и различных свойств этих материалов и их применения в полевых транзисторах, приборах полевой эмиссии, прозрачных электродах, литиевых батареях и для хранения водорода.

Нами была разработана новая методика CVD-синтеза углеродных наноструктур однократным напуском ацетилена [4]. С помощью этой методики ранее были успешно синтезированы как нанотрубки, так и графен. Для синтеза гибрида необходима оптимальная концентрации железа, которое является катализатором роста, что позволяло бы одновременно расти как графену, так и нанотрубкам. Результаты синтеза контролировались с помощью высокоразрешающего растрового и просвечивающего электронного микроскопа SUPRA 50VP (Carl Zeiss), сканирующего зондового и рамановского микроскопа AIST-NT SmartSPM&Raman.

Полученный гибридный материал представлял собой комбинацию графена, нанотрубок и жгутов из них, которые располагались в плоскости подложки. Часть нанотрубок и жгутов выросла из графена с образованием С-С связи.

Для измерения эффекта Холла из полученного материала изготавливали крестообразные структуры. Холловское сопротивление сильно зависело от слоевого сопротивления пленки гибридного материала. Чувствительность различных пленок изменялась от 50 до 900 Ом/Т в диапазоне до 0.6Т, что открывает возможность их применения для изготовления датчиков Холла.

1. Xiao, Guoqing, Zhuangjun, Jinsen, Chunming, Weizhong, Fei Wei Carbon 50, (2012), 2764-2771.
2. Yu, D.; Dai, L. J. Phys. Chem. Lett. 2009, 1, 467–470.
3. Tung, V. C.; Chen, L. M.; Allen, M. J.; Wassei, J. K.; Nelson, K.; Kaner, R. B.; Yang, Y Nano Lett. 2009, 9, 1949–1955.
4. Yu. A. Kasumov, I. I. Khodos, V. T. Volkov et al. Appl. Phys. A, 2007, 88, 687.

Кинетические закономерности уменьшения массы и рост удельной поверхности активированного угля при его окислении в потоке воздуха.

Волкова Н.Н., Журнов А.А.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Гравиметрическим методом в изотермическом режиме исследована кинетика окисления частиц активированного угля в потоке воздуха. Скорость уменьшения массы углерода V можно описать уравнением автокатализа первого порядка: $V = d\eta/dt = k_1(1 - \eta) + k_2\eta(1 - \eta)$, где η - глубина превращения, k_1 и k_2 - константы скорости формально мономолекулярной и автокаталитической реакций.

Показано, что частицы угля меньшего размера окисляются с большей скоростью (рис.1).

В процессе окисления исследовано изменение удельной поверхности активированного угля. Предположение о том, что автокаталитический характер зависимости $V(\eta)$ обусловлен ростом удельной поверхности частиц при окислении, - не подтвердилось: наибольшее увеличение удельной поверхности угля происходит в самом начале процесса при глубине превращения $\eta < 0.1$ (рис. 2), в то время как максимум скорости уменьшения массы при окислении соответствует значениям $0.4 < \eta < 0.5$.

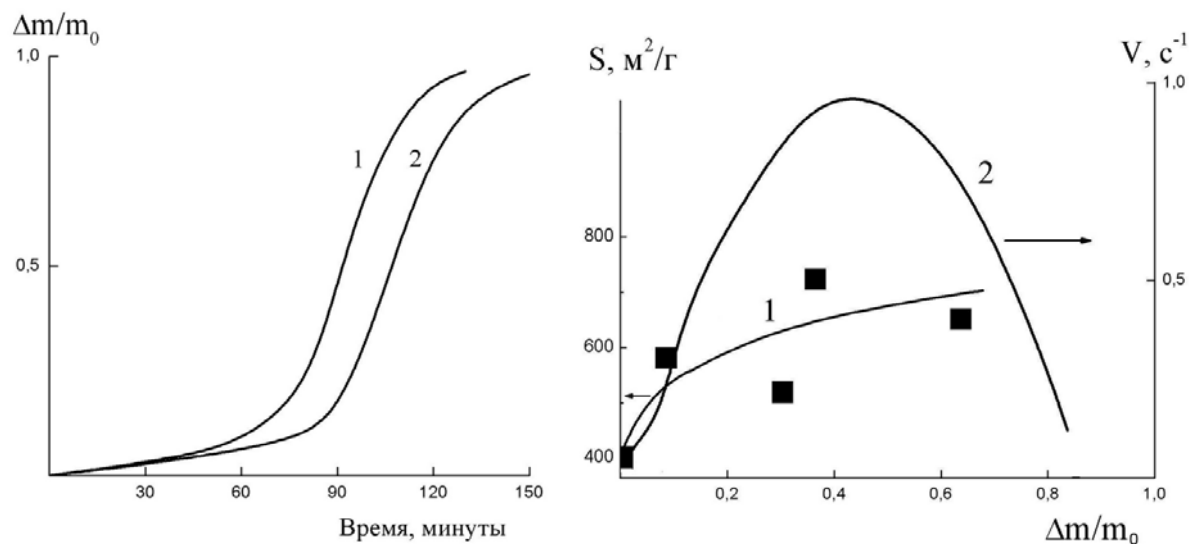


Рис.1. Относительное изменение массы при окислении активированного угля. Диаметр частиц угля 1.5 (1) и 3 (2) мм. Т-ра 380°C.

Рис.2. Изменение удельной поверхности (1) и скорости уменьшения массы (2) при окислении активированного угля в потоке воздуха. Т-ра 350°C.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №12-03-90013.

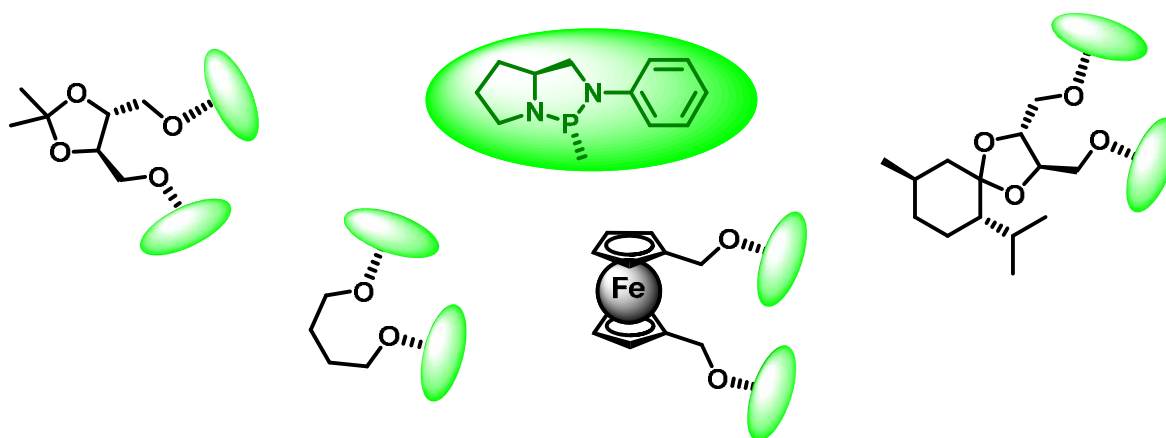
***P*^{*},*P*^{*}-бидентатные диамидофосфиты на основе 1,4-диолов как высокоэффективные лиганды для Pd-катализируемого аллильного замещения**

Гаврилов В.К.¹, Левкина М.С.¹, Новиков И.М.¹, Замилацков И.А.²

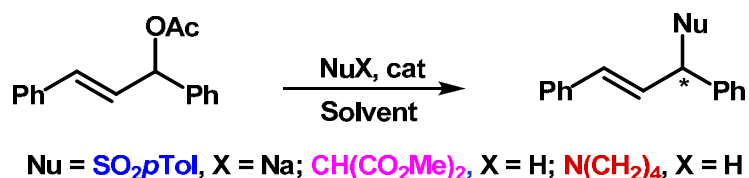
1. РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

2. ИФХЭ имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Неизвестные ранее *P*^{*},*P*^{*}-бидентатные диамидофосфиты синтезированы прямым фосфорилированием доступных 1,4-диолов в среде толуола или ТГФ в присутствии катализатора DMAP и Et₃N как акцептора HCl. Они полностью охарактеризованы данными ЯМР ³¹P, ¹H и ¹³C спектроскопии (в т.ч. с использованием методик COSY, DEPT и HSQC), масс-спектрометрии методом лазерной десорбции (MALDI TOF/TOF) и элементного анализа. Эти соединения легко очищаются методом флэш-хроматографии, они достаточно устойчивы на воздухе и способны к длительному хранению в сухой атмосфере.



Новые лиганды были использованы в качестве асимметрических индукторов в Pd-катализируемом аллильном сульфонилировании, алкилировании и аминировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата в среде ТГФ и/или CH₂Cl₂, предкатализатор – [Pd(allyl)Cl]₂.



В указанных каталитических реакциях достигнуто до 92%, 97% и 96% *ee*, соответственно, при количественной конверсии исходного субстрата.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00347-а).

Изучение процесса фёрстеровского переноса энергии в агрегатах наночастиц в растворах

Гак В.Ю., Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Эффект резонансного безызлучательного переноса энергии от возбуждённого состояния флюорофора-донора к флюорофору-акцептору в основном состоянии — т. н. фёрстеровского (Förster resonant energy transfer, FRET) — для молекулярных систем известен более полувека. С развитием метода высокотемпературного коллоидного синтеза (ВТКС), позволяющего получать монодисперсные полупроводниковые квантовые точки (КТ), появилась возможность изучения FRET и в содержащих их системах.

Целью данной работы было исследование закономерностей FRET в растворах КТ как в случае стимулированного взаимодействия частиц, так и спонтанного. В качестве объектов исследования нами были выбраны растворы КТ CdSe, синтезированных методом ВТКС, двух различных размеров (3,5 нм для донора и 4,7 нм для акцептора), в хлороформе. Использовались методы стационарной и пикосекундной времяразрешённой флюоресцентной спектроскопии, а также динамического светорассеяния (DLS).

Для получения смешанных агрегатов, состоящих из монодисперсных КТ двух разных размеров, мы применили метод добавления осаждающего растворителя — этанола. При его добавлении в определённом соотношении индивидуальные частицы практически полностью исчезают и в растворе присутствуют агрегаты с размерами от 100 нм до 1 мкм. Размером образующихся агрегатов можно управлять изменением этого соотношения.

В растворах со стимулированной агрегацией КТ интенсивность флюоресценции КТ меньшего размера заметно падает относительно расчётной при одновременном увеличении свечения КТ бóльшего размера, что свидетельствует о безызлучательном переносе энергии между ними. Его эффективность $E \approx 45\%$, откуда получаем расстояние между КТ в агрегатах 5,2 нм, что точно совпадает с теоретической оценкой минимально возможного расстояния между ними. Эффективность FRET, рассчитанная из времён жизни флюоресценции, полностью согласуется с полученной по стационарным измерениям. Всё это означает, что КТ в агрегатах упакованы максимально плотно. Увеличения эффективности переноса можно достичь за счет использования более коротких стабилизирующих лигандов.

Обнаружено, что FRET происходит и в обычных коллоидных растворах КТ, хотя теоретически среднее расстояние между КТ в них значительно превышает радиус Фёрстера. Данные DLS показали, что в растворе часть КТ за счет гидрофобного взаимодействия между углеводородными хвостами лигандов спонтанно собирается в

плотнупакованные агрегаты со средним размером около 250 нм, в которых и происходит FRET.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 24 «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов».

Исследование диэлектрических свойств нанокристаллического карбонат-замещенного гидроксиапатита кальция

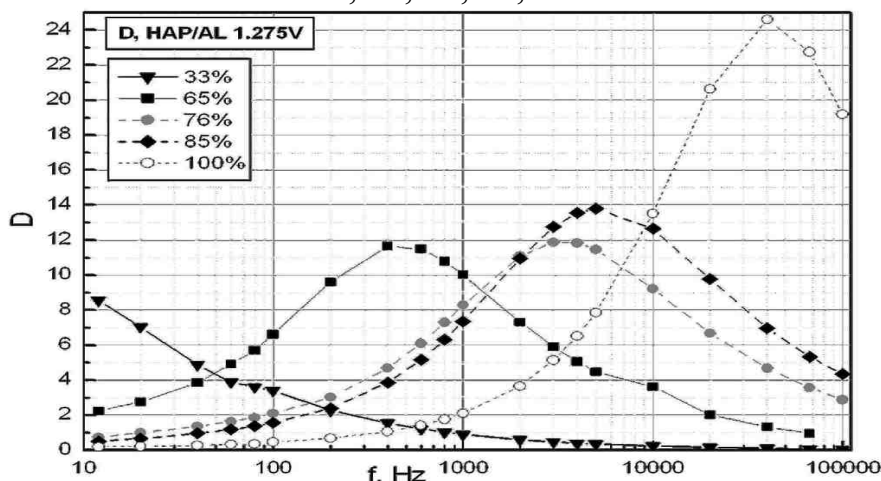
Голощанов Д.Л.¹, Тутов Е.А.^{1,2}, Середин П.В.¹, Румянцева Н.А.¹,
Алексеева Е.В.²

¹ФГБОУ ВПО ВГУ, Воронеж

²ФГБОУ ВПО Воронежский ГАСУ, Воронеж

Карбонат-замещенный гидроксиапатит кальция (КГАП) является наилучшим кристаллохимическим аналогом минеральной составляющей костной ткани организма человека. Немаловажное значение имеют исследования диэлектрических характеристик КГАП для электрической стимуляции процессов вживления имплантатов с покрытием и керамики на основе КГАП.

В данной работе КГАП синтезировали методом осаждения из раствора с использованием яичной скорлупы птиц, детально описанным в [1]. После фильтрации, сушки и отжига при 400°C материал изучали методами рентгеновской дифракции (ДРОН-4-07, Co K α 1,2; 1,7903 Å), ИК-спектроскопии (Vertex-70) и импеданс-спектроскопии (GW; LCR-819). Для импеданс-спектроскопии образцы спрессовывали с алюминиевой фольгой при давлении 300 бар. Измерения проводили при различных значениях относительной влажности RH - 33, 65, 76, 85, 100%.



Рентгенофазовый анализ подтверждает образование гидроксиапатита кальция (ГАП). По уширению рентгеновских рефлексов рассчитанная величина кристаллитов составляет ~30 нм. ИК спектроскопия, кроме основных мод колебаний, относящихся к ГАП, обнаруживает моды, соответствующие С-О связям карбонат-иона, включенного в структуру ГАП. Исследование диэлектрических потерь КГАП обнаруживает

немонотонную зависимость $\text{tg}\delta(D)$ от RH в отличие от беспримесного гидроксилпатита (рисунок), что связано с включением CO_3^{2-} в структуру ГАП и может быть использовано для оптимизации режимов электрической стимуляции процессов вживления имплантатов.

1. Голощапов Д.Л., Кашкаров В.М., Румянцева Н.А., Середин П.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т.13. №4. С.427-441.

Особенности радикальной полимеризации ацетиленовых мономеров

Гордон Д.А., Володина В.А., Михайлов А.И.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Полимеры с системой сопряженных связей (ПСС) обладают рядом ценных свойств. Их получение УФ- или γ -облучением ацетиленовых мономеров актуально, поскольку при этом не требуется вводить в систему дополнительные вещества. Было показано, что реакция, инициированная УФ-, γ -облучением или термически, идет по радикальному механизму, обладает низкой эффективностью. В литературе известны способы увеличения эффективности радикальной полимеризации виниловых мономеров путем низкотемпературной полимеризации их в стеклующейся матрице.

Настоящая работа посвящена исследованию методами ЭПР, калориметрии, эксклюзионной хроматографии, гравиметрии эффективности радикальной полимеризации ацетиленовых мономеров в широком интервале температур (77-340 К) в собственной матрице и матрице стеклующихся растворов. Проведено сравнительное исследование пострадиационной полимеризации ацетиленовых мономеров в стеклующейся матрице, протекающей при разогреве образцов, облученных, в том числе с помощью СВЧ, при 77К. Были исследованы парадиэтинилбензол $\text{HC}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}=\text{CH}$ ($T_{\text{пл}}=363\text{K}$), толан $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5$ ($T_{\text{пл}}=333\text{K}$), фенилацетилен $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CH}$ ($T_{\text{пл}}=228.2\text{K}$), пропаргиловый спирт $\text{CH}=\text{CCH}_2\text{OH}$ ($T_{\text{пл}}=225\text{K}$) и пропаргиловая кислота $\text{CH}=\text{CCOOH}$ ($T_{\text{пл}}=290.6\text{K}$).

Во всех исследованных образцах, независимо от условий проведения полимеризации: способа инициирования, в собственной или стеклующейся матрице, температуры и способов разогрева γ -облученных при 77К образцов (традиционным или с помощью СВЧ нагрева), выходы полимеров не превышают 10%. При этом молекулярные массы малы, полимерные цепи содержат не более 10 мономерных звеньев.

Показано, что причиной малой эффективности полимеризации является переход активного растущего макрорадикала с дублетным спектром ЭПР ($\alpha=2.5$ мТл), в радикал с синглетным спектром шириной 1мТл и g- фактором, близким к g- фактору свободного электрона.

Последний является неактивным из-за делокализации неспаренного электрона по цепи сопряжения.

Природа нановолн в реакциях каталитического окисления CO и H₂ на Pt: активные центры, критические параметры, самоорганизация

Городецкий В.В.
ИК СО РАН, Новосибирск

Методом полевой эмиссионной микроскопии (ПЭМ) на наногранях тонких Pt-острий ($r \sim 10^3 \text{ \AA}$) с разрешением $\sim 20 \text{ \AA}$ в реакциях каталитического окисления CO и H₂ исследована область изотермических нелинейных явлений *in situ*. Установлены величины критических параметров (P_i, T), приводящих к образованию подвижных химических волн [1].

CO+O₂: нано-волны. Методом ПЭМ на Pt острие в реакции CO+O₂ впервые обнаружен и исследован локальный характер ускорения двух нано-волн при взаимном приближении друг к другу. Показано, что при достижении критического расстояния $\sim 250 \text{ \AA}$ между соприкасающимися волнами возникает адсорбционный кислородный (O_{адс}) мостик, приводящий к взрывному взаимному слиянию с образованием единой подвижной волны. Обнаруженная способность нано-волн кислорода к самоорганизации в слое молекул CO_{адс} положена нами в основу описания т.н. «зоны Будара» – при моделировании механизма образования и распространения волн на наночастицах металл/носитель.

H₂+O₂: приповерхностный кислород (O_{sub}). Методом ПЭМ на Pt острие установлена и детально изучена природа кинетических автоколебаний при изотермическом окислении H₂. Показано, что в реакции H₂+O₂ при определенных критических условиях (P_i, T) на поверхности платины образуется трехмерный слой (Pt_s/O_{sub}/Pt_v) типа «сэндвич», состоящий из атомного слоя атомов приповерхностного кислорода (O_{sub}), расположенного между верхним слоем атомов платины (Pt_s) и слоем объемных атомов металла (Pt_v). Впервые выявлена иницирующая роль обратимого перехода «приповерхностного» кислорода O_{sub} ↔ O_{адс} в генерировании регулярных локальных химических волн. Исследование каталитических свойств поверхности Pt_s/O_{sub}/Pt_v показывает, что реакция H₂+O₂ протекает с образованием многочисленных островков слоя O_{адс}, взаимосвязанных друг с другом через адсорбционные мостики O_{адс}. Экспериментально установлена фазовая диаграмма области существования слоя O_{sub}-«сэндвич». Механизм образования подвижных волн обусловлен самопроизвольным периодическим переходом платины (Pt_s/O_{sub}/Pt_v ↔ O_{адс}/Pt_s/Pt_v) из малоактивного (Pt_s/O_{sub}) в высокоактивное каталитическое состояние (O_{адс}/Pt_s). Показано, что поверхность Pt_s/O_{sub}/Pt_v-«сэндвич» обладает специфическими адсорбционными и каталитическими свойствами, отличными от известных для массивной платины.

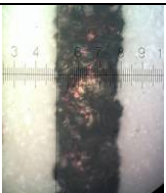
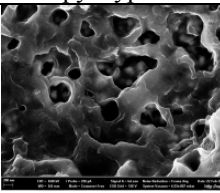
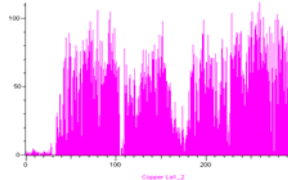

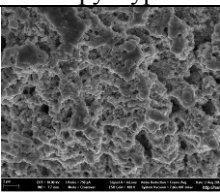
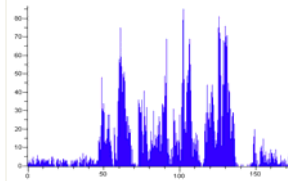
Разработка оптимальных условий для получения металлических структур на поверхности стеклокерамики СТ-50-1 методом лазерно-индуцированного осаждения металлов из растворов, с целью дальнейшего создания «микро-термопары» Ni – Cu

Горшкова К.О., Логунов Л.С., Тумкин И.И.
СПбГУ, г. Санкт-Петербург

Лазерно-индуцированное осаждение металла из раствора – это уникальный метод получения проводников микронных размеров, которые находят своё применение во многих областях науки и техники[1,2]. Основной целью исследования является получение «микро-термопары» Ni – Cu, методом ЛОМР для дальнейшего изучения картины градиента температур вблизи точки фокуса луча лазера при лазерно-индуцированном осаждении металла из раствора. На данном этапе целью исследований было получение непрерывных медных и никелевых структур с показателями электропроводности близкой к чистому металлу.

Для исследования использовался полупроводниковый лазер, работающий в одномодовом режиме генерации.

Таблица 1. Результаты лазерно-индуцированного осаждения металлов на поверхность поликристаллического оксида алюминия.

Соста в раствора	Оптическ ая микроскопия, 40-х	Электронная микроскопия	Распределение металла по ширине структуры
Медная структура			
$C(CuCl_2) = 0.01 \text{ M}$, $C(C_4H_4O_6KNa) = 0.03 \text{ M}$, $C(NaOH) = 0.1 \text{ M}$, $C(C_5H_{12}O_5) = 0.075 \text{ M}$.			
Никелевая структура			
$C(NiSO_4) = 0.08 \text{ M}$, $C(CH_3COOH) = 0.12 \text{ M}$, $C(NaOH) = 0.12 \text{ M}$, $C(C_2H_5NO_2) = 0.4 \text{ M}$, $C(NaH_2PO_2) = 0.24 \text{ M}$.			

Литература:

[1] V.A. Kochemirovsky, L.S. Logunov, S.V. Safonov, I.I. Tumkin, Yu. S. Tver'yanovich, L.G. Menchikov "Sorbitol as an efficient reducing agent for laser-induced copper deposition". *Applied Surface Science* 259 (2012) 55– 58.

[2] Y.S.Tver'yanovich, A.G.Kuzmin, L.G.Menchikov, V.A.Kochemirovsky, S.V.Safonov, I.I.Tumkin, A.V.Povolotsky, A.A.Manshina. Composition of the gas phase formed upon laser-induced copper deposition from solutions. *Mendeleev Communications* 2011, 21, 34-35

Исследование экранирующих свойств рулонного магнитного материала.

*Гребенщиков Ю.Б.*¹⁾, *Гудошников С.А.*^{2,3)}, *Бузин В.Б.*²⁾, *Прохорова Ю.В.*²⁾

¹⁾Финансовый университет при правительстве России, Москва

²⁾ИЗМИРАН, Москва, Троицк

³⁾ООО «Макриэл Системс», Москва, Троицк

Создание магнитных экранов и экранирующих камер значительного объема, в которых естественное магнитного поля Земли ослабляется в тысячи раз (до 5 нТл) является сложной и трудоемкой научно-технической задачей. При ее решении удобно использовать в качестве экранирующего слоя тонкие рулонные материалы на основе современных аморфных и нанокристаллических магнитно-мягких сплавов. Примером может служить материал МАР-1К [1], толщина магнитного слоя которого составляет 20 мкм, а ширина - 500 мм. Перспективность его применения для изготовления магнитных экранов и экранирующих камер показана в [2].

В настоящей работе изучаются экранирующие свойства экранов на основе указанного материала. Для достижения высоких значений магнитной проницаемости μ в области малых полей [2] исследуемые экраны подвергались воздействию переменным магнитным полем с медленно уменьшающейся до нуля амплитудой. Измерения остаточного магнитного поля внутри экрана (до и после процедуры размагничивания) выполнялись с помощью малогабаритного компонентного магнитометра на основе эффекта гигантского магнитного импеданса.

Первые эксперименты с цилиндрическими экранами диаметрами 50 мм и 75 мм показали, что уже один слой материала обеспечивает (после размагничивания) ослабление поля Земли в несколько тысяч раз, что соответствует эффективным значениям $\mu \sim 10^7$. Оказалось, что на эффективность экранирования влияет способ намотки материала и ориентация экрана относительно направления внешнего поля, а коэффициент экранирования нелинейно зависит от числа слоев намотки магнитного материала. Показано, что экран диаметром 50 мм, изготовленный из двух слоев магнитного материала (трех для 75 мм), может ослаблять поле Земли более чем в 10^4 раз. Полученные результаты

указывают на возможность дальнейшей оптимизации рассматриваемой конструкции магнитного экрана.

1. П.А. Кузнецов, Б.В. Фармаковский, А.Ю. Аскинази и др. Пат. 2274914 РФ. Магнитный и электромагнитный экран, Приоритет от 20.04.06, заявка №2004116728 от 01.06.04.
2. S. A. Gudoshnikov, S. N. Venediktov, Yu.B. Grebenschikov, et al., Measurement Techniques, Vol. 55, No. 3, June, 2012, pp. 329-335.

Строение и реакционная способность хлороорганокупратов(II)

Громов О.И.¹, Голубева Е.Н.¹, Жидомиров Г.М.^{1,2}

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва
2. ИК СО РАН, Новосибирск

Комплексы меди(II), включающие органические фрагменты, могут быть интермедиатами каталитических реакций. Они обладают высокой реакционной способностью, и их удается стабилизировать только в замороженных матрицах или на поверхности носителей при пониженных температурах. Предполагают, что лабильные парамагнитные комплексы меди, образующиеся при фотолизе тетрахлорокупратов четвертичного аммония $(R_4N)_2CuCl_4^{2-}$, также являются органокупратами [1]. Предложенная ранее схема фотолиза $(R_4N)_2CuCl_4^{2-}$ включает образование хлорорганокупратов, содержащих три атома хлора, однако их строение, механизм образования и гибели установлены не были.

На основе анализа экспериментальных спектров ЭПР и спектров поглощения в видимой области продуктов фотолиза $(NR_4)_2CuCl_4$ в 2-хлорбутане и результатов квантово-химических расчетов в рамках методов DFT/B(38HF)P86/CP(PPP)/IGLO-III и TD-DFT/B(38HF)P86/aug-def2-TZVPP показано, что в результате фотолиза образуются хлорорганокупраты(II) состава $CuCl_2R'$ и $CuCl_3R''$, где R' - алкильные фрагменты катиона четвертичного аммония, и включающие полярную σ -связь $Cu(II)-C(sp^3)$, хлоридные комплексы меди (I) и радикалы, образованные из алкильных групп катионов четвертичного аммония. Дополнена и доказана предложенная ранее схема образования и превращения хлороорганокупратов. На основе расчета сечений поверхности потенциальной энергии показано, что мономолекулярные процессы разрыва связи $Cu-C$ в $CuCl_2R'$ в отличие от бимолекулярных реакций с участием алкильных радикалов и аналогичных комплексов характеризуются наличием энергетического барьера. Экспериментально показано, что иммобилизация $CuCl_2R'$ и $CuCl_3R''$ на поверхности аэросила, приводящая к замедлению бимолекулярных диффузионно-контролируемых реакций, увеличивает температурный интервал их существования на 50К.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 13-03-00420 а, 12-03-33104 мол_а_вед и 12-03-31130 мол-а).

Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса СКИФ МГУ имени М.В. Ломоносова [2]

1. A.V. Lobanov, E.N. Golubeva, M.Ya. Mel'nikov, *Mendeleev Commun.*, 2010, **20**, 343.
2. В.В.Воеводин, С.А.Жуматий, С.И.Соболев, А.С.Антонов, П.А.Брызгалов, Д.А.Никитенко, К.С.Стефанов, В.В.Воеводин, *Открытые системы*. - Москва: Издательский дом "Открытые системы", 2012. - 7

Сокаталитический эффект Re и W (Ta) в реакции превращения этанола и глицерина в олефины C₃-C₁₂

*Чистяков А.В.*¹, *Губанов М.А.*¹, *Кривенцов В.В.*², *Цодиков М.В.*¹,
*Дробот Д.В.*³

1. ИНХС РАН, Москва
2. ИК СО РАН, Новосибирск
3. МИТХТ, Москва

В настоящее время бурно развивается индустрия производства биодизеля первого поколения, представляющего собой метиловые либо этиловые эфиры жирных кислот. Одной из основных проблем этого направления является сложность разделения сопутствующего продукта – глицерина и значительного избытка переэтерифицирующего агента – метанола или этанола.

В настоящей работе представлены результаты по изучению закономерностей превращения индивидуальных этанола и глицерина, а также их смесей во фракцию олефинов C₃-C₁₂ в присутствии Re-W, Re-Ta содержащих систем, нанесенных на γ -Al₂O₃. Показано, что совместная переработка этанола с глицерином приводит к увеличению выхода целевой фракции олефинов на \square 20 мас.%, при этом максимальная доля глицерина в исходной смеси не должна превышать 50%.

Изучение возможных маршрутов превращения спиртов в углеводороды путем введения в реакционную зону предполагаемых интермедиатов реакции, таких как этилен и ацетальдегид, указывает, что рост углеродной цепи, вероятнее всего, реализуется по маршруту альдольной конденсации с последующей деоксигенацией, образующихся соединений.

Установлено, что каталитическая активность значительно зависит от состава и природы металлокомплексного предшественника. При использовании биметаллических систем наблюдается неаддитивное возрастание каталитической активности. Катализатор на основе биметаллического комплекса приводит к двукратному увеличению

производительности по олефинам по сравнению с катализатором, приготовленным нанесением монометаллических комплексов.

С использованием методов рентгеновской спектроскопии описана эволюция структуры кластеров активных компонентов; установлено, что синергетический эффект металлсодержащих активных компонентов обуславливается наличием биметаллических систем.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку работы (гранты 12-03-00489, 12-03-33062), Совету по грантам Президента РФ для поддержки молодых учёных грант № МК-2151.2012.3 и ведущих научных школ грант № НШ-5232.2012.3

Исследование методом спектроскопии ЭПР природы анион-радикальных частиц, формирующихся в процессе функционирования катализаторов Брукхарта

Гуринович Н.С., Петровский С.К., Сараев В.В.
ФГБОУ ВПО «ИГУ», Иркутск

Исследованию каталитических систем Брукхарта (катализаторы на основе дииминовых комплексов никеля и палладия в жидкой среде, активируемые метилалюмоксаном) посвящено большое число работ. Однако только некоторые из них затрагивают вопрос, в какой форме присутствуют в каталитической системе главные компоненты катализатора – никель и дииминовый лиганд. В классическом механизме [1] постулируется, что в процессе катализа никель имеет степень окисления (+2), а дииминовый лиганд не изменяет своей формы. Однако исследования, проведенные ранее в нашей лаборатории [2], показали, что в реально функционирующей каталитической системе Брукхарта образуется никель в форме Ni(I), а также некоторые анион-радикальные частицы. Было показано, что источником анион-радикалов являются дииминовые лиганды, которые, будучи редокс-активными, склонны к принятию электрона.

Для исследования природы анион-радикалов дииминовый лиганд N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-диазабутадиен восстанавливали металлическим натрием. В зарегистрированном от во восстановленного лиганда спектре ЭПР наблюдается восемь линий, что нельзя объяснить сверхтонким взаимодействием. Для объяснения усложненной структуры спектра была предложена теория, учитывающая влияние обменного взаимодействия на расщепление линий в спектре. Теория хорошо описывает реальные спектры.

Спектр ЭПР, зарегистрированный от системы после добавления к ней MAO, имеет структуру, хорошо описываемую сверхтонким взаимодействием электрона с двумя протонами, двумя ядрами водорода и одним ядром алюминия. Спектр ЭПР модельной системы тождественен

спектру анион-радикала, зарегистрированному для функционирующей каталитической системы.

На основании полученных экспериментальных данных была предложена структура анион-радикальных частиц, образующихся в процессе функционирования каталитических систем, а также механизм их образования.

1. Ittel S.D., Johnson L.K., Brookhart M. Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 1169-1203.
2. Петровский С.К., Крайкивский П.Б. *Труды Всеросс. науч. молодеж. школы-конф. «Химия под знаком сигма»*, Омск, 2012, С. 202-203.

Исследования процесса гидрогенизации углеродного нанокристаллического материала на основе пиролизованного полиакрилонитрила

Давлетова О.А., Аникеев Н.А.
ВолГУ, Волгоград

Для развития электроники на основе нанотехнологии находят применение новые материалы, представляющие углеродные нанокристаллические материалы и металлоуглеродные нанокомпозиты, которые в наномасштабе являются дисперсиями неорганических веществ в углеродной матрице, раскрывающими широкие возможности для контролируемого получения выгодных физико-химических свойств для различных применений. Потребности современной индустрии стимулировали интерес к синтезу новых углеродных материалов с модифицированными химическими свойствами на основе пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН). В настоящее время выполнено большое число экспериментальных исследований ППАН, однако далеко не все из них теоретически обоснованы. Работа посвящена теоретическому изучению механизмов адсорбции атомарного и молекулярного водорода на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила с целью определения свойств получаемой системы на основе ППАН, полезных для применения в различных областях.

Были выполнены исследования адсорбции атомарного и молекулярного водорода на поверхности одно- и двухслойного ППАН над различными по атомному составу гексагонами ППАН. Установлено, что атом N негативно влияет на процесс адсорбции атома H, что выражается в уменьшении величины энергии адсорбции по сравнению со случаем, когда атом H присоединяется к атому C поверхности, не имеющему в ближайшем окружении атомов азота. Выполненные исследования показали, что процесс адсорбции молекулы водорода зависит от первоначального положения молекулы относительно поверхности ППАН.

Может реализовываться как химическая, так и физическая адсорбция. Анализ полученных результатов установил, что атом азота, входящий в состав гексагона поверхности ППАН, стимулирует процесс адсорбции молекул водорода.

Построение геометрической модели нанополимерного материала на основе пиролизованного полиакрилонитрила

Давлетова О.А.
ВолГУ, Волгоград

Пиролизированный полиакрилонитрил является интересным по возможным областям применения и широко распространенным полимером. До настоящего времени точно не установлено пространственная структура пиролизованного ПАН. Поэтому, прежде чем приступить к исследованию физико-химических свойств полимера, необходимо выбрать наиболее корректную геометрическую модель ППАН. Для определения оптимальной структуры были выполнены расчеты геометрии системы с использованием полуэмпирических методов MNDO, PM3 и метода функционала плотности (с функционалом B3LYP, PBE). Предложено три возможных варианта монослоя ППАН, содержащие различное количество атомов азота и атомов водорода поверхности полимера: 1) монослой содержит 20% атомов азота и 0% атомов водорода; 2) монослой содержит 22,8% атомов азота и 1,4% атомов водорода; 3) монослой содержит 22,8% атомов азота и 5,7% атомов водорода (от общего числа атомов в слое). Проведенные расчеты выявили, что все варианты различаются по своей пространственной конфигурации. Более того, для структур полимеров вариантов 2 и 3 наблюдается искривление поверхности монослоя, что свидетельствует о возможности образования скрученных структур ППАН и открывает новые перспективы его дальнейшего использования. Сравнение энергий связи показало, что энергетически более выгодным соединением является ППАН варианта 1. Анализ результатов обнаружил, что ширина запрещенной щели практически одинакова для трех вариантов структуры полимера.

Рассмотрена структура двухслойного ППАН. Расстояние между слоями равно 3.4 Å. Рассмотрены 2 варианта расположения слоёв друг относительно друга: 1 - слои симметричны друг другу; 2 - один слой смещён относительно другого. Изучены продольный и поперечный сдвиги и, соответственно, способы взаимного расположения слоёв: 1) один слой расположен точно над другим; 2) один слой смещен относительно другого на $\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}$ и 1 гексагон. Каждый из монослоев содержал 20% атомов N.

Энергетически более выгодной является структура, в которой монослои сдвинуты друг относительно друга на $\frac{1}{2}$ гексагона (продольный и поперечный сдвиги). Значение ширины запрещенной зоны зависит от

положения слоев друг относительно друг, при этом максимальное значение ΔE_g наблюдается при сдвиге слоев на $\frac{1}{2}$ гексагона (продольный и поперечный сдвиги), минимальное значение ΔE_g у симметричной структуры (без сдвига слоев).

Особенности химических свойств сверхтяжелых элементов

Демидов Ю.А.^{1,2}, Зайцевский А.В.^{1,3}

1. Петербургский институт ядерной физики, Гатчина
2. Санкт-Петербургский государственный университет, С-Петербург
3. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Времени жизни некоторых изотопов сверхтяжелых элементов (СТЭ) с зарядами ядер 112 и более в принципе достаточно для экспериментального изучения их химических свойств, что в настоящее время делается исключительно методами термохромотографии с использованием крайне ограниченного набора адсорбентов. Из получаемых экспериментальных данных можно судить только об очень специфических аспектах химии этих элементов. Для планирования новых экспериментов важно иметь предварительную информацию о фундаментальных химических свойствах СТЭ. Кроме того, такая информация необходима для понимания особенностей проявления периодического закона в нижней части таблицы Менделеева.

Релятивистские эффекты в атомах СТЭ могут оказаться настолько сильными, что приводят к качественным отличиям их свойств от свойств легких гомологов. В работе предпринята попытка получения общих представлений об элементарной химии эка-таллия (E113) и коперниция (Cn, E112). С этой целью в рамках релятивистской теории функционала плотности с использованием модели прецизионных двухкомпонентных псевдопотенциалов атомных остовов найдены основные энергетические характеристики и равновесные конфигурации простейших бинарных соединений эка-таллия и коперниция с набором легких элементов, сильно различающихся по химическим свойствам (Na, H, C, O и F). Совокупности найденных величин, визуализируемые в виде «химических графов», представляют собой простейшую, но достаточно общую характеристику химии СТЭ. Такие графы должны кардинально различаться для элементов с сильно отличающимися свойствами. Сопоставление результатов с аналогичными данными для гомологов – In, Tl для E113 и Zn, Cd, Hg для E112 – дает общую картину изменения химических свойств с увеличением атомного номера в тринадцатой и двенадцатой группах периодической таблицы и представление о специфике элементов 113 и 112.

Продемонстрирован сложный и внешне иррегулярный характер изменения свойств элементов в конце 12 и 13 групп, который можно связать с различием релятивистских эффектов для s- и d-подоболочек и

быстрым нарастанием роли d-оболочек в образовании химической связи. Полученные результаты подтверждают специфическую для седьмого периода «субпериодическую» структуру.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-03-01307а и НИР из средств СПбГУ, грант № 0.38.652.2013.

Механизм полимеризации параксилена

*Дмитряков П.В.^{1,2}, Тюрин Д.А.³, Озерин С.А.², Григорьев Е.И.¹,
Завьялов С.А.¹, Фельдман В.И.³, Чвалун С.Н.^{1,2}*

1. НИЦ Курчатовский Институт, Москва
2. ИСПМ им. Н.С.Ениколопова РАН, Москва
3. МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва

Значительный интерес, проявляемый в последнее время к полимеризации хинодиметанов связан как с фундаментальными проблемами полимеризации, так и с практическим применением хинодиметановых полимеров, связанных с полимеризацией из газовой фазы на поверхности (vapor deposition polymerization).

Целью работы в целом является теоретическое и экспериментальное исследование механизма ранних стадий полимеризации п-ксилилена.

Проводились квантово-химические расчеты энергетических характеристик п-ксилилена, его димеров и тримеров. Установлено, что во всех случаях основное состояние соответствует синглетной хиноидной структуре, а величина синглет-триплетного расщепления достаточно велика, что позволяет считать термическое заселение триплетного (бирадикального) состояния маловероятным. При переходе от мономера к димеру триплетное (бирадикальное) состояние становится основным (его энергия на 0,3 – 0,5 эВ ниже, чем у синглетного состояния), а переход от димера к тримеру приводит к незначительной дополнительной стабилизации триплетного состояния. Зарегистрирован сигнал ЭПР парамагнитных частиц непосредственно после осаждения незамещенного п-ксилилена при 77 К., Наблюдаемый сигнал ЭПР не может быть отнесен к мономерным бирадикалам п-ксилилена, однако он может принадлежать бирадикальным димерам или олигомерным частицам. Это свидетельствует об определяющей роли образования димеров в процессе инициирования. свидетельствуют об определяющей роли образования димеров в процессе инициирования свидетельствуют об определяющей роли образования димеров в процессе инициирования.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии были определены энергии активации реакции инициирования и продолжения цепи, теплота реакции

Работа поддержана грантами РФФИ № 11-03-01108, 12-03-00286.

Квантовохимическое моделирование реакций окисления ряда органических субстратов надкарбонными кислотами

*Долин С.П., Бреславская Н.Н., Моисеева Н.И., Марков А.А.,
Филимонова Н.Б., Гехман А.Е.*
ИОНХ РАН

Выполнено сравнительное квантовохимическое изучение элементарного акта реакций переноса атома кислорода и синглетного дикислорода на ряд углеводородов (этилен, бензол, циклогексан и др.) с учетом влияния молекул среды. Работа выполнена при поддержке гранта ОХНМ РАН, программа 1.

Интегральные вибронные константы в микроскопической теории водородно-связанных сегнетоэлектрических материалов

Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Солин М.В., Левин А.А.
ИОНХ РАН

Ранее нами на примере кислых фосфатов семейства KH_2PO_4 было найдено, что свойства Н-связанных сегнетоэлектриков в существенной мере определяются орбитальными вибронными константами (OVC) их структурообразующих единиц (SU), например, PO_4 тетраэдров в фосфатах. В настоящем докладе на этом же примере показано, что сходными свойствами обладают также интегральные вибронные константы (IVC) PO_4 -тетраэдров, использование которых вместо OVC в микроскопической теории водородно-связанных систем к тому же облегчается более простой процедурой вычисления IVC посредством неэмпирических расчетов. При этом стартовым пунктом является схема граничных молекулярных орбиталей PO_4 -тетраэдра, которая может служить для построения диаграммы синглетных тетраэдрических молекулярных термов. Тогда применение методов вибронной теории гетеролигандных систем легко приводит к искомому алгоритму для нахождения зависимости от IVC параметров взаимодействия J_{ij} псевдоспиновой модели Изинга для ансамбля Н-связанных SU рассматриваемого материала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант 11-03-00349.

Адсорбция водорода на единичных наночастицах никеля.

Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Гатин А.К., Гришин М.В., Шуб Б.Р.
ИХФ РАН, Москва

Исследовано взаимодействие молекулярного водорода с единичными окисленными наночастицами никеля, имеющими аморфную и кристаллическую структуру. Аморфные наночастицы были получены методом лазерного электродиспергирования [1]. Монокристаллические наночастицы никеля формировались на мицеллах [2]. Наночастицы никеля обоих типов были нанесены на поверхность пиролитического графита. Аморфные наночастицы не требовали дальнейшей подготовки к эксперименту, а для выделения кристаллических наночастиц из мицелл использовался этиловый спирт, нагретый до 70 С. Наночастицы образовывали на поверхности графита покрытие с коэффициентом заполнения близким к 1.

Исследование физико-химических свойств единичных наночастиц и покрытий на их основе проводилось в сверхвысоковакуумной установке ($P = 1 \times 10^{-10}$ Тор) на сканирующем туннельном микроскопе СТМ. Топографические измерения в СТМ показали, что наночастицы никеля, нанесенные на поверхность ВУПГ методом ЛЭД, имеют форму, близкую к сферической. Характерные диаметры наночастиц колеблются в пределах от 2 до 20 нм. Поверхность наночастиц диаметром более 10 нм неоднородна, что отражено на вольт-амперных зависимостях. Данные Оже-спектроскопии подтвердили выводы, сделанные на основе спектроскопических измерений в СТМ: наночастицы, приготовленные на основе Ni, содержат значительные примеси кислорода.

Изменение химического состава поверхности наночастиц определялось по вольт-амперным зависимостям (спектрам) туннельного тока СТМ [3]. Для изучения взаимодействия наночастиц с водородом в камере поддерживалось давление H_2 $P = 1 \times 10^{-6}$ Тор в течение 30 минут, после чего водород удалялся и начинались спектроскопические измерения. На спектрах, измеренных перед напуском в камеру водорода, наблюдался участок с нулевой проводимостью (запрещенная зона) шириной до 2 эВ, что примерно в два раза меньше величины зоны объемного оксида никеля. После экспозиции в водороде запрещенная зона исчезала в результате восстановления металла [3]. Аморфные наночастицы восстанавливаются при $T = 25$ С за время порядка 900 минут, а при $T = 430$ С – за 30 минут. В отличие от аморфных кристаллические наночастицы полностью восстановить не удалось.

Различие в химических свойствах аморфных и кристаллических наночастиц обусловлено тем, что из-за структурной однородности нанокристаллов в отличие от аморфных наночастиц кислород имеет возможность глубже проникнуть внутрь наночастицы, что приводит к увеличению энергии связи кислорода с никелем.

Работа поддержана грантами РФФИ 13-03-00391, 12-03-00176, 12-03-31411, 11-03-00342

Литература:

1. V. M. Kozhevin, D. A. Yavsin, V. M. Kouznetsov, et al //J. Vac. Sci. Techn. B 18, 1402 (2000)
2. E.S. Lokteva, A.A. Peristyuy, N.E. Kavalerskaya, E.V. Golubina, L.V. Yashina, T.N. Rostovshchikova, S.A. Gurevich, V.M. Kozhevin, D.A. Yavsin, V.V. Lunin. // Pure Appl. Chem., 2012. V. 84. № 3. P. 495–508
3. А.К. Гатин, М.В. Гришин, А.А. Кирсанкин, В.А. Харитонов, Б.Р. Шуб// Российские нанотехнологии, т.8, №1-2 2013, стр. 39-45.

Вычисление состава продуктов детонации и оптимизация динамических характеристик смесевых взрывчатых веществ

Дубовицкий В.А., Нестеренко Д.А.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка.

В теории взрывчатых веществ актуальной задачей остаётся прогнозирование динамических характеристик детонации. Поскольку эти характеристики определяются продуктами, проблема сводится к определению состава и температуры продуктов, а также к оценке распределения их молекулярных ансамблей по импульсу. Характерной трудностью, отличающей детонацию от классической теории горения, является неравновесность участвующих в процессе элементарных химических реакций, в силу чего для такого рода расчётов невозможно использовать хорошо разработанный аппарат нахождения равновесных составов для набора обратимых реакций.

Предложена математическая модель, описывающая квазиравновесный состав продуктов и импульс при детонации многокомпонентной смеси взрывчатых веществ. Модель обобщает подход [1] и имеет вид системы уравнений относительно возможного состава и температуры с учётом законов сохранения, частичных условий детального равновесия, полуэмпирической функциональной зависимости коэффициента отдачи энергии. Численное решение уравнений модели реализовано на основе эффективных итерационных алгоритмов [3] для расчёта термодинамически равновесных состояний. Расчёт позволяет прогнозировать удельный импульс при детонации смеси заданного состава, а также ставить и решать задачу оптимизации динамических характеристик по исходному составу. Сравнение расчётов с экспериментальными данными [2] продемонстрировало хорошее согласие (различие до 2% по импульсу). Рассмотрено применение модели для расчёта оптимальной смеси для набора стандартных взрывчатых веществ с атомным составом $C_aH_bN_cO_dF_e$.

- [1] Пепекин В.И., Лебедев Ю.А. Критерий оценки параметров детонации ВВ. // Доклады АН СССР, 1977, т.234, №6, 1391-1394.
- [2] Eremenko L.T., Nesterenko D.A., Strukov G.V., Garanin V.A. Interrelationship between relative impulse and chemical structure of explosive substances. Proc. of the 7th International Pyrotechnic Seminar. 1980. v.2, pp.846-858.
- [3] Дубовицкий В.А., Павлов Г.А., Красников Ю.Г. Применение параметрического анализа для изучения равновесных состояний в термодинамике неидеальной плазмы // Математическое моделирование. 1993. 5(11), 53-69.

Огнезащитное покрытие стабилизированное стеклянным порошком

*Григорьев Ю.А., Евтушенко Ю.М., Озерин А.Н., Рудакова Т.А.,
Страшнов П.В.*
ИСПМ РАН, Москва

Изучено влияние ряда целевых добавок для повышения прочностных свойств пенококса на основе полифосфата аммония и пентаэритрита. Получено и охарактеризовано огнезащитное покрытие, обладающее высокими барьерными и прочностными характеристиками. В ходе экспериментов по поведению защищенного металлического образца в условиях пожара выявлены следующие закономерности: на начальной стадии пожара основной критерий временной стойкости пенококса является не его огнестойкость (прогорание), а механическая прочность пенококса ввиду большого перемещения воздушных масс из-за разности температур и распада кокса. Положительный результат получен при добавлении стеклянного порошка марки С толщиной 1-2мкм и размером 0.5x1 мм. Этот порошок представляет собой отходы производства пеностекла, микросфер. Полученный эффект достигается при введении в интумесцентный состав на основе полифосфата аммония и пентаэритрита от 6 до 9 % стеклянного порошка. При паспортной температуре начала плавления от 170 °С наблюдался эффект образования жесткой, прочной корки на поверхности образующегося пенококса, повышение коэффициента вспучивания (за счет уменьшения газопроницаемости) на 15- 20% . В итоге время достижения критической температуры на защищаемой металлической поверхности увеличилось на 20-25%. Для повышения прочности сцепления стекла с массой огнезащитного покрытия применен замазливатель, обеспечивающий эффективное диспергирование порошка в связующем.

Модифицирование эпокси-ангидридного компаунда наноорганобентонитом

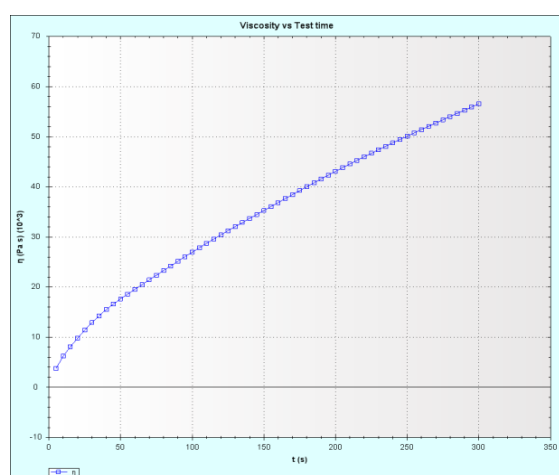
Говоров В.А.¹, Евтушенко Ю.М.², Григорьев Ю.А.², Озерин А.Н.²,
Рудакова Т.А.²

¹Центр нанотехнологий МЭИ, Москва

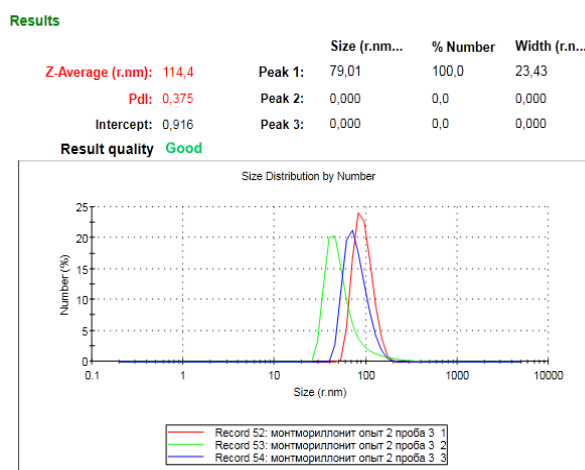
²ИСПМ РАН, Москва

Изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА) широко применяют в качестве отвердителя эпоксидных смол. В ряде случаев введение наноорганобентонита (НОБ) в полимерную матрицу способствует повышению физико-механических характеристик отвержденной системы. Поскольку эпоксидно-ангидридное связующее представляет собой высоковязкую систему, диспергирование НОБ проводили в низковязком ИМТГФА на высокоскоростном диссольтвере, в ультразвуковой ванне и бисерной мельнице при массовой доле НОБ 10%.

Экспериментально установлено, что вязкое течение ИМТГФА подчиняется закону Ньютона (сдвиговое напряжение пропорционально скорости деформации), поэтому размер частиц НОБ в ИМТГФА определяли методом динамического светорассеяния. Установлено, что при диспергировании на высокоскоростном диссольтвере и с использованием ультразвука размер частиц соответствует таковому в сухом виде (8-10 мк). При диспергировании НОБ на бисерной мельнице в присутствии аминсодержащего блоксополимера получены устойчивые дисперсии частиц НОБ размером 80-100 нм (рис.).



a



б

Рис. Вязкость (*a*) и распределение частиц НОБ по размерам (*б*)

Исследование процесса разрушения микрокристаллического кремния при интеркалировании литием.

Евщик Е.Ю., Левченко А.В., Добровольский Ю.А.
ИПХФ РАН, г. Черногловка

Кремний является перспективным материалом для использования в качестве анода литий-ионного аккумулятора, поскольку обладает высокой теоретической удельной емкостью по отношению к литию - 4200 мАч/г [1]. Подобная ёмкость значительно превышает значение этой же величины для графита (372 мАч/г). Основным недостатком кремниевых анодов является тот факт, что при внедрении лития в кремний происходит сильное, почти трехкратное, увеличение удельного объема, приводящее к разрушению электрода [2]. В связи с этим актуальной задачей является исследование механизма разрушения монокристаллического кремния при интеркалировании литием и определение характерных размеров структур при этом образующих.

В данной работе исследовались влияние типа допирования (бор и фосфор), сопротивления (7.5, 10, 20, 80 Ом*см) и ориентации кристаллической решетки кремния на процессы интеркалирования-деинтеркалирования лития. Интеркаляция проводилась на расчетную глубину от 10 до 100 нм, количество циклов заряда-разряда зависело от глубины интеркалирования и доходило до 100. До и после заряда-разряда были сняты циклические вольтамперограммы и спектры импеданса. Микроструктура и морфология полученных образцов были исследованы на сканирующем электронном микроскопе.

В ходе анализа данных электронной микроскопии и циклической вольтамперометрии был сделан вывод, что тип допирования кремния не оказывает принципиального влияния на процессы интеркаляции-деинтеркаляции лития. Однако, в образце с поверхностью (111) интеркаляция проходит эффективнее, и эта поверхность разрушается меньше.

Максимальная обратимость в процессах заряд-разряд наблюдалась для образцов с ориентацией кристаллической решётки (111) при глубине интеркаляции 100 нм. При меньшей глубине интеркаляции более высокой обратимостью обладают образцы, допированные бором, с ориентацией (100). При росте сопротивления образцов, растет обратимость.

Исходя из данных сканирующей электронной микроскопии, был сделан вывод, что при интеркаляции-деинтеркаляции на поверхности кремния образуются дефекты размером более 100 нм.

[1] Sharma R.A., Seefurth R.N. Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System// J.Electrochem.Soc.-1976.-V.123.-P.1763-1768

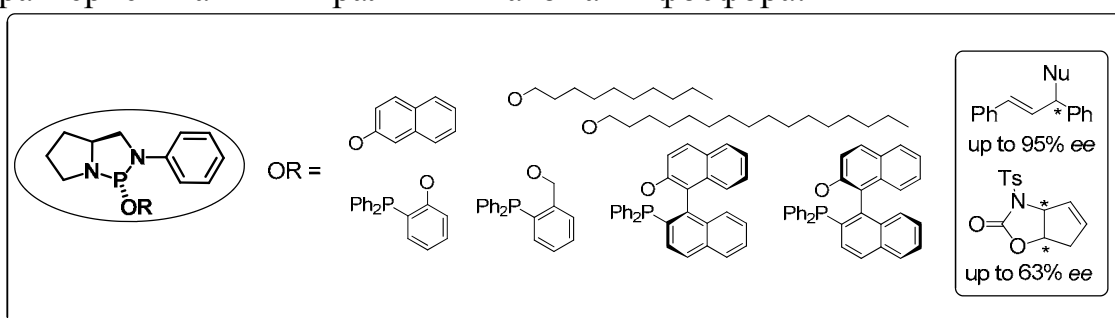
[2] B.A.Boukamp, G.C. Lesh, R.A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 128

***P,P**- бидентатные фосфино-диамидофосфитные лиганды в энантиоселективных Pd-катализируемых реакциях замещения**

Жеглов С.В.¹, Гаврилов К.Н.¹, Максимова М.Г.¹, Захаров С.И.¹,
Волов А.Н.,² Замилацков И.А.²

1. ФГБОУ ВПО «РГУ имени С.А. Есенина», Рязань
2. ИФХиЭ имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Получена небольшая библиотека *P**-моно- и *P,P**-бидентатных *C*₁-симметричных лигандов, обладающих рядом существенных преимуществ: диамидофосфитной природой, а также 1,3,2-диазафосфолидиновыми циклами со сбалансированными электронными характеристиками и хиральными атомами фосфора.



Палладиевые каталитические системы на их основе обеспечили высокие результаты в модельных процессах асимметрического аллильного замещения: в реакции сульфонилирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата *n*-толуолсульфинатом натрия до **92 % ee**, в реакции алкилирования диметилмалонатом того же субстрата до **95 % ee**, что превышает результаты известных фосфино-фосфитных (83% ee) и фосфино-фосфорамидитных лигандов (90% ee).

Совместное (комбинаторное) использование трифенилфосфина и *P**-монодентатных диамидофосфитов при формировании каталитических систем (например, [Pd(allyl)Cl]₂ + L* + PPh₃) не дает ощутимых преимуществ в асимметрических реакциях. Методом ЯМР ³¹P спектроскопии показано, что это обусловлено неселективным формированием необходимого комплекса [Pd(allyl)(PPh₃)(L*)]Cl.

Кроме того, до **63% ee** получено в практически важной реакции десимметризации *N,N'*-дитозил-бискарбамата циклопентандиола.

Полученные результаты показывают, что в случае *P,P**-бидентатных лигандов с фосфиновым фрагментом на основе BINOL имеет место согласованный механизм действия фосфинового и диамидофосфитного центров при переносе хиральной информации в ходе образования продуктов каталитических реакций.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 12-03-31205-мол_а и № 11-03-00347-а.

Изучение токсического действия наноматериалов по биохимическим показателям растений

Жеглова Т.В.¹, Ивановичева Ю.Н.², Полищук С.Д.¹, Амплеева Л.Е.¹

1. ФГБОУ ВПО «РГАТУ имени П.А. Костычева», Рязань

2. ФГБОУ ВПО «РГМУ имени академика И.П. Павлова», Рязань

Одним из важнейших критериев адаптивной устойчивости растения является его биохимический статус. Изменение концентрации важнейших антиоксидантных ферментов и фитогормонов способно предотвратить негативный эффект на гомеостаз растительного организма, оказываемый факторами окружающей среды. Таким образом, отклонение показателей биохимического статуса от нормы может служить сигналом о наличии токсического эффекта. В качестве одного из таких факторов могут рассматриваться наночастицы искусственного происхождения, способные попасть в среду обитания растений.

В растительных образцах определялись ферменты пероксидаза и супероксиддисмутаза. Активность пероксидазы коррелирует с развитием устойчивости растений к стрессам. Неблагоприятные факторы внешней среды отрицательно влияют на рост и развитие растений, что проявляется в значительном изменении активности пероксидазы, которая зависит от вида наноматериала и частей растений при одинаковой концентрации наночастиц. Результаты опыта показали, что снижение активности пероксидазы при обработке семян растений нанопорошком меди не превышало 30% относительно контроля и только при высоких концентрациях (100 г/га и 1000 г/га) снижение составляло чуть более 40%. Однако для нанопорошков оксида меди при концентрациях от 100 г/га отклонения составляли более 40%, следовательно, данные концентрации опасны для развития растений.

Супероксиддисмутаза (СОД) относится к группе антиоксидантных ферментов. Под действием неблагоприятных факторов среды в растениях увеличивается образование активных форм кислорода и свободных радикалов. Активность СОД при этом изменялась неоднозначно - в одних случаях было отмечено ее увеличение, в других снижение, что зависило от интенсивности и длительности воздействия стрессового фактора, от восприимчивости организма, стадии развития растений и др.

В тканях опытных растений отклонения активности супероксиддисмутаза для нанопорошка меди составило менее 30%, и это не оказало негативного влияния на рост и развитие растений. Нанопорошок оксида меди вызвал отклонения активности супероксиддисмутаза более чем на 30% при концентрациях 10 г/га и 100 г/га. Поэтому необходимо строго контролировать содержание и накопление нанопорошка оксида меди в окружающей среде.

Агрегационные свойства систем на основе сульфонатного каликс[4]резорцинарена с моно- ди- и тетракатионными ПАВ

Паширова Т.Н.¹, Муртазина Л.Н.², Жильцова Е.П.¹, Лукашенко С.С.¹, Султанова Э.Д.¹, Зиганишина А.Ю.¹, Захарова Л.Я.^{1,2}, Коновалов А.И.¹

1. ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казань

2. КНИТУ, Казань

Известно, что совместная агрегация ПАВ-каликсарен, благодаря динамическому характеру реализующихся нековалентных взаимодействий, может сопровождаться обратимым изменением типа модели самоорганизации, что важно с точки зрения создания систем с контролируемым высвобождением препаратов. Целью настоящей работы было создание «интеллектуальных» наноконтейнеров на основе нового водорастворимого амфифильного сульфонатного каликс[4]резорцинарена (КР), и его смешанных систем с моно- (КПАВ 1), ди- (КПАВ 2) и тетра- (КПАВ 3) кватернизованными производными 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана.

Комплексом физико-химических методов (тензиометрия, кондуктометрия, потенциометрия, динамическое рассеяние света (ДРС), спектрофотометрия) показано образование наноразмерных агрегатов на основе КР, КПАВ и их смешанных композиций КР-ПАВ. Используемые методы позволили определить и сравнить адсорбционные, агрегационные и солубилизационные свойства индивидуальных и смешанных систем. Установлено, что критическая концентрация ассоциации (ККА) для КР составляет 6.2 мМ (метод тензиометрии). Методом кондуктометрии для КР найдены два значения ККА: 1 мМ (ККА1) и 6.1 мМ (ККА2). Методом ДРС установлено, что для водного раствора КР независимо от его концентрации имеет место бимодальное распределение частиц по размеру. Распределение по числу частиц свидетельствует о том, что в растворе преобладают ассоциаты размером 7÷10 нм. Найдено, что образование совместных структур КР-КПАВ 1-3 происходит при концентрации более низкой, чем в индивидуальных растворах КР и КПАВ 1-3. Характеристики смешанных агрегатов КР-КПАВ 1-3 (размер, морфология, поверхностный потенциал и солубилизационные свойства) зависят от концентрации КПАВ. Установлено, что образование смешанных агрегатов в системе КР-КПАВ 3 происходит при концентрации в 2 раза ниже по сравнению с системой КР-КПАВ 2 и в 4 раза ниже, чем в системе КР-КПАВ 1. Таким образом, выявлено влияние величины заряда головной группы КПАВ на образование смешанных агрегатов КР-КПАВ.

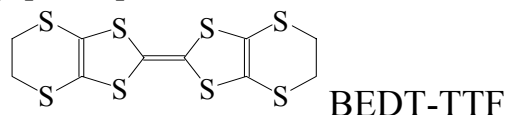
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-31140-мол_а.

Влияние растворителя на свойства органических проводников на основе BEDT-TTF с анионами $[MBr_4]^{2-}$

Жиляева Е.И.¹, Торунова С.А.¹, Дзюба К.А.^{1,2}, Флакина А.М.¹, Ван К.В.³,
Любовская Р.Н.¹

1. ИПХФ РАН, Черноголовка
2. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
3. ИЭМ РАН, Черноголовка

При синтезе органических проводников на основе бис(этилендитио)-тетраэтиленфульвалена (BEDT-TTF) было показано, что использование двухзарядных анионов тетраэдрической геометрии $[MBr_4]^{2-}$ в галоидбензолах в качестве растворителей позволяет получать слоистые структуры с различным направлением стопок в соседних проводящих слоях [1] и с различным строением соседних проводящих слоев [2] общей формулы $(BEDT-TTF)_4[MBr_4] \cdot PhX$.



В настоящей работе синтезированы новые органические проводники на основе BEDT-TTF с тетраэдрическими анионами $[MBr_4]^{2-}$, $M=Co, Mn, Zn, Hg$ при использовании в качестве растворителей 2-галоген-толуолов и хлорциклоалканов и изучена их электропроводность.

Синтез проводили электрохимическим окислением BEDT-TTF в присутствии электролитов $[Bu_4N]_2MBr_4$ или $[Ph_4P]_2MBr_4$ в соответствующем растворителе, содержащем 10% этанола. При проведении синтеза в 2-хлортолуоле и хлорциклопентане образуются преимущественно соединения стехиометрии 4:1:1, $(BEDT-TTF)_4MBr_4(Solvent)$. Наряду с ними, в хлорциклопентане выделены соединения с анионами $[MBr_{4-n}Cl_n]^{2-}$, $n=1; 2$, содержащими два различных галоида. При использовании растворителя большего размера, хлорциклогексана или 2-бромтолуола, получают, главным образом, соединения $(BEDT-TTF)_3MBr_4$, вовсе не содержащие растворитель.

Проводимость при комнатной температуре полученных соединений равна 1-5 См/см. При понижении температуры проводимость $(BEDT-TTF)_3MBr_4$, $M=Co, Zn$ носит металлический характер до температур $\sim 200K$, остальные соединения – полупроводники с $E_a = 0,02 - 0,13$ эВ. В кристаллах $(BEDT-TTF)_4MnBr_{4-n}Cl_n(ClC_5H_9)$ обнаружен необычный фазовый переход полупроводник-металл при охлаждении до $\sim 90K$.

1. Zhilyaeva E.I., Bogdanova O.A., Flakina A.M., Shilov G.V., Yudanov E.I., Lyubovskii R.B., Pesotskii S.I., Lyubovskaya R.N., *Synth. Met.*, 2011, V. 161, 799.

2. G. V. Shilov, E. I. Zhilyaeva, A. M. Flakina, S. A. Torunova, R. B. Lyubovskii, S. M. Aldoshin, R. N. Lyubovskaya, *CrystEngComm.*, 2011, V. 13, Issue 5, 1467.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №11-03-01039).

Зависимость электрофизических свойств пленок ППК+CdS от концентрации наночастиц

Иванова О.П.¹, Криничная Е.П.¹, Завьялов С.А.² Журавлева Т.С.¹

¹ИБХФ РАН, Москва

²ГНЦ РФ НИФХИ, Москва

Для пленок полимерных нанокомпозитов ППК+CdS, полученных методом твердофазного криохимического синтеза [1], при комнатной температуре проведены исследования оптических спектров поглощения, темновой (σ_d) и фотопроводимости (σ_{ph}), топографии поверхности (методом АСМ) в зависимости от концентрации ($C \sim 5 - 100$ об. %) наночастиц. Пленки осаждались на подложки из оптического кварца. Для проведения электрических измерений на исследуемые поверхности пленок методом вакуумного напыления предварительно были нанесены медные электроды. Толщина пленок составила $d \sim 0.5$ мкм. Обнаружена немонотонная зависимость темновой $\sigma_d(C)$ и фотопроводимости $\sigma_{ph}(C)$ с максимумом при концентрации $C_{\max} \sim 30$ об. %. Проводимость пленок чистого сульфида кадмия (без полимера, $C = 100$ об. %) оказалась значительно ниже максимального значения при C_{\max} . Спектр поглощения пленки с $C \sim 30$ об. % сдвинут в длинноволновую область на $\sim 120 - 150$ нм по сравнению с пленками других концентраций. Все исследованные пленки имеют глобулярную структуру. Сравнение полученных результатов с ранее выполненными исследованиями [2,3] более тонких пленок ППК + CdS ($d \sim 0.02$ мкм) указывает на зависимость проводимости и параметров поверхности от толщины пленок [1].

1. Криничная Е.П., Иванова О.П., Завьялов С.А., Григорьев Е.И., Журавлева Т.С. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2012, 1, с. 28-36

2. Мисуркин И.А., Титов С.В., Журавлева Т.С., Клименко, Завьялов С.А., Григорьев Е.И., Чвалун С.Н. // *Журнал Физической Химии*, 2009, 83 (3), с. 534-540.

3. Журавлева Т.С., Иванова О.П., Криничная Е.П., Мисуркин И.А., Титов С.В., Завьялов С.А., Григорьев Е.И. // *Химическая Физика*, 2011, 30 (8), с.75-82.

Концентрационная зависимость сопротивления пленок поли-*n*-ксилилена с добавками наночастиц

Клименко И.В.¹, Иванова О.П.¹, Завьялов С.А.², Морозов П.В.²,
Журавлева Т.С.¹

¹ИБХФ РАН, Москва

²ГНЦ РФ НИФХИ, Москва

Изучение свойств наноструктурных композиционных материалов в последние годы является предметом повышенного интереса исследователей, работающих в области физики и химии низкоразмерных систем. Такие материалы проявляют необычные, по сравнению с объемными материалами, электрофизические свойства.

В настоящей работе для пленок полимерных композитов поли-*n*-ксилилен с наночастицами Fe, Co, Ni, Sn и PbS была исследована зависимость темновой проводимости при комнатной температуре в диапазоне концентраций наночастиц (*C*) от 1 до 100 об. %. Установлено, что с ростом концентрации наночастиц до $C = 8 \div 10$ об. % сопротивление $R(C)$ пленок уменьшается для всех нанокompозитов. При дальнейшем увеличении концентрации наночастиц до 100% сопротивление пленок ППК с наночастицами Fe, Co, Ni практически не меняется, а для пленок ППК с наночастицами Sn и PbS наблюдается немонотонная зависимость с минимумом сопротивления при $C = 12$ и 10 об. %, соответственно. Сопротивление пленок наночастиц ($C = 100$ об. %) уменьшается на ~10 порядков в ряду PbS > Co > Sn > Ni > Fe.

Пленки нанокompозитов получали [1] в вакууме соконденсацией паров мономера (*n*-ксилилена) и металла на охлаждаемую (77 К) подложку из ситала с воженными поверхностными электродами типа «гребенка», по 20 зубьев с каждой стороны, расстояние между зубьями 70 мкм. Толщина пленок ~0.5 мкм. Электрические измерения проводились двухзондовым методом в криостате фирмы Leybold с помощью автоматизированной лабораторной установки на базе SMU 237 Keithley и цифрового электрометра TR8652 фирмы Advantest.

1. Zavyalov S., Pivkina A., Schoonman J. // Solid State Ionics. 2002. V. 147. P. 415.

Устойчивость безметалльных три- и тетрамолекулярных комплексов в составе атмосферы Земли.

Заика Ю.В., Кобзев Г.И., Футтеркнехт З.
ОГУ, Оренбург

Малые газовые составляющие воздуха (МГСВ) определяют оптические характеристики атмосферы в широком спектральном диапазоне, оказывают существенное влияние на эффективность работы систем видения и искажение радиосигнала. Изучение структуры и физико-химических параметров МГСВ, позволит создавать наиболее точные математические модели для исследования динамики климата и погодных изменений.

Как известно, основная часть атмосферных газов представлена N_2 , O_2 , H_2O с некоторой примесью CO_2 , SO_2 , NO_2 и других газов или ионов металлов, однако существование три-, тетрамолекулярных комплексов и безметалльных кластеров с большей нуклеарностью до настоящего времени подвергается сомнению. Экспериментальное исследование физико-химических свойств комплексов из этих компонент затруднено, поэтому квантово-химическое исследование комплексов воды с кислородом, азотом и оксидами неметаллов представляется важной и актуальной задачей, решение которой может дать ключ к пониманию локальных и глобальных процессов в атмосфере [1].

В настоящей работе методом функционала плотности с обменно-корреляционными потенциалами UB3LYP/6311G** рассчитаны структура и устойчивость би-, три- и тетрамежмолекулярных безметалльных комплексов: H_2O-M ; $2H_2O-M$; $H_3O^+ - M$, где $M - N_2, O_2, CO_2, NO_2, SO_2, H_2S$; проведено сравнение энергии диссоциации связи $M-H_2O$, $M-2H_2O$, $M-H_3O^+$, $M-H_2O-H_3O^+$. На основе анализа сечения межмолекулярных ППЭ, и колебательных спектров обсуждаются вопросы о вкладе вращательно-колебательных частот в возрастание прочности межмолекулярных связей с увеличением числа молекул в комплексе.

1. Зверева *Н.А.*, Набиев *Ш.Ш.*, Пономарев *Ю.Н.* Структура и свойства молекулярных комплексов воды с малыми газовыми составляющими атмосферы. // Ин-та оптики атмосферы СО РАН, 2003, 134 с.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурированного порошка нитрида титана.

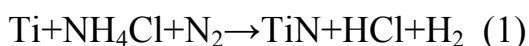
Закоржевский В.В., Боровинская И.П.
ИСМАН, г. Черноголовка

Одним из приоритетов современной науки является разработка новых подходов и методов синтеза нанопорошков. Использование нанопорошков керамических материалов позволяет получить новые материалы с более высокими характеристиками по сравнению с материалами полученными традиционным способом. К одним из таких материалов относится порошок нитрида титана.

Традиционно нанопорошки нитрида титана получают газофазным или плазмохимическим синтезом. Однако эти методы малопроизводительны и технологически сложны.

Использование метода классического СВС не позволяет получить наноразмерные порошки нитрида титана, так как из-за высокой температуры синтеза формируются кристаллиты размером 10-20 мкм., а сам продукт синтеза частично спекается. Для получения тонкодисперсного порошка нитрида титана синтез необходимо проводить при низких температурах.

Для синтеза наноструктурированного порошка нитрида титана были изучены закономерности горения титана в азоте в присутствии хлористого аммония:



Установлено, что при проведении СВС TiN с участием хлористого аммония существенно снижается температура горения, предотвращается спекание синтезированных частиц и происходит рост удельной поверхности нитрида титана. Существенное увеличение поверхности наблюдалось при содержании NH₄Cl более 40% масс. В изученном диапазоне концентраций NH₄Cl при синтезе были получены порошки нитрида титана с удельной поверхностью от 3 до 80 м²/г. Так же установлено, что величина удельной поверхности зависит от микроструктуры исходного порошка титана. Наибольшая удельная поверхность была достигнута при использовании порошка титана с развитой поверхностью и дендритной структурой частиц. С помощью электронной микроскопии установлено, что продукт синтеза представляет собой наноструктурированные частицы нитрида титана (сохраняющие форму частиц исходного титана), но состоящие из частиц нитрида титана равноосной формы размером 50-200 нм.

Изучение термического разложения молекулярного комплекса фуразано-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида с 2,4-динитро-2,4-диазапентаном методами ДСК и ДТГ

Захаров В.В.¹, Блинова Л.Н.¹, Корсунский Б.Л.¹, Чуканов Н.В.¹,
Калмыков П.И.²

1. ИПХФ РАН, Черноголовка
2. ФГУП «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»»,
Бийск

Методами ДСК и ДТГ в диапазоне температур 30–240°C с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 409C Luxx изучено термическое разложение молекулярного комплекса фуразано-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида с 2,4-динитро-2,4-диазапентаном (МК) при различных скоростях нагрева (от 1°C/мин до 10°C/мин), продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин, массе навесок 4.8 – 14.2 мг. На рис. 1 представлены дифференциальные кривые тепловыделения при термическом разложении МК при скоростях нагрева (°C/мин): 1 (1), 2 (2), 5 (3) и 10 (4), а на рис. 2 - дифференциальные кривые потери массы МК при тех же скоростях нагрева. Теплота разложения МК в исследованном диапазоне температур найдена равной 66.9 ± 1.6 ккал/моль.

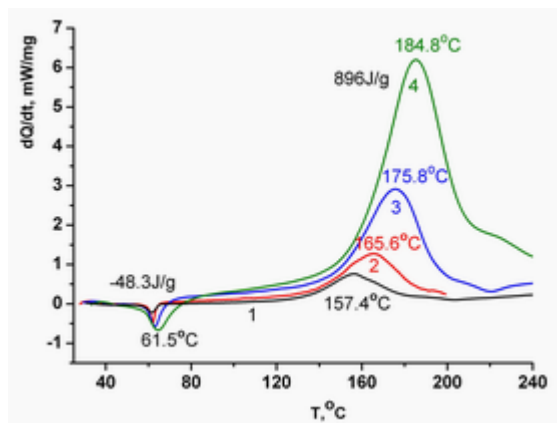


Рис. 1

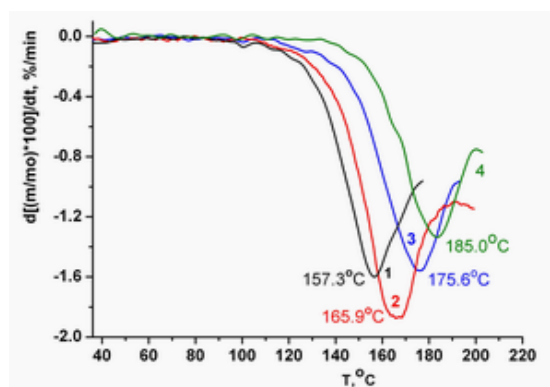


Рис.2

С использованием уравнения Киссинджера [1] $\ln(v/T_{\max}^2) = -E/T_{\max} + const$, где v – скорость нагрева образца, а T_{\max} – значения температур, при которых скорости тепловыделения и потери массы МК имеют максимальные значения при различных скоростях нагрева образцов, определены значения энергии активации разложения МК, равные, соответственно, 31.23 ± 0.83 ккал/моль ($r = 0.9991$) и 31.30 ± 0.97 ккал/моль ($r = 0.9993$). Соответствующие выражения для констант скорости имеют вид: $k_{\text{ДСК}} = 10^{8.80 \pm 0.41} \cdot e^{-(31.23 \pm 0.83)/RT} \text{ c}^{-1}$; $k_{\text{ДТГ}} = 10^{8.84 \pm 0.48} \cdot e^{-(31.30 \pm 0.97)/RT} \text{ c}^{-1}$.

[1]. Kissinger H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // Anal. Chem. 1957. Vol. 29. No. 11. P. 1702 - 1706.

Структура кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ и аммиака $(\text{NH}_3)_{13}^-$ с избыточным электроном. Квантово-химические исследования

Захаров И.И.

ТИ ВНУ им. В. Даля, г. Северодонецк, Украина

В работе проведены детальные квантово-химические DFT-расчеты энергетических состояний избыточного электрона в объемных кластерах $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ и $(\text{NH}_3)_{13}^-$, в которых впервые удалось смоделировать *адиабатическое связанное состояние избыточного электрона* [1].

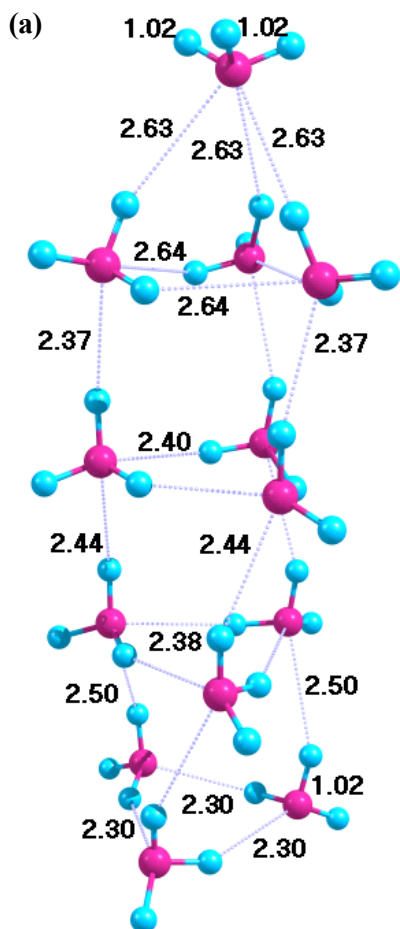
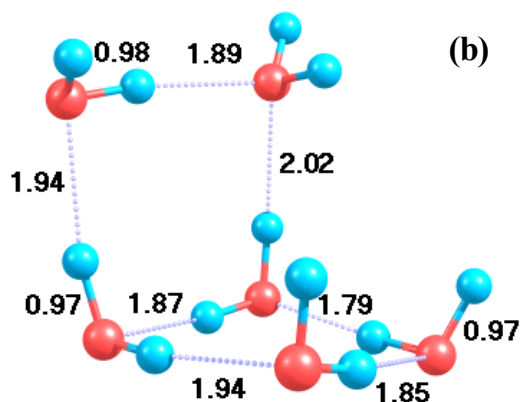


Рис. Оптимизированные методом V3LYP/6-311++G(3df,3pd) молекулярные структуры для кластеров аммиака $(\text{NH}_3)_{13}^-$ (a) и воды $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ (b), которые являются энергетически стабильными относительно адиабатического удаления электрона. Рассчитанные длины связей указаны в Å.



Рассчитанные значения вертикальной энергии связывания (ВЭС) избыточного электрона в кластере $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ (ВЭС=0,37 эВ) и в кластере $(\text{NH}_3)_{13}^-$ (ВЭС=0,26 эВ) хорошо соответствуют экспериментальным значениям 0,50 эВ и 0,22 эВ, полученных их фотоэлектронных спектров. Результаты работы направлены на идею, что к модели сольватированных электронов можно подойти, рассматривая свойства избыточного электрона в изолированных объемных «cage»-структурах анионов воды $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ и аммиака $(\text{NH}_3)_n^-$ в газовой фазе, как эмбрионов сольватированных электронов в воде и аммиаке.

Литература

1. Захаров И.И. // Журнал структурной химии. – 2013 (принято к печати).

Квантово-химические DFT-расчеты локальной структуры гидратированного электрона

Захаров И.И.

ТИ ВНУ им. В. Даля, г. Северодонецк, Украина

На основе квантово-химических исследований с учетом влияния растворителя (сольватационных эффектов) в работе [1] предсказана локальная структура гидратированного электрона e_{hydr}^- на примере молекулярных кластеров $(H_2O)_8$ и $(H_2O)_8^-$ (см. Рис. 1). Квантово-химические расчеты проводились методом B3LYP в рамках теории функционала плотности (DFT) с расширенным базисом 6-311++G(3df,3pd) и с учетом влияния растворителя (вода, $\epsilon = 78,39$) в модели поляризованного континуума (Polarizable Continuum Model – PCM).

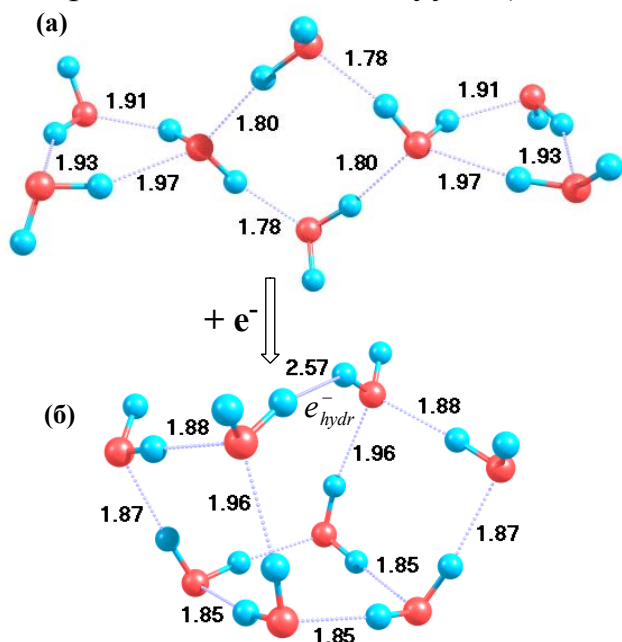


Рис. 1. Результаты PCM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчета оптимизированных структур (симметрия C_2): (а) – электронейтрального кластера воды $(H_2O)_8$ при стартовой геометрии (б) для анионного кластера воды $(H_2O)_8^-$ в реакционном поле растворителя. Длины водородных связей Н--О указаны в ангстремах.

Рассчитанное значение *вертикальной энергии связывания* (ВЭС) e_{hydr}^- в кластере $(H_2O)_8^-$ (ВЭС=1,714 эВ) хорошо соответствует максимуму полосы поглощения [2] $\lambda_{\max}=715$ нм (ВЭС=1,73 эВ) в оптическом спектре гидратированного электрона. Оценивая *адиабатическую энергию связывания* (АЭС) e_{hydr}^- в кластере $(H_2O)_8^-$ (АЭС=1,626 эВ), мы приходим к хорошему соответствию с экспериментальным значением свободной энергии гидратации $\Delta G_{298}^0(e_{hydr}^-) = -156,5$ кДж (1,62 эВ) [2].

Литература

1. Захаров И.И. // Журнал структурной химии. – 2013 (в печати).
2. Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон – М.: Атомиздат, 1973.

Молекулярное моделирование наноразмерных капель в хиральных растворах

Зленко Д.В.¹, Стовбун С.В.²

1. Биологический факультет МГУ, Москва

2. ИХФ РАН, Москва

Большой интерес представляет гелеобразование в сильно разбавленных растворах низкомолекулярных веществ, например, трифторацетилированных аминоспиртов (ТФААС). В растворах ТФААС образуются сильно протяженные, изолированные струны. Их образованию, очевидно, предшествует концентрирование и агрегация молекул ТФААС. Данные ДРС в растворах ТФААС показывают, что существует фракция нанокapель с радиусом $\sim 2-3$ нм. Моделированию этой стадии агрегации и посвящена настоящая работа.

Модели молекул ТФААС и растворителя сконструированы на основании силового поля OPLS-AA. Парциальные заряды атомов скорректированы согласно процедуре на основании квантово-химических расчетов (FireFly, DFT, B3LYP5). Для расчетов МД был использован пакет GROMACS 4.5.3. Были рассмотрены гомохиральные растворы ТФААС в гептане, циклогексане и воде. Для каждой из кубических систем с ребром 10 нм, состоявших из 125 молекул ТФААС и растворителя, были проведены расчеты МД. Элементарным агрегатом мы считали локальный кластер, в котором каждая молекула контактирует хотя бы с одной молекулой из этого кластера, т. е. никаких ограничений на топологию агрегата введено не было. Наблюдаемые агрегаты состояли из 7 - 12 молекул и имели размер $\sim 4 - 6$ нм. Анализ показывает, что состав агрегатов постоянно меняется, что свидетельствует о динамической их природе. При этом время жизни составило ~ 10 нс, что свидетельствует об их устойчивости. В состав каплей помимо молекул ТФААС входит растворитель. При этом молекулы ТФААС образуют каркас капли, а не внутреннее ядро. Время диффузии молекулы с одного полюса агрегата на другой порядка времени поворота агрегата как целого. Таким образом, рассматриваемые агрегаты являются жидкими каплями. Анализ энергетических характеристик каплей показал, что энергия электростатического и дисперсионного взаимодействия в расчете на пару молекул составляет $\sim kT$. При этом дисперсионная энергия двух молекул с антипараллельными диполями понижается на $\sim kT$. Получается, что за счет диполь-дипольных взаимодействий молекулы ТФААС ориентируются таким образом, что энергия дисперсионного взаимодействия существенно понижается. Это свидетельствует о направляющей роли дипольного момента в процессе взаимной ориентации и комплементарного слипания молекул ТФААС, лежащих в основе процесса образования струн и гелирования раствора.

Механизмы взаимодействия хлоридных комплексов меди с органическими радикалами

Зубанова Е.М.¹, Голубева Е.Н.¹, Жидомиров Г.М.^{1,2}

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. ИК СО РАН, Новосибирск

Процессы взаимодействия хлоридных комплексов меди с органическими радикалами являются стадиями многих радикальных каталитических реакций, например, реакций с участием полигалогеналканов, полимеризации непредельных соединений, окисления углеводородов и других. Часто эти стадии, протекающие по одноэлектронному механизму, конкурируя с реакциями обрыва, и определяют высокую селективность каталитических реакций с участием комплексов меди. В зависимости от таких факторов, как координационное окружение меди, нуклеарность металлокомплекса, растворитель, строение радикала, могут реализовываться два направления реакций. Первое направление - это процессы отрыва атома хлора, в результате которых происходит восстановление меди и образование галогенуглеводорода, и второе – это образование органокупратов присоединением органического радикала к иону меди. Проведенные в данной работе квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности позволяют выделить возможные причины влияния нуклеарности комплексов на протекание таких реакций.

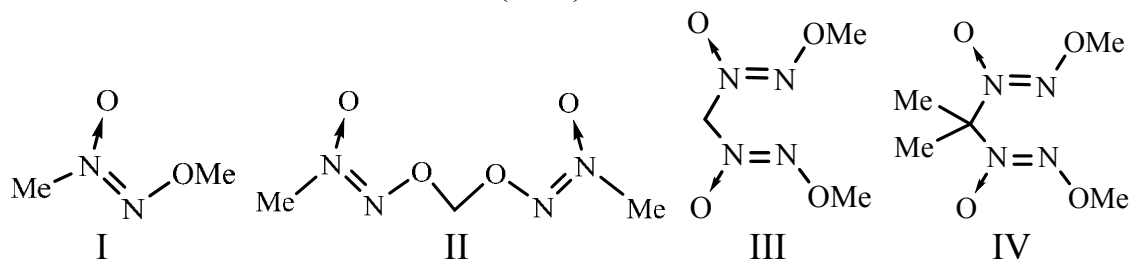
В качестве моделей были выбраны моноядерные и биядерные хлоридные комплексы меди $(N^+Me_4)_2CuCl_4^{2-}$ и $(N^+Me_4)_2Cu_2Cl_6^{2-}$. Расчеты в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала PBE0 в комбинации с медом нарушенной симметрии (Broken Symmetry) показали несколько принципиальных различий строения поверхности потенциальной энергии систем хлоридные комплексы меди - органические радикалы в зависимости от нуклеарности комплексов. Моноядерные хлорокомплексы меди(II) взаимодействуют с радикалами по механизму переноса атома самопроизвольно, в то время как для биядерных комплексов результаты квантовохимических расчетов указывают на барьерное протекание таких реакций. Также в случае $Cu_2Cl_6^{2-}$ был найден альтернативный путь – самопроизвольное образование биядерных органокупратов $Cu_2Cl_6R^{2-}$, сопровождающееся окислением органического фрагмента. Для $CuCl_4^{2-}$ аналогичный путь не был обнаружен.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-03-31130 мол_а, 12-03-33104 мол_а_вед и 13-03-00420 а) и с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

Реакционная способность алкокси-NNO-азоксисоединений по отношению к неорганическим восстановителям

Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б.
ИПХФ РАН, Черноголовка

В последние годы некоторые представители алкокси-NNO-азоксисоединения рассматриваются в качестве биологически активных соединений (доноры NO, противоопухолевые препараты). Один из эффективных реагентов для функционализации органических соединений – гидразин. Для оценки применимости этого реагента выбраны четыре алкокси-NNO-азоксисоединения (I-IV).



Скорости гидразинолиза соединений (III) и (IV) при 50°C ($1.6 \cdot 10^{-4}$ и $1.4 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹) на порядки выше скоростей гидразинолиза соединений (I) и (II) при 80°C ($1.0 \cdot 10^{-7}$ и $1.5 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹). Сопоставимость скоростей для (III) и (IV) и одинаковые продукты реакции (N₂O и следы N₂) можно объяснить механизмом с S_N2 атакой гидразина по атому С MeO-группы. Для соединений (I) и (II) этот механизм затруднен, поскольку, анион CH₃N₂O₂⁻ как уходящая группа хуже, чем анионы CH₃O₂N₂CR₂N₂NO₂⁻, стабилизированные геминальной акцепторной группой. Вероятно, идет прямое восстановление соединений (I) и (II). Об этом говорит другой состав продуктов (в основном N₂) и большая стабильность.

Для оценки реакционной способности метокси-NNO-азоксиметана (I) выбраны восстановители Ti³⁺ в кислоте и Fe²⁺ в щелочи, поскольку эти реактивы используются в методиках количественного определения NO-групп (NO₂, NO, N(O)=N и др.). При кипячении в 20%-ной HCl в течение 20 мин на 1 моль (I) израсходовалось 0.071 г-экв Ti³⁺ (RNO₂ и NO тех же условиях количественно восстанавливаются до аминов). Отдельным опытом показано, что без Ti³⁺ в тех же условиях гидролизует 3.8% исходного (I), т.е. Ti³⁺ расходуется на восстановление продуктов гидролиза (~2 г-экв), а как прямое восстановление соединения (I) практически не идет. По отношению к Fe²⁺ в 5 М KOH соединение (I) также устойчиво. В результате кипячения в течение 15 мин с избытком Fe²⁺ израсходовалось 0.12 г-экв Fe²⁺. (CH₃NO₂ – 5.4 г-экв Fe²⁺). Вероятно, лимитирующая стадия – щелочной гидролиз соединения (I), а не прямое восстановление.

Высокая стабильность соединения (I) к Ti³⁺ и Fe²⁺ определяется его высокой стабильностью к гидролизу в кислотах и щелочах.

Изучение стадийности образования наноразмерных систем Fe-Co

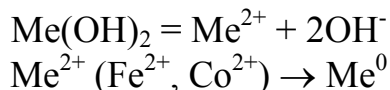
Захаров Ю.А.^{1,2}, Пугачев В.М.², Зюзюкина Е.Н.^{1,2}

1. ИУХМ СО РАН, г. Кемерово

2. КемГУ, г. Кемерово

Работа является частью исследований процессов получения наноразмерных порошков (НПП) взаимных систем Fe-Co методом химического восстановления гидразингидратом водных растворов солей металлов в щелочной среде при контролируемых условиях реакции [1].

Синтез НПП Fe-Co протекает через стадию формирования промежуточных продуктов (ПП) – образуются смешанные гидроксиды металлов (СГМ) состава – (Fe, Co)(OH)₂ [1]. За счет диссоциации СГМ, ионы металлов поставляются в раствор, которые после последующего добавления гидразингидрата восстанавливаются:



Восстановление СГМ проводили при разных условиях: варьировали время формирования СГМ (от 2 сек. до 5 мин с момента добавления щелочи), время восстановления (5 и 10 сек. и стандартное 10 мин), а также для осаждения использовали как твердую щелочь, так и ее раствор. Температура проведения реакции 80–90 °С.

Образцы порошков СГМ и НРС Fe-Co регистрировались и исследовались рентгенофазовым анализом (РФА) (ДРОН-3, железное излучение). На рентгенограммах при неполном восстановлении СГМ фиксируются как линии металлической фазы (МФ), так и остаточные линии СГМ, тем самым подтверждая, что СГМ являются ПП синтеза. При малых временах формирования СГМ их восстановление протекает лучше (значительное преобладание МФ), нежели при более длительном времени, частицы СГМ укрупняются, что приводит к уменьшению образования МФ.

При контакте СГМ с воздухом происходит частичное окисление железа с образованием оксидно-гидроксидных фаз (ОГФ) переменного состава [Fe, Co](OH)₂·FeOOH (еще одна стадия синтеза). Эксперименты показывают что, при получении и выделении ОГФ окисляется не сразу все железо. При хранении на воздухе наблюдается некоторое уменьшение параметров решетки. Причем при хранении под водой этот процесс происходит медленнее.

Литература:

1. Захаров Ю.А., Попова А.Н., Пугачёв В.М., Додонов В.Г. // Наноразмерные порошки системы железо-кобальт. Свиридовские чтения. Сборник статей. Минск: изд-во БГУ. 2010. Вып. 6.

**Получение препарата на основе гиалуроновой кислоты,
модифицированной аскорбиновой кислотой, для внутрисуставного
инъекционного применения.**

Иванов П.Л., Селянин М.А., Хабаров В.Н.
АНО МНИЦИТ «МАРТИНЕКС»

В работе анализируются экспериментальные данные полученного методом твердофазного реакционного смешения комплекса на основе гиалуроновой кислоты (ГК), модифицированной аскорбиновой кислотой (АК).

В ИК-спектрах исследуемых образцов характеристики полос поглощения функциональных групп смеси и исходных веществ различаются. Такие изменения свидетельствуют о взаимодействии между компонентами системы. Для экструдированной смеси соотношение оптической плотности полос поглощения, свободных от наложения, (A_{1725}/A_{844}) составляет 1,140. Для исходного АК это соотношение составляет 1,460. Следовательно, образование комплекса ГК и АК может протекать по реакции переэтерификации.

Проведенный анализ влияния препарата на метаболическую активность, выживаемость и распределение по фазам цикла эндотелиоцитов и фибробластов свидетельствует о низкой цитотоксичности препарата по отношению к клеткам двух типов. Специфическое действие препарата, заключающееся в стимулировании пролиферации фибробластов при отсутствии существенного эффекта на эндотелиоциты - позволят более точно управлять процессом регенерации и роста тканей. Кроме того, зарегистрированная метаболическая активация эндотелиоцитов при действии малых концентраций препарата может указывать на возможное повышение реактивности клеток на определенном этапе применения препарата при снижении его локальной концентрации, что является важным обстоятельством для прогнозирования и управления тканевым гомеостазом.

Полученный препарат на основе вышеуказанного комплекса способствует формированию «здорового» коллагена на стадиях синтеза, химической модификации и сборки коллагеновых волокон. Внутрисуставное введение препарата является фактором, способствующим восстановлению нарушенного гомеостаза на микро - и макроуровнях.

При внутрисуставном введении продукты катаболизма препарата, создают физиологически благоприятную среду для усиления метаболической активности клеток и запускают синтез основных компонентов межклеточного матрикса хрящевых и соединительно-тканых структур.

Магнитный наноккомпозит на основе Со и ИК-пиролизованного полифеноксазина.

Иванцов М.И.¹, Чернавский П.А.¹, Озкан С.Ж.², Карпачева Г.П.²

1. МГУ имени М.В. Ломоносова Химический факультет, Москва

2. ИНХС имени А.В. Топчиева РАН, Москва

Композиционные материалы на основе металл-полимерных (полисопряженных) систем представляют значительный интерес, как для практических приложений, так и для теории наноразмерных систем.

Одним из актуальных направлений является исследование композитов ферромагнитных металлов в углеродной матрице. Такие композиционные материалы получают при термическом разложении прекурсора полимера в смеси с солью металла. Физико-химические свойства получаемых наноккомпозитов зависят как от природы полимера и солей металлов, так и от условий приготовления.

В представленной работе синтезированы Со-углеродные наноккомпозиты на основе ИК-пиролизованного полифеноксазина. Прекурсором металлической фазы являлись соль Со – ацетат кобальта. Композиционный материал представляет собой не пирофорный порошок серо-черного цвета.

Магнитометрическим методом установлено, что в исследуемом материале присутствует смесь суперпарамагнитных и однодоменных частиц. Этот факт подтвержден результатом изучения композита методом просвечивающей электронной микроскопии.

Образец характеризуется гистерезисом намагниченности со значительной коэрцитивной силой.

В результате исследования материала методом термопрограммируемого окисления в ячейке вибрационного магнетометра, обнаружили эффект возрастания намагниченности образца в токе воздуха после полного окисления. В результате окисления образуется устойчивая система суперпарамагнитных частиц Со (частиц размером менее 7 нм). Также на основе результатов термопрограммируемого окисления в атмосфере воздуха сделано предположение о капсулировании частиц металла в углеродной матрице.

Методические особенности определения элементного состава поверхности и приповерхностных слоев твердых катализаторов методом рентгенофлуоресцентной микроскопии

Исмаилов Э.Г., Юсифов Ю.Г.

Институт нефтехимических процессов им.Ю.Г.Мамедалиева НАН

Азербайджана, г.Баку

В настоящее время почти 90% процессов нефтехимии и нефтепереработки осуществляются с использованием гетерогенных катализаторов, представляющих собой, в основном, наноструктурированные частицы металлов или их оксидов с твердой подложкой. В ходе каталитического процесса катализатор подвергается структурным и химическим изменениям, поэтому информация о его состоянии весьма важна для разработки рекомендаций при выборе и повышении эффективности катализатора. В настоящее время рентгенофлуоресцентная микроскопия (РФМ) является одним из наиболее эффективно используемых методов элементного картирования поверхности катализаторов, синтезированных в Институте нефтехимических процессов НАН Азербайджана. Новая методика позволяет построить контурные карты распределения активных элементов на поверхности и приповерхностных слоях катализатора, визуализировать участки, на которых протекает процесс, определить элементный состав этих участков, исследовать влияние реакционной среды на элементный состав поверхности. Для указанной цели использован спектрометр/микроскоп XGT 7000 компании Horiba. Прибор позволяет одновременное картирование элементного состава образца размером от 0.512мм x 0.512 мм до 10см x 10см с разрешением 100мкм и 10мкм. Нижний концентрационный предел определяемых элементов (от Na до U), вблизи составляет десятые доли процента. Программное обеспечение SMARTMAP позволяет осуществить количественный элементный анализ с использованием: а) фундаментальных параметров (ФП) без стандарта, б) 1-точечной калибровки по стандарту, в) многоточечной калибровки для каждого элемента. Модуль Layer Thickness позволяет определить состав и толщину слоев.

В докладе на примере железо-, никель -содержащих алюмооксидных систем демонстрируются возможности РФМ для изучения поверхностного и приповерхностного элементного состава в зависимости от способа получения катализатора, воздействия реакционной среды. Полученная информация использована при выработке рекомендаций для оптимизации состава, технологии синтеза и условий эксплуатации железо-, никель-содержащих катализаторов углекислотной конверсии метана.

Механизм возникновения автоколебаний в реакции каталитического окисления пропана на никеле

Каичев В.В., Сараев А.А., Гладкий А.Ю., Просвирин И.П., Бухтияров В.И.
ИК СО РАН, Новосибирск

В работе представлены результаты *in situ* исследований реакции окисления пропана на никелевой фольге в условиях существования устойчивых самопроизвольных автоколебаний. Показано, что в условиях дефицита кислорода при температуре $\sim 650^\circ\text{C}$ в данной системе наблюдаются автоколебания релаксационного типа. При этом система большую часть времени находится в неактивном состоянии и периодически самопроизвольно переходит в активное состояние, характеризующееся высокой степенью конверсии пропана. Осцилляции скорости реакции сопровождаются осцилляциями температуры катализатора с амплитудой $\sim 25^\circ\text{C}$, а также периодическим окислением-восстановлением катализатора. По данным РФЭС и XANES спектроскопии, состоянию высокой активности соответствует никель в металлическом состоянии; переход в состояние низкой активности сопровождается образованием на поверхности слоя NiO толщиной не менее 3 нм. В активный полупериод основным маршрутом реакции является парциальное окисление пропана до CO и H₂, причем селективность по CO достигает 98%. Побочными продуктами являются H₂O, CO₂ и пропилен. Устойчивые автоколебания наблюдаются при давлении 0.5 мбар при варьировании соотношения пропан-кислород в диапазоне от 3:1 до 15:1 в диапазоне температур 580-630°C [1,2]. На основании полученных данных предложен детальный механизм окисления пропана на никеле, объясняющий возникновение автоколебаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00498-а).

1. Гладкий А.Ю., Каичев В.В., Ермолаев В.К., Бухтияров В.И., Пармон В.Н. // Кинетика и Катализ. 2005. Т. 46. № 2. С. 269-277.
2. Kaichev V. V., Gladky A. Yu., Prosvirin I. P., Saraev A. A., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Bukhtiyarov V. I. // Surf. Sci. 2013. V. 609. P. 113-118.

Методика восстановления межатомного и межмолекулярного потенциала взаимодействия из данных по упругому рассеянию в широком диапазоне расстояний сближения

Калинин А.П.¹, Родионов И.Д.², Родионова И.П.²

1. ИПМех, РАН, г. Москва

2. ИХФ РАН, г. Москва

Развитие современной науки и техники требует знания свойств различных газовых смесей, в том числе и для экстремальных условий (высокие температуры, сильное сжатие, сильное нарушение термодинамического равновесия и т.п.). Проведение измерений свойств вещества в таких условиях зачастую практически невозможно. Единственно реальным подходом к решению этой задачи является расчет свойств вещества на основе потенциала взаимодействия V атомных частиц (атомов, молекул, ионов). Потенциал взаимодействия, в принципе, может быть найден с помощью квантово-механических расчетов, Однако надежный расчет возможен только для системы Н-Н, а для других систем необходимо сделать различные упрощающие предположения, влияние которых на точность конечного результата не всегда известно.

В настоящей работе на примере системы He-N₂ обсуждается экспериментальное определение потенциалов взаимодействия атом-молекулярных систем в диапазоне энергий взаимодействия 0,1÷10 эВ методом рассеяния быстрых пучков на малые углы.

Следует отметить, что метод рассеяния быстрых молекулярных пучков на малые углы является, по-видимому, единственным экспериментальным методом, дающим информацию о потенциале взаимодействия в области 0,1÷10 эВ (в принципе, верхний предел ничем не ограничен), соответствующей температурному диапазону 1000÷100000 К.

Традиционно для извлечения потенциалов взаимодействия из данных по рассеянию быстрых молекулярных пучков использовались суммарные дифференциальные сечения (упругое и неупругое), так как считалось, что вклад неупругого рассеяния при рассеянии на малые углы мал. Однако измерение спектров неупругих потерь при рассеянии на малые углы показал, что этот вклад довольно большой – особенно для систем с участием молекул. Нами был разработан метод восстановления потенциала взаимодействия из измерений двойных дифференциальных сечений на малые углы с привлечением измерений полных (интегральных) сечений, который и описывается в настоящей работе, а также данных измерений на тепловых пучках. Это позволило восстанавливать потенциалы взаимодействия в широком диапазоне межатомных и межмолекулярных расстояний.

Комплекс гиперспектральных модулей диапазона 0,2 -1 мкм

*Виноградов А.Н.¹, Егоров В.В.², Калинин А.П.³, Родионов А.И.⁴,
Родионов И.Д.⁵*

1. МГУ им. М.В.Ломоносова, физический факультет,
2. ИКИ РАН, г. Москва
3. ИПМех РАН, г. Москва
4. ЗАО «Научно-технический центр «Реагент», г. Москва
5. ИХФ РАН, г.Москва

Задачей гиперспектральных измерений в оптическом диапазоне является исследование природных и техногенных объектов и процессов с целью их идентификации и определения параметров состояния. В частности, гиперспектральные исследования представляются перспективными при изучении процессов, имеющих место при горении и взрыве. На основе полученного опыта начиная с конца 90 годов прошлого века практической работы по созданию гиперспектральных систем в ЗАО «НТЦ «Реагент» была создана линейка гиперспектральных модулей, охватывающих диапазон от УФ (0,2 мкм) до ближнего ИК (1,0 мкм). Все приборы построены по типу push-broom, т.е. с помощью узкой щели (шириной 10-60 мкм) вырезается узкая полоска изображения объекта. Гиперспектральное изображение создается перемещением модуля вдоль объекта с помощью авиакосмического носителя, а в лабораторных условиях развертка изображения осуществляется с помощью вращающегося зеркала.

Общие характеристики гиперспектральных модулей:

Спектральное разрешение от 0.2 до 3 нм

Угол поля зрения от 20 до 600

Динамический диапазон – до 95 дБ

Пространственное разрешение от 0,3 м с высоты 1 км

Число независимых спектральных каналов в одном модуле до 500

Разрядность данных 8/12/16 бит

Интерфейс подключения CameraLink/Gige

Частота кадров (полный кадр) до 100 кадров/с

Все модули характеризуются небольшим весом от 2 до 11 кг.

Эти приборы могут использоваться как в научных экспериментах, в частности, в области химической физики, так и в практических приложениях. Только гиперспектральные приборы с хорошим пространственным и спектральным разрешением могут идентифицировать небольшие пространственные объекты, выявить малые спектральные различия между отдельными элементами зондируемых объектов и отслеживать изменение их состояния во времени.

Установка для выращивания кристаллов со строго заданными оптическими свойствами

Егоров В.В.¹, Калинин А.П.², Родионов А.И.³, Родионов И.Д.⁴, Степанов С.Н.³

1. ИКИ РАН, г. Москва
2. ИПМех РАН, г. Москва
3. ЗАО «Научно-технический центр «Реагент», г. Москва
4. ИХФ РАН, г. Москва

Использование ультрафиолетового (УФ) спектрального диапазона в настоящее время находит всё большее применение в различных областях науки и техники. Известно, что этот диапазон характеризуется сравнительно низким уровнем фоновых помех из-за поглощения озоновым слоем большей части ультрафиолетовой солнечной радиации. Благодаря этому спектральный диапазон с длинами волн меньше 280 нм (который называется УФ-С диапазоном) можно охарактеризовать как свободный от воздействия солнечного излучения (солнечно-слепой).

Поэтому для создания аппаратуры, работающей в УФ области (а тем более в УФ-С диапазоне), требуется наличие таких элементов, которые бы обеспечивали прохождение только интересующих нас длин волн и эффективное поглощение всех остальных. Одним из таких основополагающих элементов являются специальные кристаллы, которые применяются во входных объективах, создаваемых монофотонных приборов.

Целью настоящей работы является описание кристаллизационной установки для выращивания кристаллов из водных растворов (в частности, кристаллов для использования в монофотонных сенсорах). Особое внимание уделено разработке и созданию системы управления кристаллизационной установкой. Данная система управления позволила создать кристаллизационную установку, которая характеризуется высокой степенью надежности и поддержанием очень стабильных значений параметров внутри кристаллизатора, которые определяются технологической программой (ТП). Эта установка позволяет на всём протяжении процесса роста кристалла (который может продолжаться от двух недель до нескольких месяцев) поддерживать отклонение температуры воды в термостате от температуры, заданной в ТП, не более 0,05 °С. Для равномерного распределения температуры внутри установки осуществляется вращение конвекционного ротора, а для обеспечения равномерного омывания растущего кристалла маточным раствором (что обеспечивает высокое качество кристалла) производится вращение платформы, на котором внутри установки размещается растущий кристалл.

Кинетический метод оценки микробиологической активности наноструктурных частиц серебра

Калинина И.Г.¹, Гумаргалиева К.З.¹, Герасименя В.П.², Захаров С.В.²,
Клыков М.А.², Иванов А.Н.³

1. ИХФ РАН, г. Москва
2. ООО Инбиофарм, г. Москва
3. ОАО Полипластик, г. Москва

Целью настоящей работы было введение наночастиц серебра в многотоннажные полимеры- полистирол (ПС) и сополимер стирола с акрилонитрилом (САН) и определение антимикробных, фунгицидных свойств коллоидного серебра, а также количественное описание процесса микробиологического обрастания с целью прогноза.

Фунгицидные свойства полимерных образцов без и с наноструктурированным серебром, которое наносилось сорбционным методом на полимерные гранулы из водного 2% -ого раствора наноструктурированного серебра, изучались на полимерных дисках из полистирола и сополимера стирола с акрилонитрилом. Диски получали прессованием при плавлении и последующем охлаждении в течении 40 – 60 минут до комнатной температуры . Толщина образцов 100 мкм, диаметр 50мм. Показателями фунгицидных свойств являются интенсивность развития плесневых грибов на образцах в баллах по шестибальной шкале ГОСТ 9.048-89 и наличие ингибиторной зоны (зоны отсутствия роста) на питательной среде вокруг образца. В качестве тест-организмов использовали ряд микроскопических грибов и бактерий: *Bacillus mycoides*, *Micrococcus flavus*; *E. coli*; *Aspergillus niger*; *Penicillium chrysogenum*;

Эксперименты по определению фунгицидных свойств полимерных образцов с наноконplexами серебра показали, что в случае контрольных образцов фунгицидный эффект отсутствует, а в случае опытных образцов наблюдается сильный фунгистатический эффект. За кинетикой роста микроорганизмов следили по диаметру зоны их роста. Из количественного анализа кривых определены константы, не зависящие от концентрации биоцида и позволяющие установить ряд активности влияния добавки на рост бактерий и грибов.

Метастабильные кристаллические фазы $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ и $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$: стабилизация изотопами водорода

Карелин А.И., Никитина З.К.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Ряд метастабильных фаз $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ и всего одна метастабильная фаза $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ были получены в процессе кристаллизации раствора $\text{DClO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ и соответственно раствора $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на подложке из хлорида серебра. Продукты кристаллизации исследованы методом ИК спектроскопии поглощения с целью выяснения условий стабилизации. Установлено, что изотопы водорода различаются по характеру стабилизирующего действия. Изотоп D стабилизирует наименее устойчивые метастабильные фазы, а изотоп H стабилизирует, напротив, только наиболее устойчивую метастабильную фазу. В процессе термической обработки кристаллическая структура наиболее устойчивой метастабильной фазы $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ радикально меняется вследствие образования стабильной фазы, в то время как кристаллическая структура ее метастабильного аналога $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ остается неизменной. Для полной стабилизации наиболее устойчивой метастабильной фазы $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ достаточно введения 10 ат.% примеси изотопа H. Спектрально метастабильные фазы различаются по характеру водородных связей и симметрии катионов H_5O_2^+ и D_5O_2^+ .

Влияние неорганических кислот на проводимость мембран Нафион[®] 115

Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А., Добровольский Ю.А.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Рассмотрена модификация полимерной протоннопроводящей мембраны неорганическими и органическими добавками как один из способов улучшения транспортных свойств данных мембран [1, 2]. В данной работе приведены результаты по модификации мембран Нафион неорганическими кислотами.

Мембраны Нафион[®] 115 фирмы (Du Pont) были гидратированы путем погружения в кипящую воду. После гидратации образцы вымачивали в водных растворах фосфорной, хлорной и серной кислоты различной концентрации при комнатной температуре. Содержание поглощенных кислот определяли путем титрования. Протонная проводимость была измерена методом импедансной спектроскопии (Z-3000, ООО «Элинс», Россия). Перед проведением измерений, мембраны выдерживались при данной влажности в течение 3 суток при комнатной температуре.

Замачивание мембран Нафион[®] 115 в растворах кислот приводит к введению кислоты в полимерную матрицу. Равновесная концентрация

допирующей примеси в мембране достигается менее чем за 5 часов. Количество кислоты вводится пропорционально их концентрации в растворе и практически не зависит от её природы. Таким образом, для 5 М растворов содержание кислоты в мембране составляет около 1.8–1.9 ммоль кислоты на грамм сухой мембраны; для 0.5 М это 0.11 и 0.19 ммоль/г для серной и фосфорной кислоты, соответственно.

Введение кислот в мембрану приводит к значительному увеличению ее протонной проводимости. Наиболее значительный эффект наблюдается для мембраны, допированной 5 М раствором хлорной кислоты, проводимость которой при комнатной температуре примерно в 3.4 раза выше, чем проводимость Нафион[®] 115. Увеличение проводимости связано с увеличением концентрации подвижных протонов в транспортных каналах полимерной матрицы. Энергии активации проводимости допированных мембран лежит в пределах 0.15÷0.20 эВ (RH = 58%), что немного ниже значения для исходной мембраны 0.28 эВ.

[1] D.J. Jones, J. Roziere, Adv. Polym. Sci. 215 (2008) 219.

[2] A.B. Yaroslavtsev, Yu.A. Dobrovolsky, N.S. Shaglaeva, L.A. Frolova, E.V. Gerasimova, E.A. Sanginov, Russ. Chem. Rev. 81 (2012) 191.

Электронные ловушки в наноструктурированных оксидах олова и цинка

*Курсанкин А.А., Гришин М.В., Гатин А.К., Харитонов В.А., Дохликова Н.В.
ИХФ РАН, Москва*

Чувствительность современных газовых детекторов на основе пленок полупроводников, таких как оксиды олова (SnO_2) и цинка (ZnO), определяется изменением числа носителей заряда, происходящее в процессах адсорбции и десорбции. Электроны проводимости появляются при тепловой ионизации структурных дефектов оксидов, энергетические уровни которых лежат вблизи дна зоны проводимости полупроводника. Образовавшиеся в результате диссоциативной адсорбции атомы кислорода захватывают электроны из зоны проводимости полупроводника, снижая его проводимость. При адсорбции молекул детектируемого газа происходит их реакция этих молекул с адатомами кислорода с образованием десорбирующихся молекул и электронов, которые попадают в зону проводимости. Ток при этом растет, что и является признаком присутствия в атмосфере анализируемого газа. Следовательно, чувствительность сенсора определяется такими характеристиками полупроводникового слоя как положение уровня энергии электронных ловушек (связанных со структурными дефектами и адатомами) и их

скоростью перезарядки. Наиболее вероятным кандидатом на роль электронной ловушки в оксиде является кислородная вакансия.

Наноструктурированные пленки оксидов олова (SnO_2) и цинка (ZnO) были приготовлены из концентрированных водных суспензий, нанесенных на поверхность кварцевого стекла. Структурные особенности полученных пленок были определены методами атомно-силовой микроскопии. Характерный размер наночастиц оксида олова приблизительно равен 100 нм. Пленка из оксида цинка имеет похожую структуру, при этом наблюдается достаточно большой разброс наночастиц ZnO по размерам 100-200 нм. Пленка неоднородна и имеется достаточно большое количество пор размером до 500 нм.

Для определения физических характеристик электронных ловушек – атомов кислорода были измерены вольт-амперные зависимости туннельного тока, которые позволили установить положение энергетического уровня и зависимость момента перезарядки от напряжения смещения СТМ. С учетом того, что при спектроскопических измерениях напряжение смещения, U , является линейной функцией времени, t , т.е. $U = U_0 + \beta t$, где β – скорость развертки напряжения, вольт-амперные зависимости туннельного тока могут быть преобразованы в зависимости тока от времени.

В наших условиях для электронной ловушки (адаптома кислорода), расположенной в наноструктурированной пленке диоксида олова при $\beta_1 = 278$ В/мкс, можно определить положение энергетического уровня $E_e \approx 1$ эВ и характерное время опустошения ловушки $\tau \approx 2$ миллисекунды. Аналогично вышеизложенному для электронной ловушки – структурному дефекту пленки оксида цинка, восстановленной в водороде, можно установить положение энергетического уровня $E_e \leq 0.1$ эВ и характерное время опустошения $\tau \approx 20$ миллисекунд.

Работа поддержана грантами РФФИ 12-03-31411, 11-03-00342 и 13-03-00391, 12-03-00176.

Динамика доменных стенок в хиральных магнетиках

Моргунов Р.Б., Кирман М.В., Таланцев А.Д.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Хиральные структуры предоставляют исключительные возможности для выявления новых фундаментальных закономерностей магнетизма. Например, необычная динамика доменных стенок в хиральных молекулярных магнетиках [1]. Чувствительность динамики доменных стенок к потенциалу Пайерлса может быть оценена как относительное изменение температуры максимума АС-восприимчивости в хиральных кристаллах по сравнению с рацемическими - $\Delta T/T$. С другой стороны,

чувствительность движения доменной стенки к рельефу Пайерлса определяется соотношением между шириной доменной стенки W и периодом кристаллической решётки в образце a , т.е. W/a [2].

Мы оценили $\Delta T/T$ и W/a для разных металлоорганических молекулярных магнетиков, в которых ширина доменной стенки сравнима с постоянной решётки. На полученной зависимости $\Delta T/T(W/a)$ можно выделить два участка, соответствующие двум различным режимам движения доменных стенок. При $W/a < 4.2$ доминирующий вклад в динамику доменных стенок вносит рельеф Пайерлса, что подтверждается значительным увеличением $\Delta T/T$ при уменьшении W/a . При $W/a > 4.2$ влияние рельефа Пайерлса на динамику доменных стенок становится малым по сравнению с влиянием дефектов кристаллической решётки, в результате при увеличении $W/a > 4.2$ отношение $\Delta T/T$ остаётся приблизительно постоянным и определяется дефектами кристаллической структуры в образце.

Таким образом, разделены вклады рельефа Пайерлса и дефектов кристаллической решётки в динамику доменных стенок в металлоорганических молекулярных магнетиках.

[1] Mushenok F., Koplak O., Morgunov R., Eur. Phys. J. B, V. 84, p. 219–225 (2011).

[2] Novoselov K. S., Geim A. K., Dubonos S. V., Hill E. W., Grigorieva I. V., Nature, V. 426, No. 18/25, p. 813(2003).

Вовлечение очень пассивных диенов в реакции циклоприсоединения с самым активным диенофилом

*Киселёв В.Д., Шакирова И.И., Корнилов Д.А., Кашаева Е.А., Потапова Л.Н.,
Коновалов А.И.
К(П)ФУ, г. Казань*

В работе рассмотрено влияние растворителя, температуры и высокого гидростатического давления на скорость реакции циклоприсоединения двух очень пассивных диенов: норборнадиена и 9,10-дифенилантрацена, с самым активным диенофилом, 4-фенил-1,2,4-триазаолин-3,5-дионом. Проведено сравнение скорости реакций с другими замещёнными антраценами. Показано, что в ряду диенов константы скорости различаются на 7 порядков. Энтальпия реакции с несопряжённым диеном, норборнадиеном, имеет рекордное значение, равное -218 ± 2 кДж/моль; с 9,10-диметилантраценом -117.8 ± 0.7 кДж/моль, с 9,10-диметоксиантраценом -91.6 ± 0.2 кДж/моль и с 9,10-дифенилантраценом лишь -50.2 кДж/моль. Методами ^1H , ^{13}C ЯМР и РСТА доказано, что реакция с 9,10-дифенилантраценом протекает с изменением региоселективности: присоединение идет по менее активному, но

стерически доступному 1,4-реакционному центру. Обсуждаются результаты влияния высокого давления на скорость прямых реакций и на скорость распада продукта.

Плѐнки изолированных каротиноидов: синглет-триплетное деление возбуждения

Кленина И.Б., Проскураков И.И., Махнева З.К.
ИФПБ РАН, Пущино

Ранее, с применением метода ЭПР высокого временного разрешения, нами были зарегистрированы триплетные состояния, возникающие при освещении плѐнок каротиноидов (Кар), выделенных из фототрофной бактерии *Allochromatium minutissimum*. На основании характерной картины неравновесной спиновой поляризации спектров был сделан вывод об образовании триплетов по механизму синглет-триплетного деления возбуждения $^1\text{Кар}^* \rightarrow ^3\text{Кар} + ^3\text{Кар}$. В данной работе мы провели исследование временной эволюции этого процесса, начиная с минимально возможных (100 нс) задержек момента регистрации сигнала ЭПР после возбуждающей вспышки света.

Плѐнки наносили на стенки кварцевых ЭПР трубок путѐм испарения раствора суммарного каротиноида, выделенного из бактериальных хромофоров, в тетрагидрофуране. Около 95% такой фракции составляют каротиноиды родопин, спириллоксантин и дидегидрородопин. Измерения показали, что при задержках после вспышки, превышающих 1 мкс, наблюдаемый сигнал лучше всего интерпретируется как принадлежащий триплету спириллоксантина. При задержках же меньших 300 нс, на этот сигнал накладывается другой, бесструктурный. Делается предположение, что этот новый сигнал принадлежит двутриплетному комплексу промежуточной стадии синглет-триплетного деления возбуждения в плѐнках. После распада комплекса с последующим T-T переносом энергии, триплетные состояния локализуются на молекулах спириллоксантина, триплетный уровень которого расположен ниже, чем у молекул других каротиноидов. Этот сигнал мы и видим при больших задержках.

Интересно отметить, что при аналогичном исследовании каротиноидов пигмент-белкового светособирающего комплекса *Allochromatium minutissimum*, спектры, соответствующие двутриплетному комплексу, не регистрируются. Регистрация ЭПР даже с минимальными задержками после вспышки приводит к наблюдению сигналов, характерных для изолированных $^3\text{Кар}$. Такое поведение, вероятно, связано с тем, что в светособирающих комплексах реализуется другой, ранее неизвестный механизм деления возбуждения с участием третьих молекул. Авторы выражают благодарность фонду РФФИ (грант 12-04-00412а) за финансовую поддержку.

Расчет проводимости фрагментов ДНК методом электронного пропэгатора

Клецов А.А.^{1,2}, Хмелевский И.А.¹, Мельников Д.А.¹, Глухова О.Е.^{1,2}

1. СГУ, Саратов

2. ОНиБС, Саратов

ДНК являются нано-проводами, которые применимы в качестве электрических биосенсоров, обнаруживающих повреждения в самих же ДНК. Это предполагается делать с помощью ДНК-чипов — устройств, могущих на основе проводимости ДНК и ее способности образовывать комплементарное соединение с другой ДНК, зондировать данную ДНК на наличие в ней повреждений. Проводимость ДНК остается мало изученным явлением, особенно в плане теоретических моделей. Мы предлагаем модель проводимости фрагментов ДНК на основе теории электронного пропэгатора (теории неравновесных функций Грина-Келдыша) [1,2,3,4,5], в которой ток рассчитывается по следующей формуле:

$$J = \frac{e}{\hbar} \sum_l \frac{\gamma^L(l)\gamma^R(l)a_l}{|\gamma^L(l) + \gamma^R(l)|} [f_L(\varepsilon_l) - f_R(\varepsilon_l)]$$

где ε_l и a_l — собственная энергия и амплитуда Фейнмана-Дайсона l -ой молекулярной орбитали Дайсона ; $f_{L,R}(\varepsilon_l)$ - Ферми-функции левого и правого электродов; $\gamma^{L,R}$ - матрицы связи левого и правого электродов (включающие в себя интегралы перекрытия).

Также приводятся результаты квантово-химических расчетов проводимости нуклеотидной пары гуанин-цитозин, полученные на основе данной модели. Модельная система представлена на рисунке.

1. Yu. Dahnovsky, V. G. Zakrzewski, A. Kletsov, and J. V. Ortiz, *Journal of Chemical Physics, Ab initio electron propagator theory of molecular wires: I. Formalism*, 123, p. 184711, 2005
2. Yu. Dahnovsky and J. V. Ortiz, *Ab initio electron propagator theory of molecular wires. II. Multiorbital terminal description*, *Journal of Chemical Physics*, 124, p. 144114, 2006
3. O. Dolgounitcheva, V. G. Zakrzewski, A. Kletsov, M. R. Sterling, Yu. Dahnovsky, and J. V. Ortiz, *Correlated Ab initio electron propagators in the study of molecular wires*, *International Journal of Quantum Chemistry*, 106, p. 3387, 2006
4. A. Kletsov, Yu. Dahnovsky, *Ab initio electron propagator calculations in molecular transport junctions: Predictions of negative differential resistance*, *Journal of Chemical Physics*, 127, p. 144716, 2007
5. J. V. Ortiz, *Electron Propagator Theory: An Approach to Prediction and Interpretation in Quantum Chemistry*, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 3, pp. 123–142, 2013

Изучение фотокаталитической активности модифицированных полититанатов калия на примере фотодеградации метиленового синего

Ковалева Д.С., Гороховский А.В., Третьяченко Е.В., Викулова М.А.
СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Органические красители широко используются в различных отраслях промышленности. В ходе технологических операций до 10 % красящих веществ попадают в сточные воды предприятий и ввиду несовершенства систем водоочистки загрязняют водные объекты, ухудшая химические и органолептические показатели. Перспективным методом очистки природных и сточных вод является фотокатализ с использованием полупроводниковых катализаторов.

В работе в качестве фотокатализаторов предлагается использовать полититанаты калия, модифицированные солями переходных металлов. Полититанат калия (ПТК), имеющий химический состав $K_2O \cdot nTiO_2$ ($n=2-6$) является разновидностью титаната калия. Частицы ПТК имеют чешуйчатую форму, диаметр 50-600 нм и толщину 10-20 нм. Большое межслойное расстояние позволяет в широких пределах варьировать содержание переходного металла в процессе модифицирования.

Полититанаты калия протонировали, а также обрабатывали водными растворами солей Ag^+ , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} . Результаты анализов полученных материалов показали, что в процессе модифицирования при определенных условиях на поверхности полититаната калия формируется множество хаотично расположенных включений наноразмерных частиц оксида/гидроксида соответствующего металла.

Исследован процесс сорбции метиленового синего на модифицированных полититанатах калия. Разработана математическая модель, описывающая процессы взаимодействия красителя с ПТК и позволившая совместно с подходом Ленгмюра установить кинетические параметры процесса, а также термодинамические параметры этого взаимодействия.

Изучение фотокаталитической активности полученных катализаторов показало, что в присутствии образцов на основе протонированного ПТК раствор красителя обесцвечивается, в основном, за счет процесса сорбции. В результате модификации базового полититаната калия его сорбционная способность снижается. Однако фотокаталитическая активность модифицированных полититанатов калия, по сравнению с исходным ПТК, возрастет. Также отмечено, что увеличение концентрации модифицирующей добавки приводит к снижению сорбционной способности и фотокаталитической активности исследованных материалов.

Электронодонорная способность полиоксосоединений карбоциклических и гетероциклических рядов в реакциях комплексообразования

Ковальчукова О.В.¹, Нгуен Динь До², Страшнова С.Б.¹, Сташ А.И.³

1. РУДН, Москва

2. Hanoi university of mining geology, Ханой, Вьетнам

3. НИФХИ им. Н.Я. Карпова, Москва

В течение последних десятилетий усилия химиков–синтетиков направлены на получение пространственных координационных полимеров на основе строительных блоков и их самосборки [1]. В качестве строительных блоков широко используются оксалаты [2] или цианометаллаты $[M(CN)_n]^{m-}$ [3]. Формирование дискретных супрамолекулярных структур на основе самоорганизующихся координированных полиоксокарбоциклических анионов [4] открывает возможности к получению наноразмерных ансамблей заданной формы, размеров и симметрии.

В процессе работы было показано, что полиоксосоединения на основе пиридинового и пиразинового циклов обладают пониженными электронодонорными свойствами в реакциях комплексообразования по сравнению с карбоциклическими аналогами и, как правило, не способны вытеснять молекулы воды из внутренней сферы аквакомплексов.

Для объяснения указанного факта методом DFT/B3LYP рассчитаны длины и порядки связей, заряды на атомах и электронное строение оксалат аниона и полиоксосоединений карбоциклических и гетероциклических рядов. Показано, что рассчитанные и определенные экспериментально по результатам РСА длины СС, СО и СN связей оксоуглеродов, псевдооксоуглеродов и их гетероциклических аналогов хорошо коррелируют друг с другом, поэтому можно говорить о достоверности расчетных данных.

Анализ полученных результатов позволил заключить, что различие электронодонорных свойств карбоциклических и гетероциклических полиоксосоединений в реакциях комплексообразования связано со степенью сопряжения атомов кислорода с кольцом, а также энергией и формой ВЗМО.

Литература

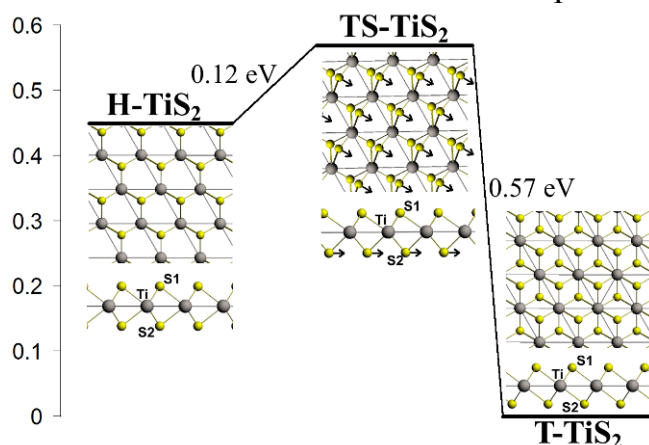
- [1] Wang C.C., Ke M. J., Tsai C.H., Chen I.H., Lin S.I., Lin T.Y., Wu L.M., Lee G.H., Sheu H.S., Fedorov V.E. *Crystal Growth & Design*, **2009**, 9, 1013-1019.
- [2] Clement R., Decurtins S., Gruselle M., Train C. *Monastsh. Chem.*, **2003**, 134, 117-135.
- [3] Ohba M., Okawa H. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 198, 313-328.
- [4] Plater M.J., Foreman M.R., Howie R.A. *J. Chem. Crystallogr.*, **1998**, 28, 653-656.

Электронная плотность и полиморфные переходы в слоистых халькогенидах переходных металлов

Слепков В.А., Козлова С.Г., Габуда С.П.
ИНХ СО РАН, Новосибирск

Однослойные дихалькогениды переходных элементов MX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ и $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mo}, \text{W}$ др.) в последнее время рассматривается как новый и очень перспективный класс соединений для использования их в качестве электронных устройств. Целью исследования являлось изучение перераспределения электронной плотности при полиморфных переходах в MoX_2 и TiS_2 топологическим методами квантовой теории «Атомы в молекулах», (QTAIM) и функции электронной локализации (ELF).

В результате исследований было показано, что топологический анализ электронной плотности на примере дихалькогенидов переходных металлов позволяет детально описывать и предсказывать полиморфные переходы.



В частности, для однослойных систем MoX_2 было обнаружено трехцентровое взаимодействие в Mo-Mo-Mo , характеризующееся критической точкой *rcp*. Обнаруженное взаимодействие уменьшается в ряду $\text{MoS}_2 \rightarrow \text{MoSe}_2 \rightarrow \text{MoTe}_2$ и практически исчезает в αMoTe_2 модификации. По теории QTAIM такое состояние предполагает

структурную неустойчивость и близость к структурному фазовому переходу (катастрофа, согласно теории Р. Бейдера), что объясняет существование двух модификаций αMoTe_2 и βMoTe_2 .

В однослойных TiS_2 было обнаружено переходное состояние, и переход из менее стабильной модификации H-TiS_2 в более стабильную T-TiS_2 связан с преодолением энергетического барьера в 0.12 эВ (рисунок). Реакция $\text{H-TiS}_2 \rightarrow \text{TS-TiS}_2 \rightarrow \text{T-TiS}_2$ сопровождается резкими перераспределениями электронной плотности в системах, характеризующиеся как катастрофы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 12-03-00158, 11-03-00637).

Проводимость углеродных нанотрубок в приближении Дирака

Колесников Д.В., Иванченко Г.С.
ВолГУ, г. Волгоград

В данной работе производится численный расчет электронных спектров и продольной проводимости углеродных нанотрубок малых радиусов с учетом кривизны их поверхности. Влияние искривленной поверхности на электронные спектры рассчитывалось методами квантовой механики в рамках приближения Дирака в окрестности К-точки. Проводимость углеродных нанотрубок вычислялась с использованием двухзонной модели Хаббарда [1].

Было показано, что дисперсионные кривые для нанотрубок значительно отличаются от дисперсионных кривых для соответствующих плоских графеновых лент лишь в случае малого радиуса трубки. Это справедливо как для нанотрубок типа «arm-chair», так и для нанотрубок типа «zig-zag». При увеличении радиуса объектов поправка, вносимая кривизной поверхности, квадратично уменьшается, и в пределе бесконечного радиуса кривизны нанотрубки дисперсионные кривые в точности совпадают с дисперсионными кривыми плоских листов графена.

Также в ходе работы были вычислены поправки к проводимости углеродных наноструктур для различных температур, вызванные кривизной поверхности. Расчеты проводились для трубок типа «zig-zag» и «arm-chair» с числом элементарных ячеек вдоль окружности нанотрубки, равным трем. Было показано, что в рассмотренном интервале температур поправка составляет не более 5% от проводимости графеновой ленты при температуре 300К. Помимо того, в работе продемонстрировано, что при высоких температурах поправка, вносимая кривизной поверхности, существенно уменьшается.

Список литературы:

1. Г.С. Иванченко, Н.Г. Лебедев Проводимость двухслойных углеродных нанотрубок в рамках модели Хаббарда // ФТТ. - 2007.- Вып. 49. – №. 1. – с. 189-196

Изменение характеристик фильтрационного горения углерода при добавлении CO₂ в состав окислителя

Колесникова Ю.Ю., Кислов В.М., Салганский Е.А.
ИПХФ РАН, Черноголовка

При фильтрационном горении одним из важнейших управляющих параметров является состав и расход газообразного окислителя. Добавление пара в состав окислителя приводит к увеличению энергетических характеристик газификации. Подобного эффекта можно

добиться путем замены в составе окислителя паров воды на CO_2 . Целью нашей работы являлось исследование влияния добавки CO_2 в состав окислителя на характеристики фильтрационного горения углерода.

Проведены численные расчеты с помощью одномерной двухтемпературной модели. Соотношение $[\text{CO}_2]/[\text{O}_2]$ для расчетов брали равными 1 и 2.5, содержание углерода варьировали от 10 до 100%.

Результаты численного расчета проверяли экспериментально в лабораторном реакторе диаметром 45 мм. В качестве горючего материала использовали березовый активированный уголь марки А (БАУ-А) размером 2-3 мм. В качестве инертного материала был выбран шамот марки ШЛ-1.3 такого же размера. Содержание угля в исходной шихте варьировали от 10 до 100%. В качестве газообразного окислителя использовали смесь воздуха с CO_2 в соотношениях $[\text{CO}_2]/[\text{O}_2]$ от 0.5 до 2.5. В аналогичных условиях исследовали газификацию смеси древесного угля с шамотом с размером частиц материалов 5-7 мм.

Численные расчеты показали, что при соотношении $[\text{CO}_2]/[\text{O}_2]$ равном 1 происходит рост теплоты сгорания газообразных продуктов за счет увеличения доли CO . При соотношении $[\text{CO}_2]/[\text{O}_2]$ равном 2.5 получены более низкие значения температуры горения и доли CO по сравнению с $[\text{CO}_2]/[\text{O}_2]$ равном 1.

Эксперименты показали качественное соответствие с расчетом. При увеличении доли CO_2 в составе окислителя до некоторого значения $[\text{CO}_2]/[\text{O}_2]$ происходит рост CO и снижение CO_2 в продуктах сгорания, затем наблюдается обратная картина, связанная с тем, что углерод не успевает прореагировать с CO_2 .

В результате проведенной работы можно сделать вывод, что добавление CO_2 в состав окислителя, как и при паровоздушной газификации, снижает температуру горения и увеличивает теплоту сгорания газообразных продуктов.

Работа выполнена при частичной поддержке программы №26 Президиума РАН «Горение и взрыв»

Получение водородсодержащего газа путем воздействия СВЧ излучения на нефтяные продукты

Константинов Г.И., Чистяков А.В., Курдюмов С.С., Передерий М.А.,

Цодиков М.В.

ИНХС РАН, Москва

В настоящее время интенсивно развиваются методы электро-магнитного стимулирования нефтехимических процессов, в частности под воздействием СВЧ излучения проводится регенерация катализаторов, уменьшение вязкости тяжелых нефтей, извлечение углеводородов из нефтяных песков и др.

В настоящей работе представлены результаты по изучению закономерностей превращения тяжелых нефтяных продуктов (гудрон, пек, деасфальтизат) в смеси с углеродным сорбентом в водородсодержащий газ и дополнительное количество жидкой углеводородной фракции при воздействии СВЧ – энергии.

Используемые сорбенты обладают высоким коэффициентом поглощения СВЧ энергии, при этом их значение тангенса угла диэлектрических потерь на несколько порядков превышает этот показатель при облучении многих других органических субстратов, что обеспечивает стимулирование нестационарных пробоев в порах сорбентов, выступающих в роли псевдоконденсаторов, приводящих к образованию плазмы.

В ходе сравнительных опытов по изучению влияния СВЧ- энергии и традиционного конвективного нагрева на крекинг гудрона было установлено, что при СВЧ- стимулировании динамика процесса нагрева образца протекает значительно интенсивнее и выделяется большее количество водорода.

При проведении серии последовательных опытов по переработке пека (нефтепродукты с $T_{\text{кип}} > 550 \text{ C}$) при воздействии электромагнитного поля была установлена возможность получения водородсодержащего газа и небольшого количества жидкой фракции углеводородов, при этом наблюдалось концентрирование металлов, содержащихся в исходном пеке, на УС. По окончании опытов концентрация металлов увеличивается на порядок по сравнению с начальным содержанием.

Было проведено исследование закономерностей превращения ряда индивидуальных углеводородов, представляющих собой различные классы соединений, на основе которого было показано, что для широкого ряда модельных соединений под воздействием СВЧ излучения действительно преобладает разрыв С-Н связи, по сравнению с традиционными конвективными методами деструкции, где преобладает крекинг С-С.

**Два способа построения разбиений Пуассона-Вороного:
тождественность в случае евклидовой метрики и различия в случае
неевклидовых метрик**

Коробов А.И.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

Случайные разбиения используются при моделировании различных процессов, протекающих по механизму образования, роста и столкновения зародышей. Простейший вариант разбиений Пуассона-Вороного в Евклидовой метрике является достаточно хорошо изученной моделью, которая служит основой построения более реалистичных моделей.

Разбиение Пуассона-Вороного можно построить двумя способами. Двумерный случай более нагляден, но сказанное справедливо для любого числа измерений. (1) Берем некоторое число случайных точек (центров) на плоскости; соседние центры соединяем прямыми; через середину каждой такой прямой проводим перпендикуляр; ограниченные перпендикулярами замкнутые области представляют собой геометрические места точек, каждая из которых ближе к «своему» центру действия, чем к любому другому. В совокупности они образуют разбиение Пуассона-Вороного. (2) Берем некоторое число случайных точек (центров) на плоскости; рассматриваем их как одновременно возникшие круговые зародыши, растущие с одинаковой линейной скоростью; в точке столкновения рост зародышей прекращается. По окончании роста каждый зародыш «занимает свою территорию». Совокупность «территорий» образует разбиение Пуассона-Вороного.

В случае Евклидовой метрики оба способа приводят к одному и тому же результату (поэтому на них редко акцентируют внимание при обсуждении классической модели). В ряде задач метрика разбиения может отличаться от Евклидовой. Например, если нужно включить в рассмотрение кристаллическую структуру подложки. В этом случае дискретные мозаики, построенные разными способами, отличаются геометрической структурой границ и, что намного важнее, масштабируемостью таких свойств, как распределение случайных областей по площади и кинетические кривые [1]. В случае мозаик, построенных по способу (2), масштабируемость сохраняется в гораздо большем диапазоне плотностей зародышей.

[1] A. Korobov, Phys. Rev. E 87, 014401 (2013).

Исследование возможности применения наночастиц органокремнезема для адресной доставки лекарственных препаратов

*Королев Д.В.^{1,2}, Постнов В.Н.^{1,3}, Наумьшева Е.Б.^{1,3}, Усков И.С.^{1,2},
Сонин Д.Л.^{1,2}, Григорова Ю.Н.^{1,2}, Галагудза М.М.^{1,2}*

¹ ФГБУ «ФЦСКЭ им. В.А. Алмазова», Санкт-Петербург

² СПбГМУ им. акад. И.П Павлова, Санкт-Петербург

³ СПбГУ, Санкт-Петербург

Ранее авторами были изучены физико-химические свойства наночастиц кремнезема диаметром 6-13 нм, а также предложен способ пассивной и активной адресной доставки лекарственных препаратов в поврежденный миокард на их основе [1, 2]. Однако неорганические кремнеземные наночастицы могут накапливаться в организме, а в некоторых случаях и вызывать негативные побочные эффекты [3]. Поэтому особый интерес

представляют органические кремнеземные материалы, которые должны обладать повышенной способностью к биодegradации.

Настоящая работа посвящена исследованию острой токсичности, биораспределения и биоэлиминации наночастиц органокремнезема с целью оценки возможности применения данного носителя для таргетной доставки лекарственных веществ.

Разработана методика синтеза наночастиц органокремнезема, в результате применения которой были синтезированы частицы, имеющие средний размер 3,8 нм. Внутривенное введение данных частиц не сопровождается значимыми изменениями параметров системной гемодинамики, что свидетельствует об отсутствии острой токсичности. Введенные в организм частицы подвергаются быстрой биоэлиминации (в течение 1 часа) путем прохождения через почечный фильтр. Для дальнейшей оценки применимости наночастиц органокремнезема в качестве платформы для направленной доставки препаратов требуется исследование наночастиц большего диаметра.

Литература:

1. Targeted drug delivery into reversibly injured myocardium with silica nanoparticles: surface functionalization, natural biodistribution, and acute toxicity / Galagudza M. M., Korolev D. V., Sonin D. L. et al.// International Journal of Nanomedicine, 2010. – N 5. – P. 231-237.

2. Passive targeting of ischemic-reperfused myocardium with adenosine-loaded silica nanoparticles/ Galagudza M. M., Korolev D. V., Sonin D. L. et al.// International Journal of Nanomedicine, 2012. – N 7. – P. 1671–1678.

3. In Vivo Toxicity of Intravenously Administered Silica and Silicon Nanoparticles/ S. Ivanov, D. Korolev, M. Galagudza et al.// Materials, 2012, 5.— P. 1873-1889.

Квантово-химический расчет теплоты адсорбции молекул водорода палладием

Королев В.Ю., Стеньгач А.В., Селезнев А.А.
РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров

На основе теории функционала плотности с использованием кода GAUSSIAN проведены расчёты характеристик взаимодействия молекул H₂ с палладием. Расчеты проводились с использованием гибридного потенциала B3LYP в базисах LANL2DZ и LANL2MB. Взаимодействие молекул H₂ с палладием изучалось на элементарном кластере, содержащем 14 атомов палладия (рис. 1).

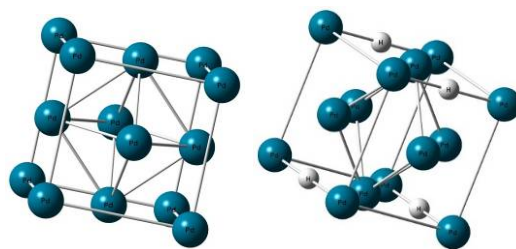


Рис.1. Кластер палладия и нестехиометрического гидрида палладия (PdH_x)

Результатами численного моделирования показано, что атомы водорода локализуются на центрах рёбер элементарной ячейки. Результаты расчетов сопоставляются с экспериментальными [1] (в двухфазной области) и расчетными значениями [2,3] теплоты адсорбции водорода. Установлено, что использование в расчетах базиса LANL2MB позволяет получить результаты, лучше согласующиеся с экспериментальными значениями теплоты адсорбции. Показано, что в области $\text{H/Pd} < 0,3$ теплота адсорбции практически постоянна и составляет 24-26 ккал/моль. В области $\text{H/Pd} > 0,3$ теплота адсорбции монотонно снижается с ростом атомного отношения H/Pd , достигая ~ 8 ккал/моль при $\text{H/Pd} = 0,85$.

1. H. Conrad, G. Ertl, E.E. Latta, Surf. Sci. 41 (1974) 435–446.
2. D. Tománek, Z. Sun, S.G. Louie, Phys. Rev. B 43 (6) (1991) 4699–4713.
3. W. Dong, V. Ledentu, Ph. Sautet, A. Eichler, J. Hafner, Surf. Sci. 411. (1998) 123–136.

Квантово-химический расчет взаимодействия молекул CO с поверхностью нестехиометрического гидрида палладия

Королев В.Ю., Стеньгач А.В., Селезнев А.А.
РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров

Известно, что молекулы CO способны блокировать центры адсорбции водорода на поверхности палладия [1,2]. В настоящей работе на основе квантово-химических расчетов рассмотрено взаимодействие молекул CO с нестехиометрическим гидридом палладия. Расчеты проведены с использованием кода GAUSSIAN методом теории функционала плотности с использованием гибридного потенциала B3LYP в базисе LANL2DZ.

В результате проведенных расчетов показано, что на поверхности Pd (200) молекулы CO формируют двухслойное покрытие (рис. 1).

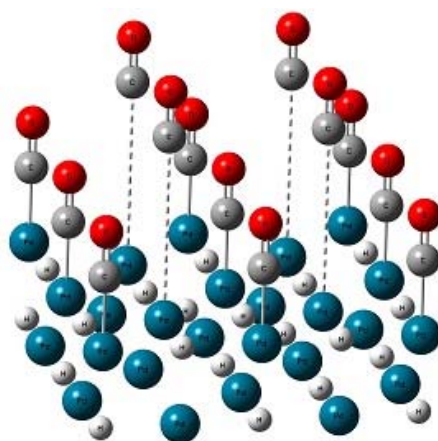


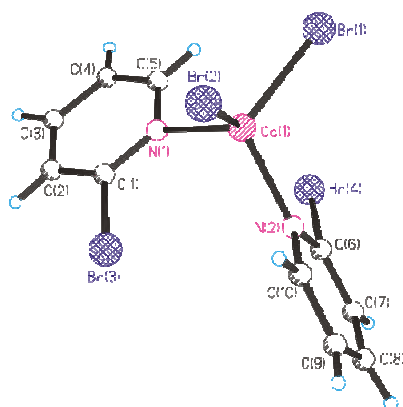
Рис. 1. Схема адсорбции молекул CO на гидриде палладия

Определены позиции заселения молекулами соответствующих слоев. Рассчитаны зависимости потенциальной энергии для каждого из слоев от их расстояния до поверхностных атомов палладия. Энергия адсорбции молекулы CO при формировании первого слоя составила 0,95 эВ, а второго слоя $\approx 0,1$ эВ. Проведено исследование влияния заселенности каждого из слоев на потенциальные зависимости. Показано, что адсорбированные молекулы из второго слоя могут переходить в первый слой. Величина потенциального барьера этого перехода составляет 0,5 эВ. При этом энергия связи ближайших молекул из первого слоя уменьшается до 0,6 эВ. Результаты расчётов подтвердили возможность ингибирования молекулами CO абсорбции водорода на нестехиометрическом гидриде палладия.

1. A. Eichler and J. Hafner, Phys. Rev. B 57 (1998) 10110.
2. H. S. Kato, H. Okuyama, J. Yoshinubo, and M. Kawai, Surf. Sci. 513 (2002) 239.

Внутренняя магнитная анизотропия в бромсодержащих комплексах Co(II).

Корчагин Д.В., Юрьева Е.А., Шилов Г.В., Алдошин С.М.
ИПХФ РАН, Черноголовка



Создание мономолекулярных магнитов (SMM) является одной из весьма интересных и практически важных тем в области магнетизма на протяжении последних двух десятков лет [1]. Долгое время все исследователи стремились увеличивать величину барьера реориентации спина ($U_{\text{eff}} = |D|S^2$) за счет роста только спина молекулы. Как оказалось, такой подход малоэффективен, поскольку второй

«неучтенный» параметр – параметр D , характеризующий внутреннюю магнитную анизотропию, как стало известно недавно [2] обратно пропорционален S^2 , что приводит к нечувствительности величины U_{eff} с увеличением спина.

Альтернативный подход заключается в создании комплексов малой ядерности, но с большой по абсолютной величине внутренней магнитной анизотропией (D). В работах [3] авторы предлагают получать моноядерные комплексы с необычной координацией, такой как тригонально-пирамидальная или даже линейная с КЧ 2, обладающие свойствами SMM. К сожалению, серьезным недостатком этих комплексов является их нестабильность, что осложняет не только их практическое использование в будущем, но и исследование их свойств. В настоящей работе рассмотрен другой вариант увеличения внутренней магнитной анизотропии, заключающийся во введении тяжелых атомов (с большим порядковым номером) в состав магнитной молекулы, известный на примере двухатомных триплетных молекул и органических высокоспиновых систем [4]. Такой подход позволяет получать более стабильные комплексы переходных металлов, которые по данным СКВИД-магнетометрии имеют достаточно высокие величины параметра магнитной анизотропии D ($\geq 10 \text{ см}^{-1}$). Выполнены *ab initio* расчеты параметра D , которые показывают хорошее совпадение с экспериментом, что открывает дополнительные возможности для дизайна SMM с улучшенными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых МК-6803.2012.3

[1] *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, 2006; [2](a) *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 6568; (б) *Faraday Discuss.*, 2011, 148, 229; [3](a) *JACS*, 2010, 132, 18115; (б) *Chem. Sci.*, 2013, 4, 125; [4] *J. Chem. Phys.*, 137, 064308 (2012).

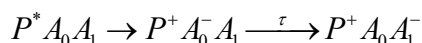
Первичные процессы фоторазделения зарядов в ФС1 мутантных штаммов *Synechocystis sp* PCC 6803

Айбушев А.В., Шелаев И.В., Гостев Ф.Е., Костров А.Н., Мамедов М.Д., Семенов А.Ю., Надточенко В.А.

ИХФ РАН, Москва

Исследование принципа работы фотосинтетических систем (ФС) представляет актуальную проблему в связи с возможностью использования в самых различных разработках: преобразовании солнечной энергии в электрическую энергию, производстве топлива, такого как водород, в производстве биологически активных соединений, таких как НАДФН,

НАДН. В данной работе изучаются первичные процессы фоторазделения зарядов в ФС1 мутантных штаммов MenB *Synechocystis* sp PCC 6803 в рамках следующей кинетической схемы передачи электрона:



где A_0 и A_1 - первичный и вторичный акцептор электрона, соответственно. В мутанте MenB акцептором A_1 являются пластохиноны (PQ), менее прочно связанные с активным сайтом (по сравнению с природными ФС). Это допускает замещение PQ на хиноны, существенно изменяющие ΔG реакции $P^+ A_0^- A_1 \xrightarrow{\tau} P^+ A_0 A_1^-$ (1). Замещение было полным ($\alpha = 1, \beta = 0$) в случае замены на 2,3 дихлоронафтохинон (2Cl-NQ) и около 50% в системах с антрохинонами (AQ).

Образец	α	β	τ_1 , пс	τ_2 , пс	ΔG , мВ
ФС1 природный тип	1	0	25	0	-500
menB	1	0	24	0	-600
menB 2,3 дихлоронафтохинон	1	0	24	0	-850
menB AQ1.2	0.5	0.5	24	50	-350

Найденные времена реакций позволяют сделать следующие выводы: а) в случае 2Cl-NQ система находится на плато маркусовской зависимости и не видно дальнейшего ускорения реакции (1) при уменьшении ΔG ; б) Для систем с AQ наблюдается замедление (τ_2) реакции (1)

Исследование взаимодействия углеродных нанотрубок и наиболее часто используемых полимеров

Крутойаров А.А., Запороцкова И.В.
ВолГУ, Волгоград

Постоянно движущийся вперед прогресс заставляет разрабатывать все новые и новые виды различных материалов. Благодаря своим уникальным свойствам, углеродные нанотрубки считаются идеальным армирующим материалом, в том числе, и для полимерных материалов. Углеродные нанотрубки в полимерных матрицах оказывают большое влияние на электропроводность, вязкость при сдвиге и другие транспортные свойства, являясь гибридами наполнителей и добавок наноразмеров [1].

Нами были рассмотрены одни из самых популярных и наиболее часто встречающихся в быту материалы – полиэтилен, полипропилен и поливинилхлорид. Не смотря на свою прочность и износостойкость данные материалы отвечают далеко не всем требованиям и желанием производства. Для улучшения физических и химических свойств

материалов нами были выбраны популярные и весьма перспективные в применении – нанотрубки.

Исследована и доказана возможность адсорбции мономерных звеньев полиэтилена и полипропилена на внешней поверхности однослойных углеродных нанотрубок малого диаметра. Определены основные энергетические характеристики процессов и особенности геометрической структуры образуемых адсорбционных комплексов.

Установлено, что полученные гибридные полимерные наноструктуры стабильны и значения энергии межмолекулярного взаимодействия довольно велики.

Выполненные теоретические исследования позволяют утверждать, что армирование полимерных матриц полиэтилена и полипропилена углеродными нанотрубками возможно и эффективно, что может обеспечить создание новых полимерных нанокомпозитных материалов с новыми физико–химическими свойствами.

Литература

[1] Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства [Текст] : [монография] / И.В. Запороцкова ; Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования «Волгогр. гос. ун-т». – Волгоград : - Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с.

[2] Литинский А.О., Лебедев Н.Г., Запороцкова И.В. Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера в MNDO-расчетах межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных системах // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 69. № 1. – С. 189.

К поиску эффектов нарушения пространственной четности в молекуле RaF.

Кудашов А.Д.^{1,2}, Скрипников Л.В.^{1,2}, Петров А.Н.^{1,2}

1. ПИЯФ, Гатчина
2. СПбГУ, Санкт-Петербург

Уже много лет ведется поиск взаимодействий, нарушающих пространственную четность (P-четность). В атомном ядре с ненулевым спином такие взаимодействия могут привести к появлению так называемого анапольного момента. До настоящего момента данную величину удалось получить лишь в эксперименте с изотопом ¹³³Cs [1], однако полученный результат оказался противоречащим ограничению, установленному ранее в эксперименте с изотопом ²⁰⁵Tl [2].

Поиск систем-кандидатов на поиск P-нечетных эффектов продолжается по сей день, и недавно в качестве такой системы было предложено использовать молекулу RaF [3]. Привлекательность этой

системы обусловлена, во-первых, высоким значением W_a – параметра, зависящего от электронной структуры молекулы, во-вторых, большим Шиффовским моментом ядра Ra [4] и, в-третьих, относительной доступностью и достаточным временем жизни изотопов Ra со спином ядра $I=1/2$.

Особенности предложенного в [3] эксперимента диктуют необходимость в прецизионных расчетах электронной структуры молекулы RaF. С применением методов, позволяющих максимально точно учесть релятивистские эффекты, а также эффекты электронной корреляции, нами был получен параметр W_a , входящий в эффективный гамильтониан взаимодействия электронной структуры RaF со спином ядра Ra и определяющий чувствительность системы к эксперименту.

Работа поддержана грантом СПбГУ 0.38.652.2013 и грантом РФФИ 13-02-01406.

Литература

[1] C. S. Wood, S. C. Bennett, D. Cho, B. P. Masterson, J. L. Roberts, C. E. Tanner, C. E. Wieman, Science 275 (1997) 1759

[2] P. A. Vetter, D. M. Meekhof, P. K. Majumder, S. K. Lamoreaux, and E. N. Fortson, Phys. Rev. Lett. 74, 2658 (1995)

[3] T. A. Isaev, S. Hoekstra, and R. Berger, Phys. Rev. A, 82, 052521 (2010)

[4] V. Spevak, N. Auerbach, and V. Flambaum, Phys. Rev. C 56, 1357 (1997)

Прыжковая проводимость в тонких пленках на основе нанокompозита металл - полимер

Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А.

ФГУП НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

Тонкие пленки на основе нанокompозитов металл – полимер являются новыми перспективными объектами для разработки новых типов химических сенсоров, катализаторов, высокоемких электродов для зарядозапасающих устройств. В настоящее время считается признанным, что в нанодисперсных системах могут реализовываться различные типы проводимости, - термо- и авто- электронная эмиссия, прямое туннелирование между отдельными частицами ансамбля, прыжковая проводимость через поверхностные состояния подложки и др. Вопрос, какой из механизмов проводимости имеет место в каждом конкретном случае, требует для своего разрешения самостоятельных исследований. В данной работе поставлена задача исследовать токоперенос в наноструктурированных композитных пленках. Синтезированы тонкие пленки на основе наночастиц титана, стабилизированные в полимерных

матрицах на основе полипаракиселена. Получены частотные характеристики реальной и мнимой составляющих проводимости пленок в зависимости от концентрации металла. Показано, что для образцов, находящихся выше порога перколяции мнимая составляющая проводимости пренебрежимо мала, что соответствует металлическому типу проводимости. Для образцов, находящихся ниже порога перколяции, мнимая и реальная составляющие проводимости сравнимы по порядку величины, что указывает на важную роль реактивных механизмов проводимости. В области низких частот образцы ведут себя как квазилинейная RC-цепь, причем и активная, и реактивная составляющие импеданса линейно растут с частотой. В области высоких частот наблюдается дисперсия реактивной составляющей, она начинает уменьшаться обратно пропорционально частоте. На основе анализа полученных данных сделан вывод, в пленках, содержащих малое количество металла, имеет место прыжковый механизм проводимости через поверхностные состояния полимерной матрицы. В области высоких частот, когда период приложенного напряжения становится меньше характерного времени перезарядки поверхностных состояний, они начинают выбывать из процесса переноса заряда. Таким образом, реактивная составляющая импеданса уменьшается с ростом частоты, что может быть причиной наблюдаемой в эксперименте дисперсии. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, 12-03-00286.

Влияние бисульфата калия на структурно-механические превращения поливинилспиртового волокна в процессе термообработки

*Петкиева Д.В.¹, Куркин Т.С.², Голубев Е.К.², Перов Н.С.², Рудакова Т.А.²,
Озерин А.Н.²*

¹МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

²ИСПМ РАН

Поливиниловый спирт (ПВС) является одним из перспективных прекурсоров для получения углеродного волокна. В настоящей работе в качестве прекурсора была выбрана полифиламентная нить Kuralon (Kuraray Co., Ltd). В качестве модификатора использовался бисульфат калия (KHSO₄), обеспечивающий интенсивное протекание процессов дегидратации на ранних стадиях пиролиза волокна. Модификацию ПВС-волокна проводили в термостатированной при 40°C ванне, содержащей водный раствор бисульфата калия (БСК), в течение заданного времени (16 ч). После обработки в ванне импрегнированные ПВС-волокна отмывали от избытка соли и высушивали. Весовое содержание БСК в модифицированном ПВС-волокне составляло 3.7 %.

При исследовании теплофизических характеристик ПВС-волокна, модифицированного БСК, было продемонстрировано

термостабилизирующее действие соли. С введением соли БСК в ПВХ-волокно уменьшается площадь эндотермического пика на 230°C, соответствующего плавлению ПВХ (по сравнению с исходным ПВХ волокном), а после термостабилизации модифицированного волокна этот пик полностью исчезает. По данным ТГА-анализа, при пиролизе модифицированного ПВХ-волокна до 600°C можно добиться увеличения коксового остатка до 45% (для немодифицированного ПВХ-волокна коксовый остаток составляет всего несколько процентов).

Результаты термомеханического анализа свидетельствовали о потере термопластичности волокна при температурах около 300°C, что может быть связано с внутримолекулярной дегидратацией и образованием сшитой структуры с частичной деструкцией полимерной цепочки. Это подтверждается данными термо-масс-спектрометрии, которые указывают на наличие следующих продуктов термохимических превращений импрегнированного ПВХ волокна при его термообработке (нагрев до 215С (1 ч), изотермическая выдержка при 215С (10 минут), разогрев до 350 (20 минут), затем охлаждение до комнатной температуры): ацетальдегида, этилметилкетона, уксусной кислоты, CO₂, SO₂. Соль БСК является модификатором для ПВХ-волокна, так как процесс дегидратации проходит глубже, чем в исходном ПВХ волокне. Этот вывод позволяют сделать данные ИК-Фурье спектроскопии диффузного рассеяния, полученные при термообработке ПВХ-волокон в измерительной кювете спектрометра.

Три метода определения константы передачи цепи при радикальной ОПЦ-полимеризации стирола

*Куручкин С.А., Бакова Г.М., Черняк А.В., Перепелицина Е.О., Грачев В.П.
ИПХФ РАН, Черноголовка*

В последние годы достигнуты значительные успехи в области контролируемой радикальной полимеризации, протекающей по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ): предложено множество ОПЦ-агентов, использование которых позволяет получать узкодисперсные полимеры практически из любого мономера винилового ряда (стирол, (мет)акрилаты, N-винилпирролидон, акрилонитрил и др.). Однако изучению ключевой реакции полимерного радикала с ОПЦ-агентом и определению константы передачи цепи посвящено мало работ [1, 2].

Нами была изучена радикальная полимеризация стирола в массе, инициированная 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (0.01 моль/л), в присутствии дибензилтретиокарбоната (0.2 моль/л) при 60°C. Показано, что константа передачи цепи C_{tr} на ОПЦ-агент, определяемая методом, предлагаемым в указанных выше работах, составляет $C_{tr} = 9 \pm 1$. При этом среднечисленная молекулярная масса продукта при конверсиях мономера 0.5 – 4.5% практически не изменяется с конверсией и составляет 530 ± 20 ,

откуда, пользуясь уравнением для среднечисленной степени полимеризации в присутствии передатчика цепи $P_n = [M]_0 / (C_{tr}[OПЦ]_0)$, получили близкое значение $C_{tr} = 8.5$.

Методом 1H ЯМР была определена зависимость степени превращения ОПЦ-агента (по изменению площади пика метиленовой группы бензильного заместителя дибензилтретиокарбоната при химсдвиге 4.96 ± 0.04 м.д.) от конверсии мономера, и прямым методом вычислена константа передачи цепи, величина которой составила $C_{tr} = 23.5 \pm 1.5$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (договор № 16.120.11.2626-МК).

1. Chong Y.K., Krstina J., Le T.P.T., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 7. P. 2256.
2. Черникова Е.В., Терпугова П.С., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. А*. 2007. Т. 49. № 2. С. 208]

Механизм реакции диоксигенации NO металлопорфириновыми комплексами, моделирующими активный центр окси-глобинов

Куртикян Т.С.

ЦИСМ НТЦ ОФХ НАН РА, Ереван, Армения

Основным путем нейтрализации избыточного монооксида азота (NO) в живых организмах принято считать его реакцию с окси-гемопротейнами, в результате которой он переводится в относительно безвредный нитрат. Предполагается, что на начальной стадии этой биологически важной реакции образуется координированный с железом пероксинитрит, однако, однозначные доказательства реализации такой структуры к настоящему времени отсутствуют.

В докладе будет проведен обзор литературы по этой проблеме и приведены результаты наших исследований по ее решению. Будет показано, что с помощью низкотемпературного спектрального мониторинга реакции монооксида азота с кислородными комплексами металлопорфиринов (L)M(Пор)(O₂), (M = Fe, Co; L = NH₃, Py; Пор – мезо-тетрафенил- и мезо-тетра-р-толил-порфирилато дианионы), моделирующих активный центр окси-глобинов, в случае M = Co(II) удастся зафиксировать и спектрально охарактеризовать интермедиаты, проливающие свет на механизм реакции. На основании ИК-спектральных измерений с применением изотопных ^{15}NO , $^{18}O_2$, $N^{18}O$, $^{15}N^{18}O$ и теоретических расчетов колебательных частот будет, в частности, показано образование на начальной стадии реакции пероксинитритных комплексов общей формулы (L)Co(Пор)(OONO), стабильных в температурном интервале 80 - 140 К [1]. Повышение температуры приводит к

гомолитическому разрыву О-О связи с образованием радикальной пары в клетке, о чем свидетельствуют эксперименты с использованием различных изотопов NO на различных стадиях реакции.

В отличие от кобальта, кислородные комплексы железопорфиринов независимо от природы 6-го лиганда (исследованы N-, S- и O - донорные лиганды) промотируют реакцию диоксигенации монооксида азота уже при 80 - 100 К без накопления спектрально-регистрируемых количеств интермедиатов [2].

Литература.

- [1] Kurtikyan T.S., Eksuzyan Sh.R., Hayrapetyan V.A., Martirosyan G.G., Novhannisyan G.S., Goodwin J.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 13861-13870 (2012).
- [2] Kurtikyan T.S., Ford P.C. *Chem. Comm.* **46**, 8570-8572 (2010).

Тепловые эффекты при бинарной конденсации паров в закритическую каплю.

Лезова А.А., Щекин А.К., Кучма А.Е., Мартюкова Д.С.
СПбГУ, Санкт-Петербург

Закономерности конденсации и испарения капель играют важную роль в динамике фазовых переходов и релаксационных процессов в различных коллоидных системах. Было установлено [1,2], что при стационарном свободномолекулярном и диффузионном режиме роста существенно закритических капель, происходит постепенный выход на стационарные значения концентрации и температуры раствора в каплях. Эти значения не зависят от размера капель, но определяются коэффициентами массо- и тепло- переноса паров в преобладающем газе-носителе, давлениями насыщенных паров и объёмными пересыщениями паров на удалении от капель. Аналитическая теория для стадии бинарной конденсации капли, на которой температура и состав капли меняются одновременно и могут влиять друг на друга, до сих пор не была построена.

В настоящей работе рассмотрена эволюция размера, температуры и состава капли, которая неизотермически конденсируется или испаряется в диффузионном или свободномолекулярном режиме в атмосфере двух конденсирующихся паров и неконденсирующегося газа-носителя. При этом концентрация раствора в капле, и температура капли достигают своих стационарных значений, и устанавливается стационарная скорость роста или испарения капли. Тот факт, что температура капли быстро подстраивается под текущее значение концентрации раствора в капле, позволяет выразить текущую концентрацию раствора в виде аналитической функции температуры и найти общие интегральные соотношения, выражающие радиус капли и время как нелинейные функции текущей температуры капли. Выполнены численные расчеты для

случая, когда капля растет в диффузионном режиме, а раствор внутри капли может считаться идеальным. Рассмотрены две противоположные начальные концентрации раствора, относящиеся к чистому первому и чистому второму компонентам в капле. Проанализировано появление немонотонного изменения радиуса капли.

[1] T. Vesala, M. Kulmala, R. Rudolf, A. Vrtala, P.E. Wagner. Models for condensational growth and evaporation of binary aerosol particles. *Journal of Aerosol Science* **28** (1997) 565-598.

[2] F.M. Kuni, A.A. Lezova, A.K. Shchekin, The laws of establishing stationary composition in a droplet condensing in a binary vapor–gas environment, *Physica A* **388** (2009) 3728–3736.

Формирование пористого кремния с различным размером пор и его оптические характеристики

*Леньшин А.С., Середин П.В., Минаков Д.А., Ципенюк В.Н., Аганов Б.Л.,
Кашикаров В.М., Домашевская Э.П.*
ВГУ, Россия

Пористый кремний (por-Si) перспективен для создания оптических волноводов и лавинных светодиодов, может использоваться для создания микроактюаторов, самоуничтожающихся кремниевых чипов, различных кремниевых мембран, микрореакторов, микрорезонаторов, фотонных кристаллов чувствительных элементов в различных датчиках. Варьирование параметрами электрохимического травления, составом раствора травления, последующими обработками органическими и неорганическими соединениями, внедрение металлов и нанесение маскирующих слоев позволяют управлять функциональными характеристиками пористого слоя в целях оптимизации его практического применения в той или иной области.

В данной работе было дано сравнение и установлены взаимосвязи между оптическими характеристиками в различных структурах нано, мезо и макропористого кремния. Пористый кремний получен электрохимическим травлением монокристаллических пластин кремния разной кристаллографической ориентации и сопротивления, а также кремниевых p-n переходов в растворах плавиковой кислоты в одном случае с использованием диметилформамида.

Положение пика фотолюминесценции для всех образцов находится в области 1,7-2,0 эВ и при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм смещается на 0,5-0,15 эВ в сторону меньших энергий по сравнению с аналогичными спектрами, полученными при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм.

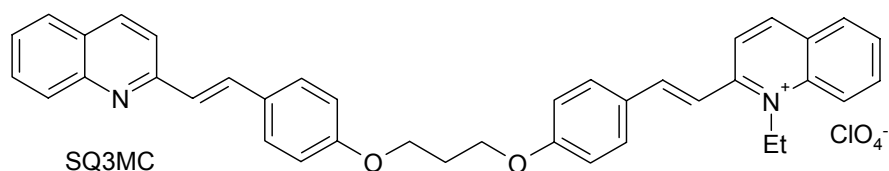
На основе сравнения данных, полученных методом ИК-спектроскопии с фотолюминесцентными характеристиками образцов отметить следующие

закономерности: на ИК-спектрах всех образцов, имеющих наиболее яркую фотолюминесценцию в оптическом диапазоне в значительной степени выражена полоса, характерная для связи Si-Si (616 см^{-1}), при этом для образцов с меньшей ФЛ эта полоса проявляется слабее и исчезает для образцов не обладающих ФЛ свойствами. Данную закономерность можно объяснить присутствием в образцах с яркой люминесценцией значительного количества нанокристаллов/ кластеров неокисленного кремния.

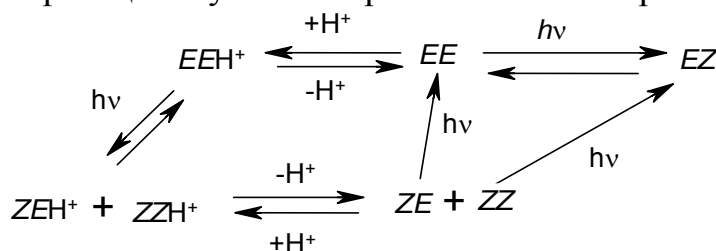
Протон-управляемый перенос энергии в стирилхиолин-мероцианиновой диаде SQ3MC

Ли В.М., Будыка М.Ф.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Ранее нами было показано, что объединение фрагментов 2-стирилхиолина (SQ) и мероцианина (MC) – катиона стирилхиолиния в ковалентно-связанную диаду SQ3MC посредством окситриметиленового “мостика” приводит к сильному тушению *E-Z* фотоизомеризации и люминесценции SQ-фрагмента в *EE* изомере диады за счет переноса энергии с SQ- на MC-фрагмент, в связи с чем изомеры диады, содержащие SQ-фрагмент в *Z*-конфигурации (*ZE* и *ZZ*-изомеры), являются фотохимически почти недоступными.



Преодолеть это ограничение позволяет протонирование SQ-фрагмента. При этом образуется дикатионная диада, в которой, вследствие изоэнергетичности термов возбужденных состояний двух катионных фрагментов, возможный прямой и обратный перенос энергии не приводит к тушению фотохимической активности. В дикатионной диаде эффективно происходит фотоизомеризация обоих фрагментов с образованием *ZE* и *ZZ*-изомеров диады. Ниже приведена упрощенная схема фотохимических и протолитических реакций с участием различных изомеров SQ3MC.



Нами показано, что *ZE* и *ZZ*-изомеры диады SQ3MC обладают высокой фотохимической активностью, о чем свидетельствуют значительные спектральные изменения при фотолизе нейтральной

реакционной смеси, полученной после фотоизомеризации дикатионной формы диады.

Таким образом, протонирование SQ-фрагмента диады SQ3MC с последующей нейтрализацией позволяет получить *EZ* и *ZZ*-изомеры диады, образование которых при прямом фотолизе *EE*-изомера диады крайне затруднено из-за конкурентного процесса переноса энергии с SQ- на MC-фрагмент диады.

Динамика внутрикластерных процессов, индуцированных в молекулярных кластерах резонансным УФ и ИК фемтосекундным лазерным излучением

*Компанец В.О., Лохман В.Н., Пойдашев Д.Г. *, Рябов Е.А., Чекалин С.В.*

ИСАН, г.Троицк

*МФТИ, г. Долгопрудный

Представлены результаты исследования внутрикластерных процессов, индуцированных в кластерах $(CF_3I)_n$, $(ICF_2COF)_n$ и $(Fe(CO)_5)_n$ УФ и ИК лазерным излучением фемтосекундной длительности. Молекулярные кластеры генерировались при сверхзвуковом истечении газа через импульсное сопло. На основе УФ фотоионизационной времяпролетной масс-спектрометрии получены данные о составе ионных продуктов и их характеристиках в зависимости от параметров лазерного излучения (длины волны, интенсивности, поляризации, длительности) и условий генерации кластеров. Данные о динамике внутрикластерных процессов получались из анализа поведения ионных продуктов в ходе "pump-probe" экспериментов (возбуждения – зондирования).

В результате "pump-probe" экспериментов с $(CF_3I)_n$ измерена кинетика образования ионов I_2^+ и I^+ , которая указывает на существование по крайней мере двух каналов их образования при внутрикластерных реакциях с характерными временами процессов около 1 пс и 7 пс.

Осуществлены "pump-probe" эксперименты при возбуждении кластеров $(CF_3I)_n$ и $(ICF_2COF)_n$ импульсом накачки ($\lambda = 266$ нм) относительно низкой интенсивности (ниже порога ионизации). При возбуждении электронных состояний кластеризованных молекул по кинетике появления молекулярных ионов было определено характерное время образования свободных молекул. Для молекул CF_3I это ~40 пс, а для ICF_2COF ~15 пс. Это время отражает всю совокупность процессов, включая релаксацию энергии из электронно-возбужденного состояния и последующий распад кластеров с формированием свободных молекул.

Выполнены эксперименты по диссоциации кластеров $(Fe(CO)_5)_n$ при ИК резонансном возбуждении $C\equiv O$ колебания, (pump, 4950 nm) с последующим УФ зондированием (probe, 266 nm). Наблюдаемая кинетика суммарного ионного сигнала кластерной составляющей указывает на

наличие двух характерных времен исследуемого процесса: быстрого ~2 пс и медленного ~ 1.5 нс.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 13-02-00260.

Особенности агрегационного поведения катионного поверхностно-активного вещества в биологических средах

*Лукашенко С.С., Паширова Т.Н., Жильцова Е.П., Захарова Л.Я.,
Коновалов А.И.*

ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

Исследование агрегационных свойств катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) в растворах биологических сред является принципиально важным при изучении механизма протекания процессов как медицинской, так и биологической направленности, реализуемых с их участием.

В данной работе на примере 4-аза-1-гексадецил-1-азониабцикло[2.2.2]октан бромида (DABCO-16), характеризующегося высокой антимикробной активностью, изучены агрегационные свойства данного амфифила в воде и средах, применяемых при биологических исследованиях: бульоне (килечный гидролизат; pH=7.1) и среде Сабуро (pH=5.5). Дана оценка влияния добавок N-метил-D-глюкамина (МГ) как компонента, часто используемого в лекарственных композициях, на агрегационное поведение DABCO-16. Комплексом методов (тензиометрия, кондуктометрия, динамическое рассеяние света, спектрофотометрия, флуориметрия) были найдены значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), определены размеры агрегатов, исследованы анизотропия флуоресценции и солюбилизация не растворимого в воде зонда-красителя Sudan в растворах DABCO-16. Установлено, что процесс мицеллообразования DABCO-16 в биологических средах происходит при концентрациях на порядок ниже, чем в воде, а образующиеся агрегаты отличаются большим размером и не обладают солюбилизующей способностью. В присутствии МГ наблюдается дальнейший существенный рост размеров агрегатов. Показано, что максимальное антимикробное действие DABCO-16 проявляется в области концентраций значительно ниже, чем его ККМ. Использование данного КПАВ совместно с биологически безопасным МГ позволяет достичь уровня максимальной антимикробной активности достаточно токсичного КПАВ при вдвое меньшей концентрации последнего. Полученные результаты могут свидетельствовать в пользу того, что при низких концентрациях КПАВ в исследуемых растворах реализуется, прежде всего, фактор электростатического взаимодействия КПАВ с отрицательно заряженной поверхностью бактериальной клетки. Вокруг таких «адсорбированных центров», вероятно, может происходить формирование упорядоченного

слоя компонентов раствора соизмеримого с размерами самой клетки, что негативно сказывается на ее стабильности, приводя в конечном итоге к гибели микроорганизма.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-03-97066.

Агрегационные свойства водных растворов каликс[4]резорцинов, содержащих N-метил-D-глюкаминовые фрагменты

*Кашанов Р.Р., Паширова Т.Н., Мухитова Р.К., Зиганшина А.Ю.,
Лукашенко С.С., Захарова Л.Я., Коновалов А.И.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань*

Особый интерес к химии каликсаренов в большой степени обусловлен возможностью их использования в качестве строительных блоков для конструирования супрамолекулярных систем. Супрамолекулярные системы имеют широкие перспективы для доставки лекарственных средств: они чувствительны к внешним импульсам, имеют размеры в нанодиапазоне, позволяют контролировать связывание/высвобождение, растворимость и биосовместимость субстратов. Важным фактором в создании таких систем является процесс распознавания субстрата рецептором, в роли которого могут выступать каликс[4]арены, в частности каликс[4]резорцины. Модификация каликс[4]резорцинов различными функциональными группами позволяет широко варьировать размер и форму молекулярной полости с получением соединений, отличающихся рецепторной и комплексообразующей способностью.

Особый интерес для функционализации данных макроциклов представляют органические производные азота, способные проявлять фармакофорные свойства. Выбор N-метил-D-глюкаминового фрагмента в качестве функциональной группы на верхнем ободе обусловлен не только его более высокой химической устойчивостью и стабильностью по сравнению с другими первичными и вторичными аминами, но также и немаловажным обстоятельством применения его в фармакопее для приготовления ряда лекарственных препаратов. В нашей работе комплексом физико-химических методов (тензиометрия, кондуктометрия, спектрофотометрия) были изучены агрегационные свойства в водных растворах синтезированных производных каликс[4]резорцинов, содержащих N-метил-D-глюкаминовые группы на верхнем ободе. Химическая природа группы нижнего обода обуславливает различную растворимость данных макроциклов. Если каликс[4]резорцин, содержащий сульфатную группу на нижнем ободе, растворяется в воде, то макроцикл с метильной группой на нижнем ободе плохо растворим в водной среде. Его растворению способствует присутствие дополнительного количества N-метил-D-глюкамина, взятого в двухкратном избытке по отношению к каликсарену.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы №9 ОХНМ РАН «Медицинская химия».

Исследование влияния полифосфатного пластификатора на каталитические и реологические свойства

Крейкер А.А.^{1,2}, Магаев О.В.¹, Салаев М.А.^{1,2}, Бугрова Т.А.¹, Мамонтов Г.В.¹

¹ТГУ, г. Томск

²ООО «Глиоксаль-Т», г. Томск

Развитие химической и нефтехимической промышленности во многом определяется созданием новых эффективных каталитических систем и разработкой прогрессивной технологии их изготовления. Высокие температуры, давление, радиальное перемешивание реакционной среды, суммарная скорость процесса катализа, предъявляют к гетерогенным катализаторам довольно жёсткие требования, а именно к форме, размерам и вариантами распределения гранул катализатора в реакторе.

В настоящей работе рассмотрен процесс формования каталитического материала применяемого для парциального окисления диолов (1,2-этандиол и 1,2-пропандиол) до глиоксалья и метилглиоксалья соответственно, методом экструзии. По результатам ранее проведенных исследований было установлено, что химический состав разработанного катализатора и его морфологические особенности значительно определяют исходную активность катализатора и чистоту конечного продукта.

Основная решаемая задача в настоящей работе, заключалась в подборе необходимого пластификатора, без изменения исходного химического состава катализатора и количественного содержания компонентов, а так же подборе оптимальных условий отверждения экструдата после выхода из фильеры. Рассмотрены реологические характеристики формовочной смеси и их влияние на конечную структуру катализатора. Проведенное сравнение каталитической активности исходного «кусового» катализатора и сформованных гранул в процессе парциального окисления диолов показало, что селективность по глиоксалью и метилглиоксалью, составляет 80 % и 70 % соответственно. Конверсия гликолей в обоих случаях лежит в пределах 92-95 %, что сравнимо с показателями селективности и конверсией на исходном катализаторе при этом прочность полученных гранул и срок службы катализатора увеличен в 4-е раза. Отмечено, что стабильная работа катализатора не сопровождается значительным снижением основных показателей по конверсии и селективности. При этом выход продуктов глубокого окисления (CO₂, CO) снижен до 6 и 3 об. % соответственно.

Способ приготовления формованного катализатора состояла из

двух этапов, один из которых выполнен по ранее разработанной и запатентованной авторами методике [1]. Вторым этапом заключался в специальной обработке кускового катализатора: измельчение в барабанной мельнице, смешение порошка с пластификаторами полифосфатной природы, формование и стадийная термическая обработка до 400 °С в азотно-водородной атмосфере..

Работа выполнена с привлечением оборудования ЦКП СКИ ТГУ.

Изучение комплексообразования в системе рифабутин – гидроксипропил-бета-циклодекстрин.

*Максименко О.О.¹, Аншакова А.В.¹, Ермоленко Ю.В.¹, Куртиян Т.С.²,
Польшаков В.И.³, Виноградов Е.В.⁴, Гельперина С.Э.¹*

¹ ООО «НПК «Наносистема», Москва

² Центр исследования строения молекул НАН, РА

³ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

⁴ NRC, Ottawa, Kanada

Ранее нами было показано, что использование гидроксипропил-бета-циклодекстрина (ЦД) позволяет не только повысить концентрацию рифабутина (РБ) в водных растворах, но и получить достаточно стабильную суспензию с содержанием РБ около 5 мг/мл. Это открывает перспективы создания новых форм РБ, поскольку из-за невысокой растворимости РБ (0,2 мг/мл) его в/в формы до сих пор не существует, а биодоступность п/о формы невелика (20-40%).

A priori предполагалось, что РБ образует комплекс включения с ЦД, благодаря чему повышается концентрация РБ в растворах, содержащих ЦД, однако процесс комплексообразования в системе РБ-ЦД до настоящего времени исследован не был. Цель данной работы - изучение этого процесса методами спектрофотометрии, ИК, КР - и ЯМР спектроскопии, а также компьютерного моделирования.

Для получения комплекса РБ-ЦД использовали методы сухого и влажного перетира, а также инкубации РБ в растворах ЦД. Кажущуюся константу комплексообразования определяли, исходя из равновесных концентраций РБ в растворах с увеличивающейся концентрацией ЦД (метод Хигуши-Коннора). Концентрации РБ определяли спектрофотометрически (Helios Zeta, Thermo Scientific, UK), размеры частиц в готовых суспензиях – методом ФКС (Zetasizer NanoZS (Malvern Instruments Ltd, UK). Готовые смеси (комплексы) РБ с ЦД исследовали методом ЯМР, ИК (" Nicolet Nexus", Thermo Electron Corp., приставка нарушенного полного внутреннего отражения (ATR) и КР ("Nexus 5700, NXR FT-Raman Module" с возбуждением линией лазера с длиной волны $\lambda=976$ nm, все USA) спектроскопии. Структуру комплекса моделировали с использованием программы Discover (Accelrys, CVFF force field, 2000

циклов минимизации энергии) и анализировали с помощью программы InsightII (Accelrys).

Установлено, что при длительной инкубации в растворе ЦД РБ, по-видимому, действительно образует комплекс включения с ЦД, однако константа его устойчивости невелика ($\lg K = 1,66$), а сам комплекс относится ко второму типу (комплексы неглубокого погружения). Доказательств образования комплексов включения (ИК, КР, ЯМР) при получении их методом перетирания не найдено.

3D моделирование инициирования детонации в смеси синтез-газ – воздух ударной волной, прошедшей через перфорированную перегородку

Максимова О.Г., Медведев С.П., Хомик С.В., Агафонов Г.Л.
ИХФ РАН, Москва

Перспектива расширения применения синтез-газа в двигателях и энергетических установках определяет необходимость исследования процессов воспламенения и инициирования детонации при интенсивных баротермических воздействиях.

Численное моделирование инициирования детонации ударной волной (УВ), прошедшей через перфорированную перегородку (ПП), проведено с помощью пакета GasDynamicsTool в трехмерной постановке для модельного газа с параметрами, соответствующими стехиометрической смеси синтез-газ–воздух. Для верификации расчетной методики и кинетической модели использованы результаты экспериментов по ослаблению ударной волны при взаимодействии с ПП и по инициированию взрывных процессов при фокусировке УВ. Расчетная область соответствовала условиям эксперимента, в котором пространство перед ПП заполнено инертным газом (воздухом) при давлении 0,02 МПа и отделено разрывной мембраной от горючей смеси вниз по течению от перегородки с диаметром отверстий 6 мм (проницаемость 0,41). Расчеты проведены при фиксированном числе Маха падающей УВ $M=5,1$. После разрыва мембраны смесь воспламеняется в локальных очагах в результате столкновений (фокусировки) УВ, распространяющихся из соседних отверстий. Место и режим инициирования детонации зависит от соотношения давлений на мембране (интенсивности прошедшей УВ). Вблизи перегородки инициирование происходит по ударно-волновому механизму аналогично [1]. На расстоянии более 10 диаметров отверстий на границе продукты сгорания – несгоревшая смесь возникают локальные очаги самовоспламенения, генерирующие сильные поперечные УВ, т.е. картина инициирования подобна переходу горения в детонацию при ускорении пламени.

Работа поддержана РФФИ, грант 12-03-00963.

1. Максимова О.Г., Медведев С.П., Хомик С.В., Агафонов Г.Л. В сб.: Горение и взрыв / Под ред. С.М.Фролова. – М.: ТОРУС ПРЕСС, (2012) 5,125.

Механизм передачи кислорода от комплексов V^V с O_2^{2-} и O_3^{2-} лигандами

Марков А.А.¹, Шарифуллина Г.Ф.², Долин С.П.¹, Моисеева Н.И.¹, Гехман А.Е.¹

1 ИОНХ РАН, Москва

2 РУДН, Москва

Методами DFT изучен перенос кислорода от комплексов ванадия(V) с пероксо-, оксо- и озонидными лигандами на электронодонорные субстраты – этилен и винилметилэфир. Расчеты показали, что озонидный лиганд более эффективный донор атома кислорода при эпоксидировании электронодонорных олефинов, несмотря на то, что наличие пероксогруппы в озонидном комплексе, по данным топологического анализа электронной плотности по Р. Бейдеру, делает комплекс более стабильным, способствуя образованию связи $V-O_{\text{Ц}}$. Расчеты показали, что перенос атома кислорода

озонидного фрагмента комплекса $[O_3VO(\eta-O_2)]^-$ на электронодонорные субстраты по сравнению с переносом атома кислорода пероксогруппы изомерного ему пероксокомплекса связан с меньшими энергетическими затратами. Расчетные данные находятся в согласии с экспериментальными кинетическими данными, согласно которым реакционная способность трипероксованадата несколько меньше, чем изомерных ему оксигенильных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ МК-6342.2012.3 и НШ-5232.2012.3, а также программы ОХНМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших каталитических реакций и процессов».

Влияние атмосферы водорода на структуру смешанных наносистем.

Маркова Е.Б.^{1,2}, Красильникова О.К.¹, Серов Ю.М.²

1. ИФХЭ РАН, Москва

2. РУДН, Москва.

В последнее время популярностью пользуется синтез активного оксида алюминия и титана гель-методом. При этом получают оксиды с

определенной удельной поверхностью и заданной структурой. Многообразие растворителей, позволяет варьировать размерами и качеством пор. Так в работе [1] показаны перестройка структуры под действием растворителя. Но данный метод совершенно не подходит к нановолокнистым аэрогелям. Поэтому целесообразно заняться вопросом о модификации структуры аэрогельных форм под воздействием газообразных соединений.

Был синтезирован нановолокнистый оксид алюминия, путем окисления пластинки алюминия из слоя амальгамы во влажной среде. И смешанный нановолокнистый оксид состава TiO_2/Al_2O_3 , путем нанесения изопропоксида титана IV из газовой фазы.

Исследовано влияние атмосферы водорода на нановолокнистый аэрогели.

Методом термографического анализа было установлено изменение структуры образцов при повышении температуры от 25 °С до 1000 °С. Было установлено, что при 150 °С начинаются первые изменения структуры. Анализ проводили в статических условиях атмосферы водорода, с эталонным образцом, не имеющим фазового перехода в исследуемой области температур. Прогревание нановолокнистых аэрогелей при этой температуре на воздухе не приводят к структурным изменениям.

Параметры пористой структуры образцов определены из изотерм адсорбции паров азота при 77 К на автоматической высоковакуумной установке ASAP 2020-MP. Распределение пор по размеру показало, что прогревание в атмосфере водорода приводит к уменьшению пор, следовательно, к упорядочиванию системы.

1. Naofumi Nagai, Kazuaki Ihara, Ayaka Itoi, Tetsuya Kodaira, Hiroshi Takashima, Yukiya Nakuta, Kyoko K. Bando, Naotsugu Itoh and Fujio Mizukami Fabrication of boehmite and Al_2O_3 nonwovens from boehmite nanofibres and their potential as the sorbent J. Mater. Chem., 2012, 22, 21225

Фотохимическое поведение бис(18-краун-6)азобензола и его супрамолекулярных комплексов с диаммонийными соединениями

*Мартьянов Т.П.¹, Ушаков Е.Н.^{1,2}, Ведерников А.И.², Алфимов М.В.²,
Громов С.П.²*

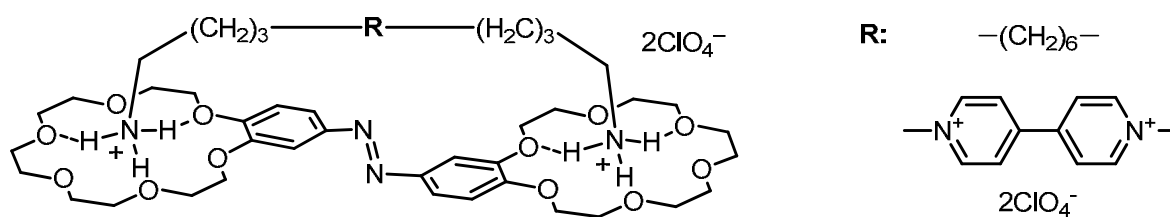
1. ИПХФ РАН, Черноголовка

2. Центр фотохимии РАН, Москва

В супрамолекулярной химии большое внимание уделяется органическим соединениям, способным существенно изменять свои спектральные или фотохимические свойства при комплексообразовании с ионами металлов или органическими катионами. Ранее в Центре фотохимии РАН были

синтезированы супрамолекулярные комплексы с переносом заряда (КПЗ) между бис(18-краун-6)стильбеном и аммонийными производными виологена и его аналогов [1]. Было установлено, что в ацетонитрильных растворах супрамолекулярные КПЗ состава 1:1 имеют псевдоциклическое строение и характеризуются очень высокой термодинамической устойчивостью вследствие дитопного взаимодействия макроцикл–катион аммония.

В настоящей работе исследована эффективность образования аналогичных супрамолекулярных комплексов с участием бис(18-краун-6)азобензола и влияние этого процесса на фотохимию азобензольного фрагмента.



Было установлено, что квантовый выход *транс-цис*-фотоизомеризации значительно понижается при образовании псевдоциклического комплекса, если в качестве «гостя» используется π -акцепторная система. Этот эффект связан с фотоиндуцированной реакцией переноса заряда с донорного фрагмента (азобензол) на акцепторный (виологен).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и РАН.

1. A.I. Vedernikov, E.N. Ushakov, A.A. Efremova, L.G. Kuz'mina, A.A. Moiseeva, N.A. Lobova, A.V. Churakov, Yu.A. Strelenko, M.V. Alfimov, J.A.K. Howard and S.P. Gromov. // *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6768–6779.

Хемилюминесценция при твердофазном взаимодействии сульфатов церия(III, IV) с дифторидом ксенона.

Масягутова Г.А., Мамыкин А.В., Итуллина А.Н., Мирасов И.И.
ИОХ УНЦ РАН, Уфа.

В работе [1] сообщалось о синтезе тетрафторида церия из его трифторида при воздействии дифторидом ксенона при температуре от 200 до 300 °С. Нами обнаружено, что окислить церий (III) до четырехвалентного состояния можно и при комнатной температуре, действуя этим же окислителем на сульфат церия (III) в твердой фазе. При этом было обнаружено, что процесс окисления церия сопровождается яркой хемилюминесценцией (ХЛ).

Продолжительность и интенсивность испускания ХЛ зависит от соотношения количества взятых реагентов, способа смешения, объема реакционного сосуда и длится в течение нескольких десятков минут. В спектрах диффузного отражения продукта взаимодействия появляется широкая полоса поглощения в ближней ультрафиолетовой области спектра, захватывающая и видимую область, с максимумом 300-320 нм. Спектр практически идентичен спектру отражения $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Контрольные опыты при смешивании порошков дифторида ксенона с кристаллогидратами сульфатов цинка и натрия показали, что в этом случае наблюдается лишь слабая ХЛ, обусловленная гидролитическим восстановлением окислителя при взаимодействии с кристаллизационной водой. В конце реакции, когда весь Ce^{3+} переходит в Ce^{4+} , при введении дополнительной порции окислителя интенсивность ХЛ резко возрастает, превышая первоначальный максимум на кинетической кривой. Наблюдения через интерференционный фильтр с $\lambda=365$ нм показали, что образования возбужденного Ce^{3+*} в ходе реакции не происходит. Исходя из спектра ХЛ показано, что эмиттером излучения ХЛ выступают интермедиаты разложения окислителя - Xe^* и Xe^{+*} . Реакция взаимодействия XeF_2 с $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ также сопровождается яркой ХЛ, по интенсивности превосходящая вышеупомянутую, из чего был сделан вывод об идентичности роли ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} как катализаторов процесса восстановления дифторида ксенона, поскольку в отсутствие ионов церия подобная по яркости ХЛ не наблюдается.

Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ РАН (1-ОХ) «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов».

1. В.И.Спицын, Киселев Ю.М., Мартыненко Л.И. «Взаимодействие дифторида ксенона и фторидов редкоземельных элементов.» // ЖНХ, 1974, Т.19, В.5, С.1152-1154.

Исследование хемилюминесценции в растворе производных 1,2,4-триазола.

Каюмова Р.Р., Мамыкин А.В., Масагутова Г.А., Остахов С.С.
ИОХ УНЦ РАН, Уфа

Одно из важных применений производных 1,2,4-триазола – их использование в оптоэлектронике ввиду перспективных спектрально-оптических свойств. Наличие люминесцентных свойств является предпосылкой для их хемивозбуждения в окислительно-восстановительных реакциях. В данной работе впервые исследована хемилюминесценция (ХЛ) при окислении 3-бром-5-гидразино-(1-тиетонил-3)-1,2,4-триазола (соединение I) анион-радикалом супероксида.

При смешивании раствора соединения I в ДМСО и азрированного щелочного раствора ДМСО возникает ХЛ, поведение которой во времени носит сложный характер: сначала наблюдается резкий всплеск интенсивности ХЛ и экспоненциальный спад, после индукционного периода (около 2 мин.) происходит повторный рост интенсивности, которая достигает максимума (через 40 сек).

Спектр ХЛ реакции сосредоточен в области 400-590 нм, с двумя максимумами около 436 и 540 нм (значения получены с помощью интерференционных светофильтров). Спектр фотолюминесценции (ФЛ) продуктов реакции лежит в той же области (максимумы: 435 и 562 нм) что и спектр ХЛ. Это позволяет предположить, что эмиттерами фотонов выступают конечные продукты реакции. По результатам ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии установлено, что происходит окисление гидразинового фрагмента, вместо которого встает атом водорода. В спектрах поглощения в ходе реакции наблюдается появление новой полосы на 300 нм, которая сначала увеличивается (в течение 5 мин.), затем постепенно уменьшается и практически исчезает через 20 часов. Данная полоса поглощения и максимумы ФЛ при 435 нм и ХЛ при 436 нм могут относиться к образованию интермедиата, содержащего карбонильную группу.

Предположено и экспериментально подтверждено, эмиттерами ХЛ являются продукты окисления: 3-бром-(1-тиетанил-3)-1,2,4-триазол и 3-бром-5-оксо-(1-тиетанил-3)-1,2,4-триазол.

Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ РАН (1-ОХ) «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов».

Эпокси́дирование метилового эфи́ра олеиновой кислоты в условиях межфазного катализа

Матцат Ю.В., Усламин Е.А., Хлебникова Т.Б., Пай З.П.
ИК СО РАН, Новосибирск

Одним из путей решения проблемы комплексной переработки возобновляемого сырья является использование отходов целлюлозно-бумажной промышленности для синтеза практически важных соединений. Талловые масла – побочный продукт при производстве сульфатной целлюлозы, содержат в своем составе до 60 % жирных кислот [1]. Ненасыщенные жирные кислоты таллового масла и их производные могут быть подвергнуты окислительным преобразованиям с целью получения эпоксисоединений, которые являются эффективными пластификаторами (модификаторами, стабилизаторами, разбавителями) различных полимерных масс и смол [2].

Одним из перспективных направлений, развивающихся в последнее время, являются каталитические способы получения эпоксидов из углеводородов, имеющих ненасыщенные С=C связи с применением

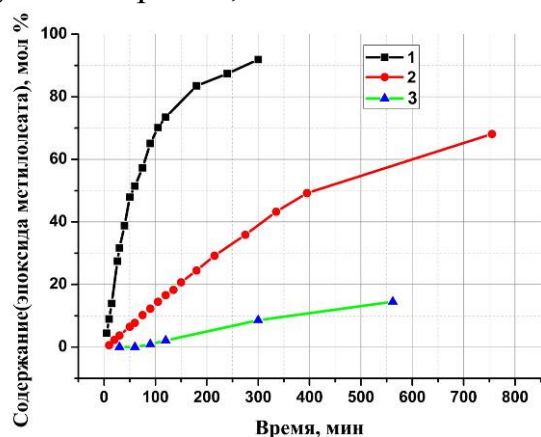


Рисунок Зависимость концентрации эпоксида МО (мольн %) от времени протекания каталитической реакции.

- 1 - $[Me(n-C_8H_{17})_3N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$,
- 2 - $[C_5H_5NCet]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$,
- 3 - $[Bu^i_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$

наибольшую активность показал тетра(дипероксовольфрамо)фосфат метилтри-*n*-октиламмония (см. рисунок).

Для указанных условий в присутствии $[Me(n-C_8H_{17})_3N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ найдены кажущаяся константа скорости реакции эпоксида МО и энергия активации – 43 кДж/моль.

Литература:

1. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. // Москва, 1966, С. 211 – 212.
2. Roescher A., Tinnemans A.H.A. // Progress in coatings. -2001. –V. 43. –P. 111-122.
3. Т.В. Khlebnikova, Z.P. Pai, L.A. Fedoseeva, Y.V. Mattsat, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2009, V. 98, N. 1, P. 9-17.

Синтез и исследование каталитической активности координационных соединений металлов 4-6 групп с феноксииминными и бис-фенольными лигандами в реакции полимеризации этилена

Махаев В.Д.¹, Петрова Л.А.¹, Бравая Н.М.¹, Панин А.Н.¹, Мухина Е.В.¹,
Файнгольд Е.Е.¹, Курмаев Д.А.², Гагиева С.Ч.², Тускаев В.А.²

1. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
2. Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва

Создание новых катализаторов для гомо- и сополимеризации α-олефинов является актуальной задачей химической науки. Одним из наиболее динамично развивающихся направлений в этой области исследований

экологически благоприятного окислителя – пероксида водорода [3].

В данной работе проведены исследования по изучению кинетических закономерностей реакции окисления 30 % раствором пероксида водорода метилового эфира олеиновой кислоты (МО) в присутствии бифункциональных металлокомплексных катализаторов $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, где Q – четвертичные аммонийные катионы. Реакция протекает в двухфазной системе (органическая фаза – водная фаза) при температуре 60 °С. Из трех испытанных катализаторов

является пост-металлоценовый катализ – разработка и исследование каталитических систем на основе неметаллоценовых координационных соединений переходных металлов. В частности, системы на основе феноксииминных и бис-фенольных комплексов металлов 4-6 групп представляют собой новый и перспективный класс катализаторов, обладающих высокой активностью в реакции полимеризации этилена. Использование комплексов хрома открывает возможности создания tandemных систем олигомеризации/полимеризации.

В данной работе рассмотрены новые подходы (как традиционные - синтез в растворе, так и твердофазные, с использованием механической активации) к синтезу комплексов металлов 4-6 групп с лигандами указанных типов.

Изучены каталитические свойства полученных комплексов и их композиций в полимеризации этилена. Исследовано влияние условий реакции (природа металла, активатора, соотношение активатор/прекатализатор, температура, строение лиганда и т.д.) на производительность каталитических систем и свойства образующихся продуктов (полимеров, олигомеров) при использовании различных сокатализаторов, таких как полиметилалюмоксан (MAO), MAO освобожденный от сопутствующего триметилалюминия ("сухой" MAO), триэтилалюминий (ТИБА), $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{TIBA}$ и диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ). Рассмотрены некоторые аспекты каталитического поведения систем (данные ЯМР исследований).

Обсуждены влияние природы металла, строения лигандов, типа сокатализатора на каталитическую активность катализаторов и характеристики образующихся полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 12-03-00974.

Ge E'_1 центр в альфа-кварце: ^{73}Ge , ^{17}O , ^{29}Si СТВ и *ab initio* расчеты

*Машиковцев Р.И.*¹, *Ли З.*², *Пан Ю.*²

¹ИГМ СО РАН, Новосибирск

²Саскачеванский университет, Канада

Для Ge аналога (Ge E'_1) E'_1 центра с помощью ЭПР исследований в кварце, обогащенном изотопами ^{17}O , был определен полный набор параметров спинового гамильтониана \mathbf{g} , $\mathbf{A}(^{73}\text{Ge})$, $\mathbf{A}(^{17}\text{O})$ и $\mathbf{A}(^{29}\text{Si})$ (табл.). Впервые полученные $\mathbf{A}(^{73}\text{Ge})$ и $\mathbf{A}(^{17}\text{O})$ матрицы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) подтверждают, что Ge E'_1 центр включает спин, захваченный замещающим Ge атомом, координированным с тремя неэквивалентными O атомами (т.е., $\bullet\text{Ge}\equiv\text{O}$ конфигурация). DFT расчеты показывают, что общепринятая модель одиночной вакансии $V(\text{O})^+$ не может объяснить неравные величины СТВ с ближайшими тремя атомами кислорода. Предложенная новая

модель, включающая три вакансии и атом примеси Al, $V(\text{SiO}_2)^{\text{Al}}$, хорошо предсказывает все экспериментальные СТВ.

	Матрица Y			k	Главные значения Y_k	Главные направл.	
						θ_k°	ϕ_k°
g	1.99693(2)	0.00276(1)	0.00114(1)	1	2.00111(2)	66.8(1)	51.0(1)
		1.99768(2)	0.00216(1)	2	1.99501(2)	129.7(6)	341.8(4)
			1.99552(1)	3	1.99399(2)	131.3(5)	118.8(5)
A(⁷³Ge) (мТ)	-23.312(1)	-1.214(1)	-0.631(1)	1	-22.293(1)	132(1)	119(1)
		-23.795(1)	-0.806(1)	2	-22.337(1)	129(1)	341(1)
			-22.737(1)	3	-25.214(1)	67.55(2)	50.81(3)
A(¹⁷OI) (мТ)	-3.7790(7)	-0.5534(6)	0.2225(5)	1	-2.8963(5)	13.7(9)	61(8)
		-3.2662(8)	0.1444(6)	2	-2.9129(9)	96(2)	124(1)
			-2.9534(5)	3	-4.1894(7)	77.89(2)	212.59(3)
A(¹⁷OII) (мТ)	-2.6519(9)	0.0123(6)	0.0038(5)	1	-2.6517(8)	90(3)	1(1)
		-3.7021(7)	0.3297(5)	2	-2.6619(5)	17.6(1)	272(10)
			-2.7664(4)	3	-3.8068(7)	72.42(2)	90.67(3)
A(¹⁷OIII) (мТ)	-1.889(1)	-0.361(1)	-0.938(1)	1	-0.932(2)	84(1)	285(1)
		-1.069(2)	-0.361(1)	2	-0.968(1)	44.1(3)	189(3)
			-1.921(1)	3	-2.979(1)	133.50(2)	200.84(3)
A(²⁹SiI) (мТ)	-0.852(3)	-0.028(2)	0.007(2)	1	-0.829(3)	34(3)	125(8)
		-1.009(4)	0.088(2)	2	-0.851(3)	70(4)	2(2)
			-0.875(2)	3	-1.057(3)	64.1(6)	261.3(7)
A(²⁹SiII) (мТ)	-0.766(3)	0.013(2)	-0.011(2)	1	-0.755(3)	63(4)	239(10)
		-0.825(3)	-0.104(2)	2	-0.768(3)	108(5)	159(10)
			-0.918(1)	3	-0.987(3)	33.3(5)	98(1)

Параметры газа за отраженной ударной волной при использовании ударной трубы для измерения низкотемпературных задержек самовоспламенения смесей водорода и синтез-газа с воздухом

Медведев С.П.¹, Хомик С.В.¹, Максимова О.Г.¹, Оливье Г.²

1. ИХФ РАН, Москва

2. RWTH, Aachen

Сведения о параметрах горения и взрыва смесей водород/воздух и синтез-газ/воздух необходимы, в частности, для проектирования устройств смешения горючего и окислителя в газотурбинных установках, которые должны стабильно работать в отсутствие самовоспламенения при давлении P свыше 1 МПа и температурах $T=700-900\text{K}$. Указанный диапазон T является *низкотемпературным* для рассматриваемых смесей, поскольку его нижняя граница лежит в окрестности предела самовоспламенения водорода (при $P > 1$ МПа). В таких условиях задержки самовоспламенения τ могут достигать десятков миллисекунд. Несмотря на то, что исторически, ударная труба (УТ) рассматривалась как эффективный инструмент для измерения величин $\tau < 1$ мс, в последние 20 лет появилось достаточное количество сведений о задержках

самовоспламенения гораздо большей длительности. Расширение диапазона времени наблюдения за отраженной ударной волной (ОУВ) обычно достигается значительным увеличением длины УТ и применением методики «сшитой» (tailored режим) контактной поверхности. Трудности в обеспечении равномерного нагрева исследуемого газа из-за искажения профиля падающей и отраженной ударной волны при торможении газового потока и формировании пограничного слоя рассмотрены в ряде недавних публикаций.

Существует другая проблема, которая является предметом данной работы. При больших временах наблюдения и развитых пограничных слоях газ за ОУВ может турбулизоваться. При кинетических измерениях необходима информация о величинах пульсаций давления и температуры. В работе проанализированы экспериментальные данные, полученные на УТ квадратного сечения 54x54 мм² длиной 11 м. Исследования включали: 1) измерение параметров пульсаций по записям датчиков давления; 2) анализ теневых изображений за ОУВ; 3) численное моделирование течения в УТ с учетом вязкости и теплопроводности газов. Рассмотрены случаи со «сшитой» контактной поверхностью. Сделан вывод, что такие эффекты, как торможение падающей ударной волны и взаимодействие волн давления с размытой контактной поверхностью вносят гораздо больший вклад в неравномерность нагрева газа за ОУВ, по сравнению с турбулентными пульсациями. Рассмотрены особенности перспективного метода исследования задержки низкотемпературного самовоспламенения в условиях «over-tailored» режима.

Работа поддержана РФФИ, грант 12-03-00963.

Биоразлагаемые поликомпонентные системы на основе полилактида и полиамида-6

Мещанкина М.Ю.¹, Кузнецова Я.А.¹, Щербина М.А.², Чвалун С.Н.^{1,2}

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

2. ИСПМ РАН, Москва

Актуальной проблемой современного материаловедения является замена синтетических и искусственных материалов, обладающих чрезвычайно высоким временем жизни, на биоразлагаемые аналоги в тех сферах, где изделия используются однократно или имеют определенный ограниченный срок службы.

Одним из наиболее перспективных полимеров для создания биоразлагаемых материалов является полилактид (ПЛА) благодаря низкой себестоимости и наличию возобновляемой сырьевой базы (растительные культуры: кукуруза, пшеница и пр.). Однако чистый ПЛА отличается сравнительно низкими эксплуатационными характеристиками, что значительно ограничивает область его применения. Оптимальным

решением этой проблемы является создание поликомпонентных материалов, сочетающих в себе свойства обоих материалов. Учитывая, что смесь должна быть не только биоразлагаемой, но и обладать высокими барьерными, физико-механическими свойствами, а также иметь устойчивость к действию углеводородов, органических растворителей, масел, щелочей, солнечной радиации, в качестве второго компонента смеси был выбран полиамид-6 (ПА-6), обладающий всеми необходимыми свойствами.

В докладе проведен комплексный анализ структуры и свойств образцов, полученных соэкструзией ПЛА и ПА-6 в зависимости от состава исходной смеси и условий ее переработки, в том числе использованных стабилизаторов. Материалы охарактеризованы с помощью широкого круга методов, включающих в себя дифференциальную сканирующую калориметрию, термогравиметрический анализ, дифференциальный механический анализ, рентгеноструктурный анализ, инфракрасную спектроскопию, механические испытания, поляризационную оптическую микроскопию и молекулярное моделирование. Исследованы механизм и кинетика протекающих реакций трансреакции, определено влияние условий переработки на протекание таких реакций, и, соответственно, на физические, оптические и механические свойства изделий, а также на морфологию, процессы зародышеобразования, кристаллизации и плавления.

Влияние характерных скоростей на кинетику диссоциации природного и искусственного гидрата метана, двойных гидратов с добавками спирта и соли

Накоряков В.Е. , Елистратов С.Л. , Мисюра С.Я.
ИТ СО РАН, г. Новосибирск

На сегодняшний день спирты находят широкое применение в нефтегазовой промышленности в качестве ингибиторов гидратообразования и добавок в технологические растворы. Наиболее широко используется метанол в качестве ингибитора гидратообразования благодаря своей низкой стоимости и высокой ингибирующей активности. Из-за вредного экологического воздействия метанола на окружающую среду выполняются исследования по альтернативной замене метанола на изопропанол, который является относительно недорогим реагентом с низкой токсичностью и невысокой коррозионной активностью. Исследованные двойные гидраты обладают структурой sII, гидрат метана структурой sI. Известно, что скорость разрушения гидратных систем зависит от большого количества важных параметров: площади контакта фаз, давления, температуры, степени переохлаждения, концентрации газа и соли в водном растворе, растворимости газов в воде и др. [1]. В [2]

показано, что кинетика разрушения гидратных систем зависит от величин тепловых потоков и разделяется на 3 – 5 принципиально отличных временных интервалов с разными скоростями диссоциации. Разрушение клатратов существенно зависит от того, является ли тепловой процесс кавзиотермическим или неизотермическим. Искусственные и природные гидраты метана, а также двойные гидраты метана с примесью соли показывают наличие участка «самоконсервации» (аномально низкие скорости распада). Двойной гидрат метана и спирта, наоборот, не проявляет «самоконсервации», но показывает достаточно низкие скорости распада, т.е. примесь спирта является ингибитором при разрушении клатрата. Ранее механизм «самоконсервации» связывался с различными структурными характеристиками льда кубической и гексагональной структуры. В действительности, кинетика диссоциации зависит от соотношения характерных скоростей метастабильного промежуточного состояния: скорости диффузии (подвижность молекул воды, газа и примесей), скорости кристаллизации, скорости образования и движения пор при текучести льда. Важно также учитывать растворимость примесей, плотность пор и распределения пор по размерам.

Литература:

1. Истомин В.А., Якушев В.С., Газовые гидраты в природных условиях, - М.: Недра, 1992.
2. Nakoryakov V.E, Misyura S. Ya., Elistratov S. L., Manakov A. Yu., Shubnikov A. E., Combustion of Hydrates, Journal of Engineering Thermophysics, V. 22, № 2, P. 1-6, 2013.

Лазерное инициирование КЭМ гетерогенной структуры: физические гипотезы о развитии процесса и сквозная физико-математическая модель.

Михайлов А.В.
ТулГУ, Тула.

Оптический квантовый генератор – ОКГ или «LASER» был изобретен и первично описан физиками в начале 50-х годов XX века. Пионеры лазерного инициирования КЭМ (Боуден, 1958; Росс, 1964; Зайцев, 1966, Янг, 1968 и др.) однозначно показали его технологическую осуществимость [1].

С целью получения однородного массива данных, удобного для построения модели явления, оставалось составить и выполнить полнофакторный эксперимент (ПФЭ) исследований на одном КЭМ – например, порошкообразном тетранитрате пентаэритрите (тэне) или кристаллическом ИВВ – азиде тяжелых металлов (АТМ), с варьированием, определяющих их инициирование параметров [2].

В результате впервые, такая феноменологическая модель процесса

была построена. Были обнаружены и исследованы сложные явления на границе линейности и нелинейности взаимодействия оптического излучения с КЭМ. [3,4 и др.]. Установлены оптические характеристики порошкообразных индивидуальных КЭМ, оказавшиеся существенно нелинейными функциями плотности излучения и др.[5-7].

Однако, большинство из цитируемых и анализируемых физико-математических схем и моделей лазерного инициирования КЭМ детально приближены и физически неадекватны [3-7], рассматривают «очень медленный», молекулярный теплоперенос и термоупругие деформации, физически и численно используют «устаревший критерий воспламенения», даже приближенно не рассматривая действительную, более сложную, ударно-волновую, напряженно-деформированную и термическую картину КЭМ в поле высокоинтенсивного излучения

Сформулированы 2 физические гипотезы о развитии процесса лазерного инициирования КЭМ гетерогенной структуры, реализованные в представленной физико-математической модели.

1. Формирование лазерным монохроматическим излучением мощной (собственно инициирующей) ударной волны в КЭМ определяет специфичный ударно-волновой характер генерации и переноса температуры (скорость изотермы $w_T \rightarrow \infty$), а также деформационное выгорание и активацию КЭМ, по С/Мейдери, США [8].

2. Движению фронта ударной волны в КЭМ соответствует неупругое изменение теплофизических, кинетических и акустических свойств в виде нелинейных функций двух переменных – степени деформации и температуры – $f(\varepsilon, T)$.

Разработана система 2 дифференциальных уравнений (ДУ) гиперболического типа (волновой перенос массы-импульса и энергии) + 1 интегро-дифференциального уравнения (ИДУ) (перенос импульса и энергии излучения), адаптированная к условиям работы лазера.

Для условий гетерогенного КЭМ, нелинейное гиперболическое ДУ волнового переноса массы-импульса запишется в виде

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2(x, \varepsilon, T) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial c^2(x, \varepsilon, T)}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial x}, \quad (1)$$

где $u(x, t)$ – искомая функция элементарного перемещения, $c^2(x, \varepsilon, T)$ – переменный квадрат скорости звука. Из решения ДУ (1), определяются важные распределения массовой скорости частиц V , деформации ε и скорости деформации $\dot{\varepsilon}$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = V(x, t), \quad \frac{\partial u}{\partial x} = \varepsilon(x, t), \quad \frac{\partial^2 u}{\partial t \partial x} = \dot{\varepsilon}(x, t).$$

В новых переменных, уравнение (1) переписывается в эквивалентном, более физическом виде. Из уравнения (2) в частности устанавливается важная функция скорости колебания частиц КЭМ за фронтом УВ при взаимной деформации. Требуется аналитическое исследование функции $V(\varepsilon, t)$ для различных типов КЭМ, а также его исследование сходимости и расчетной устойчивости

$$\frac{\partial V}{\partial t} = c^2(\varepsilon, T) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + \frac{\partial c^2(\varepsilon, T)}{\partial x} \varepsilon, \quad (2)$$

Скорость ударной волны D , давление на фронте P , избыточная плотность R^* , внутренняя энергия E , температура T , тепловой поток Q , энтальпия J и др. устанавливаются по прикладной теории УВ и теории «экзотермического скачка», представленные в литературе [9-11].

Целями исследований напряженно-деформированного состояния КЭМ при лазерном облучении – деформировании и иницировании, является анализ макро реологических свойств объекта – его напряжений при сильном деформировании, адекватность среды Кельвина- Фохта, среды Бингама, среды Максвелла [12], а также работы сил пластического деформирования – деформационно-тепловым эффектам в КЭМ при лазерном облучении.

Волновую теплопроводность и кинетику выгорания КЭМ предлагается оценивать следующим ДУ

$$\left[\frac{\partial T}{\partial t} + \tau \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \tau^2 \frac{\partial^3 T}{\partial t^3} + \tau^3 \frac{\partial^4 T}{\partial t^4} \dots \sum_N \tau^n \frac{\partial^{n+1} T}{\partial t^{n+1}} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left(a[\varepsilon, T] \frac{\partial T}{\partial x} \right) + QR.$$

Пределы режимов взрывного превращения в смесях синтез-газа и углеводородов с воздухом

Михалкин В.Н.^{1,2}, Агафонов Г.Л.¹, Хомик С.В.¹, Медведев С.П.¹

1. ИХФ РАН, Москва

2. АГПС МЧС РФ, Москва

В настоящее время реализуются масштабные программы по замене используемых в ДВС жидких углеводородных топлив на газообразные. В качестве таких топлив рассматриваются: сжатый природный газ (СПГ), смеси СПГ и водорода в разных пропорциях, смеси водорода с окисью углерода (синтез-газ).

Для смесей многокомпонентных горючих с воздухом в литературе представлено ограниченное количество экспериментальных данных по пределам воспламенения, а тем более по пределам детонации. Для расчетов пределов воспламенения обычно используют правило Ле-Шателье, которое дает удовлетворительные результаты [1]. Как было показано в [2] оценку пределов детонации также можно проводить, используя правило Ле-Шателье.

В работе по результатам расчетов для ряда двойных горючих смесей с воздухом построены области воспламенения и детонации. Показано, что области, в которых не может реализоваться режим детонации, достаточно широки по концентрации и поэтому, варьируя соотношение горючих компонент в смеси, процессы сжигания топлива можно проводить вне пределов детонации.

Так же рассчитаны и приведены зависимости пределов воспламенения и детонации для смесей синтез-газа и углеводородов с воздухом. Стоит отметить, что приведенные в работе пределы детонации были взяты для условий прямого инициирования детонации, реализация которых маловероятна при развитии аварийной ситуации. При более корректном сравнении пределов воспламенения и детонации, следует обратить внимание на различия практических условий воспламенения и инициирования детонации. Например, детонация метана с воздухом в трубе диаметром 50 мм просто не реализуется.

Работа поддержана РФФИ, грант 12-03-00963.

1. Бирюлин Ю.С., Михалкин В.Н. // Материалы четырнадцатой научно-технической конференции "Системы безопасности" - СБ-2005. –М.
2. Гельфанд Б.Е., Физика гор. и взрыва, 2002, т.38, №5, С.101-104.

Влияние растворов низких концентраций биорегулятора активности микроорганизмов на самоорганизацию и физико-химические свойства питательной среды RPMI-1640

*Мишина О.А.¹, Муртазина Л.И.¹, Масагутова Э.М.¹, Рыжкина И.С.¹,
Павлова Т.П.², Фридланд С.В.², Коновалов А.И.¹*

¹ ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань

² КНИТУ, г. Казань

Ранее на основе совместного анализа концентрационных зависимостей, найденных в ходе физико-химических и биологических экспериментов показано, что наноассоциаты играют значительную роль в появлении биоэффектов водных и солевых (**2**, 0.16 М NaCl) растворов N,N-дифенилгуанидиновой соли дигидроксиметилфосфиновой кислоты (**1**) в области низких концентраций [1, 2]. В данной работе изучены самоорганизация и физико-химические свойства питательной среды RPMI-1640 (**3**) в отсутствии и присутствии растворов **1** в области концентраций 10^{-11} - 10^{-2} М. **3** представляет собой многокомпонентную систему, моделирующую межклеточную жидкость живых организмов. Нами показано, что **3** является самоорганизующейся системой с бимодальным распределением частиц по размерам (рис.1а). Добавление раствора **1** к **3** в соотношении 1:9 приводит к структурированию смешанных растворов **1+3**

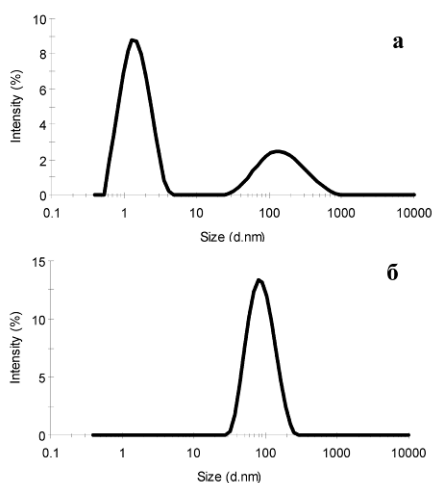


Рис. 1. Распределение частиц по размерам в среде 3 (а) и в среде 1+3 (б), при концентрации 1 10^{-10} М, 25 °С.

коррелируют с аналогичными зависимостями водных растворов 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-31304, № 13-03-00002).

1. И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина, и др. *ДАН*, 2011, **438**, № 2, С. 207-211.
2. И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина, и др. *ДАН*, 2012, **446**, № 6, С. 646-652.

Влияние внешнего постоянного магнитного поля на удельную проводимость однослойной углеродной нанотрубки

Невзорова Ю.В., Иванченко Г.С., Лебедев Н.Г.
ВолГУ, Волгоград

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются уникальными системами. Их нанометровый диаметр и микронная длина указывают на то, что они наиболее близки по своей структуре к идеальным одномерным системам. Поэтому УНТ представляются идеальными объектами для проверки теории квантовых явлений. Они химически и термически стабильны по крайней мере до 2000 К, обладают превосходной теплопроводностью, уникальными прочностными (на порядок прочнее стали) и механическими характеристиками [1].

В данной работе проводится теоретическое исследование влияния внешнего магнитного поля на температурную зависимость удельной электропроводности однослойной углеродной нанотрубки (ОУНТ).

Расчет зонной структуры исследуемой системы проводится методом МО ЛКАО с использованием π - электронного приближения.

Для моделирования электронной структуры ОУНТ использовалась модель Хюккеля-Хаббарда. В рамках данной модели Гамильтониан системы учитывает энергию электронных переходов, кулоновского

(рис. 1б). Нелинейные концентрационные зависимости физико-химических свойств 1+3 (pH , χ) связаны с изменением параметров смешанных структур 1+3. Сопоставление концентрационных зависимостей физико-химических свойств многокомпонентных систем 1+2, 1+3 и водных растворов 1 свидетельствует о том, что в системах 1+2 и 1+3 происходит инициированное растворами 1 образование новых структур, приводящее к изменению физико-химических свойств смешанных систем. Концентрационные зависимости физико-химических свойств и параметров структур, формирующихся в 1+2 и 1+3,

взаимодействия между электронами, а также, взаимодействия электронов с внешним постоянным магнитным полем.

С помощью метода функций Грина было получено выражение для тензора удельной проводимости ОУНТ в двухзонной модели Хаббарда[2]

Результаты расчетов показали, что учет цилиндрической структуры дает малую поправку для закона дисперсии π – электронов. В следствии этого, изменение температурной зависимости удельной электропроводности не существенно. Влияние внешнего постоянного магнитного поля приводит к расщеплению энергетических уровней, а также к изменению ширины запрещенной зоны. Это приводит к падению проводимости в области низких температур (около 40 К).

Литература

[1] Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2010. 488 с.

[2] Иванченко Г. С., Лебедев Н. Г. // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 1. С.183-189.

Синергетические эффекты в катализе гидрирования ацетиленовых производных и окисления СО на Au- и Pd-содержащих наночастицах

Николаев С.А., Голубина Е.В., Кротова И.Н., Ростовщикова Т.Н.
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Методами ионного обмена и пропитки синтезированы катализаторы, содержащие биметаллические частицы Au-M и Pd-M (M = Ni, Ce, Zr, Ag, Cu, Zn) размером 3-10 нм, нанесенные на оксидные носители (Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnO, TiO_2). Морфология и электронные свойства нанесенных частиц изучены методами РФА, ПЭМ, РФЭС, XAS. Каталитические свойства полученных систем исследованы в реакциях гидрирования ацетилена или фенилацетилена при 273-423 К и окислении СО при 273-723 К.

В гидрировании ацетилена выявлен синергетический эффект повышения активности Au-Ni катализаторов, который существенно зависит от морфологии Au-Ni частиц и природы носителя. Относительное повышение активности на Au-Ni составило 470; 370; 170 и 150 %, для катализаторов на основе Al_2O_3 , ZnO, ZrO_2 , TiO_2 , соответственно.

В гидрировании фенилацетилена модификация частиц Pd добавками Zn и Ag приводит к снижению скорости образования побочных продуктов (олигомеры и этилбензол). В окислении СО молекулярным кислородом введение Zr и Ni в состав частиц Au приводит к росту конверсии СО в два раза, при этом монометаллические системы на основе Zr и Ni не обладают собственной окислительной активностью. Рассмотрены причины роста активности и селективности в биметаллических системах с учетом механизма реакций и особенностей строения полученных катализаторов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 12-03-31011, 13-03-00320, 12-03-33062, 11-03-00493) и Совета по грантам Президента РФ для поддержки молодых ученых (гранты № МК-92.2013.3, МК-2917.2012.3, МК-1621.2012.3).

Радиолиз кумаринсодержащих экстрактов лекарственных растений

Николаева В.В., Пхйьо Мьинт У, Антропова И.Г.
РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва

Большое число лекарственных растений накапливают кумарины, флавоноиды, хромоны в значительных количествах. Известно, что кумарины в растениях участвуют в регуляции роста растений, поглощают ультрафиолетовые лучи, предохраняют растения от вирусных заболеваний.

В данной работе поставлена цель – определить флуоресцентные свойства и антирадикальную активность экстрактов лекарственных растений багульника болотного, донника и ромашки лекарственной. Для достижения поставленной цели перед нами стояли следующие задачи - исследовать флуоресцентные свойства кумарина, кумаринсодержащих экстрактов лекарственных растений, оценить изменение спектров флуоресценции в зависимости от концентрации и дозы облучения; спектрофотометрически определить антирадикальную активность кумарина и кумаринсодержащих экстрактов лекарственных растений по реакции со стабильным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидрозиллом (ДФПГ).

Объектом исследования послужили экстракты, полученные из побегов багульника болотного и травы донника, а также ромашки лекарственной с использованием 40% -ного этилового спирта. Измерения проведены с использованием спектрофлуориметра «Флюорат-02-панорама», спектрофотометра СФ-2000. Облучение растворов проведено на кафедре химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ имени Д.И. Менделеева, мощность поглощённой дозы равна 0.095 ± 0.002 Гр/с по дозиметру Фрике.

Спектрофотометрически обнаружена антирадикальная активность у багульника болотного и ромашки лекарственной в реакции со стабильным радикалом ДФПГ.

Методом флуоресценции подтверждено наличие гидроксипроизводного кумарина в экстрактах багульника болотного, в доннике лекарственном гидроксипроизводных кумарина не зарегистрировано. Обнаружено, что под действием ионизирующего излучения на водные экстракты багульника концентрация гидроксипроизводных кумарина уменьшается. Это свидетельствует об участии их в свободно-радикальных реакциях, генерированных гамма-излучением.

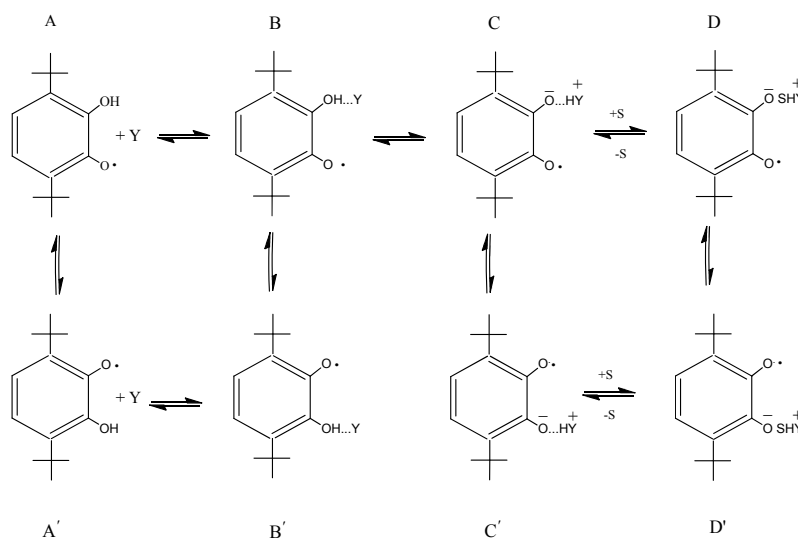
ЭПР-спектроскопия ионных пар 3,6-ди-трет.бутилортосемихинона

Масалимов А.С.¹, Никольский С.Н.¹, Тур А.А.¹, Прокофьев А.И.²

1. КарГУ им. Е.А. Букетова, Караганда

2. ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

С учетом наносекундной вырожденной внутримолекулярной водородотропии в стабильном семихинонном радикале 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле (I) схему быстрого двухканального протонирования им органических оснований Y в различных средах S можно представить следующей схемой:



Согласно этой схеме гомолитическая водородотропия определяет двойственную протолитическую способность I и соответственно таутомерию как в исходных (A, A') и конечных (C, C') продуктах так и в интермедиатах данной кислотно-основной реакции. Радикал I был нами использован как семихинонный спиновый зонд для ЭПР-оценки кинетической основности многих органических соединений в растворах.

ЭПР-спектроскопически удается также проследить за поведением продуктов протолитической реакции, в частности ионных пар (ИП) семихинонного анион-радикала (САР) с различными катионами. Было обнаружено что контактные ИП САР с катионами щелочных металлов подвергаются в среде толуола димеризации, что проявляется в спектре ЭПР сменой характерного для мономерных ИП триплета квартетов на триплет септетов с константой СТВ на металле равным $a_M = 0,6$ э в димерах. Было показано, что разрыхления контактных ИП САР с аммониевыми катионами различными сольватирующими агентами S сопровождаются уменьшением величины их g-факторов. ИП САР образованные протонированием I гексаметилендиамина и полиэтиленimina подвергаются в среде толуола хелатированию с проявлением в их спектрах ЭПР СТВ от двух ядер атомов азота.

Теория оптического возбуждения молекул фемтосекундным лазерным импульсом

Новосадов Б.К., Чекалин Н.В.
ГЕОХИ РАН, Москва

Действие короткого лазерного импульса в ИК-диапазоне на ансамбль молекул возбуждает их колебательно-вращательные спектры. В эксперименте наблюдается релаксация сигнала после действия импульса, которая регистрируется в виде затухающих кривых по времени. Спектральное распределение показывает возникновение помимо резонансных линий, также линий из фундаментальной совокупности частот данной молекулы, что требует объяснения механизма такого нерезонансного отклика.

Можно рассуждать следующим образом. Кратковременный импульс вызывает квантовые переходы, так как спектр импульса накрывает часть спектра фундаментальных частот и обертонов и составных частот. В то же время мощное электрическое поле световой волны вызывает смещение электронного облака молекулы и не успевает сдвинуть ядра, оставляя центр масс примерно на месте и все вращательные характеристики неизменными, а колебательный спектр при этом модифицируется. Мы можем считать, что силовое поле молекулы кратковременно изменяется под воздействием возмущения импульсом электрического поля, что приводит к возбуждению сложного колебания, которое может быть представлено в виде комбинации нескольких мод колебаний молекулы.

Дополняя гамильтониан молекулы временным возмущением, которое полагаем связанным с возмущением силового поля в течение времени действия импульса, получим, что релаксация молекулы к определенному состоянию невозмущенной молекулы вызовет излучение энергии, анализ которого с помощью разложения по фурье-компонентам собственных частот исходной молекулы обнаруживает возбуждение прочих фундаментальных частот в спектре молекулы при возбуждении определенной фундаментальной частоты. При этом расчет динамики релаксации молекулярного отклика сводится к решению временного уравнения с матрицей, элементы которой зависят от строения молекулы и времени действия импульса.

Структура и сдвиг Стокса в нанокompозитах поли-пара-ксилилен – PbS

*Морозов П.В.¹, Несмелов А.А.², Озерин С.А.³, Григорьев Е.И.²,
Завьялов С.А.², Зубавичус Я.В.², Чвалун С.Н.^{2,3}*

¹ ИНХС РАН, Москва

² НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Оптические свойства нанокompозитов поли-пара-ксилилен – PbS, зависящие от структуры, значительно отличаются от оптических свойств объемных материалов. Небольшая ширина запрещенной зоны и величина эффективной массы носителей делают квантово-размерные эффекты значительными. Они наблюдаются для наночастиц размерами менее 30 нм. В этом случае существенно уменьшается влияние поверхностных дефектов наночастиц.

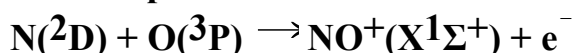
Были изучены особенности структуры и оптических свойств нанокompозитов поли-пара-ксилилен – PbS, содержащих наночастицы PbS размером 4,1 – 6,8 нм.

Методами EXAFS и XANES, измеренными на L-3 крае поглощения Pb, показано, что при уменьшении размера наночастиц наблюдается широкое распределение длин связей Pb с появлением очень коротких связей. Методами широко- и малоуглового рентгеновского рассеяния определены размеры и расстояния между наночастиц. Показано, что в нанокompозитах распределение наночастиц по размерам является бимодальным.

Из оптических спектров поглощения и флуоресценции, в зависимости от размера частицы, был зарегистрирован сдвиг края полосы поглощения более 2500 нм и сдвиг Стокса до 0,96 эВ. Большую величину сдвига нельзя объяснить размерным квантованием или поверхностными состояниями PbS. Резонансный перенос энергии с наночастиц малого размера на наночастицы большого размера приводит к красному сдвигу полосы фотолюминисценции, что и приводит к большой величине сдвига Стокса.

Работа поддержана грантами РФФИ № 11-03-01108, 12-03-00286.

Реакция околопороговой ассоциативной ионизации



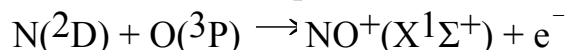
*Озеров Г.К., Голубков Г.В., Голубков М.Г.
ИХФ РАН, Москва*

Реакция ассоциативной (АИ) ионизации атомарного азота и кислорода является одним из важнейших процессов в E- и D-слоях ионосферы, отвечающих за увеличение концентрации ионов NO⁺. Известно, что она проходит через стадию образования промежуточного ридберговского комплекса NO**.

В настоящей работе описание реакции АИ проведено в рамках метода многоканального квантового дефекта (МКД), который корректно учитывает ридберговские состояния системы и их взаимодействие с высоковозбужденными валентными и ион-парными конфигурациями.

Подход основан на исследовании точного асимптотического поведения волновых функций ридберговских состояний, что позволяет избежать стандартных трудностей подобных расчётов *ab initio*.

Для расчета парциальных сечений реакции АИ



решалась система перенормированных уравнений Липпмана-Швингера, из которой находились элементы Т-матрицы реакций. В схему расчёта были включены три диссоциативных канала: $\text{V}^2\Pi$, $\text{V}^2\Delta$ и $\text{A}^2\Sigma^+$, которые взаимодействуют с рл, dδ и рσ сериями, соответственно. Эти каналы отвечают основным путям распада промежуточного ридберговского комплекса NO^{**} . Матрица реакции строилась согласно общим представлением теории МКД. В разложении теории возмущений по величинам неадиабатической связи ридберговских и диссоциативных конфигураций члены второго порядка рассчитывались в рамках квазиклассического подхода. Неадиабатическая связь с вращением не учитывалась. Необходимые для расчёта зависимости адиабатических квантовых дефектов различных серий от параметров ядерной геометрии были получены на основе обработки экспериментальных данных.

Рассчитаны парциальные и полное сечения реакции ассоциативной ионизации атомарного азота и кислорода вблизи порога процесса в зависимости от кинетической энергии относительного движения сталкивающихся частиц. Показано впервые, что сечение реакции имеет ярко выраженную резонансную структуру. Рассчитана температурная зависимость константы скорости реакции АИ диапазоне от 4500 до 7500 К. Результаты теоретических расчетов имеют хорошее согласие с экспериментальными данными.

Гексагональное упорядочение при экспандировании силикатов типа МСМ-41

Парфенов В.А.¹, Кирик С.Д.²

1. ИХХТ СО РАН, г. Красноярск
2. ФГАОУ ВПО «СФУ», г. Красноярск

Силикатные мезопористые мезоструктурированные материалы (МММ) характеризуются высокими показателями удельной поверхности (более $1000\text{м}^2/\text{г}$) и объема пор ($1\text{см}^3/\text{г}$) в сочетании с кристаллографической упорядоченностью пористой структуры. В литературе описана возможность регулирования размера пор в нанометровом диапазоне [1]. В частности, сообщается, что добавление цетилдиметиламина (CDA) позволяет получить материал типа МСМ-41 с размером пор до 10-12нм, при удельном объеме $2.0\text{-}2.5\text{см}^3/\text{г}$. Однако, принадлежность материалов с такими характеристиками к структурному типу МСМ-41 не доказана.

Целью настоящей работы являлось установление предельных размеров экспандирования MCM-41, синтезированных с участием CDA в качестве добавки-экспандера. CDA вводился в раствор синтеза в количествах 0,5-4,0 мольных долей (n) от количества структурирующего агента бромид цетилтриметиламмония (CTABr) при температурах 10-35°C. После ввода TEOS реакционная смесь подвергалась автоклавной обработке при 120°C. После удаления ПАВ прокаливанием при 550°C для полученных образцов выполнялся рентгенографический (PANalytical X'Pert Pro) и газоадсорбционный (ASAP 2420) анализ.

Синтез MCM-41 без участия CDA дает материал с гексагональной укладкой цилиндрических пор и параметром ячейки в диапазоне 42-46Å. Введение CDA при 10°C в количестве $n=0.5$ приводит к смеси MCM-41 ($a=51\text{Å}$) и слоистого MCM-50. С повышением температуры реакционной среды (до 25 и 35°C) параметр решетки MCM-41 растет до 60 и 63Å, соответственно, также растет количество CDA ($n=1.5$ и 2.0) при котором начинает соосаждаться MCM-50. Наблюдаемый на газоадсорбционных измерениях скачек удельного объема до 2.0-2.5см³/г ранее приписывался фазе MCM-41, что приводило к переоценке параметра ячейки до значений 75-90Å. Однако, максимальный наблюдаемый параметр фазово-чистого MCM-41 дает оценку удельного объема не более 1.5см³/г. Учет присутствия двух фаз позволяет объяснить наблюдаемый рост удельного объема. Таким образом, экспериментально показано, что экспандирование с применением CDA имеет ограничение, связанное с морфологическим переходом части продолговатых мицелл CDA-CTABr в пластинчатое состояние, приводящим к формированию ламеллярной фазы MCM-50.

1. T.Barton, L.Bull, W.Klemperer, et al. // Chem. Mater. 1999 (11), 2633-2656.

Влияние топологических ограничений на температурное положение релаксационных переходов полигетероариленов.

Перов Н.С.

ИСПМ РАН, Москва

Обобщены данные динамического механического анализа ряда полигетероариленов с различными функциональными группами в диаминном фрагменте, содержащих в элементарном звене высокополярные группы, способные к образованию сильных межмолекулярных связей, в том числе с полярными низкомолекулярными веществами, включая остаточный растворитель и воду.

Ранее было установлено, что для таких полимеров после удаления низкомолекулярных веществ путем экстракции характерна неравновесная структура с избыточным свободным объемом и, как следствие, высоким уровнем молекулярной подвижности [1].

Показано, что в неэкстрагированных образцах этих же полимеров температурное положение и интенсивность релаксационных переходов определяются способностью функциональных групп образовывать прочные межмолекулярные связи как между макроцепями, так и с полярными молекулами растворителя и воды, в том числе и с образованием устойчивых ассоциатов.

Предложена модель, учитывающая ограничения молекулярной подвижности в системе полигетероарилена – низкомолекулярное вещество. Температурное положение релаксационных переходов в модели зависит от частоты межмолекулярных контактов и возможным экранированием молекулами воды и растворителя части полярных групп полимера. Локализация межмолекулярных контактов определяется природой растворителя. Температурное положение и ширина α -релаксационного перехода в предлагаемой модели определяется протяженностью экранированных участков макроцепи. Используемая расчетная схема [2] включает в себя наборы инкрементов, характеризующих энергию слабого дисперсионного взаимодействия и инкременты сильных специфических молекулярных взаимодействий.

1. Никольский О.Г., Мартиросов В.А., Перов Н.С., Пономарев И.И. Акустические, диэлектрические и механические свойства нового жесткоцепного полигетероарилена - полинафтоиленимидобензимидазола. // Акустический журнал, 2003, № 6.
2. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т.1. Атомно-молекулярный уровень. - М.: Научный мир, 1999.

Исследование каталитических систем полимеризации этилена на основе комплексов никеля с дииминовыми лигандами методом спектроскопии ЭПР

Петровский С.К., Гуринович Н.С., Сараев В.В.
ИГУ, Иркутск

Несмотря на большое количество исследований, в описанном в литературе [1] механизме функционирования постметаллоценовых катализаторов полимеризации этилена (катализаторов Брукхарта) все еще имеются множество пробелов. Описанные в [1] катионные алкильные комплексы никеля наблюдались методом ЯМР только при -78°C , и сами авторы отмечают, что при нагревании этих систем (имеющих темно-синюю окраску) до комнатной температуры окраска сменяется на фиолетовую. Данная окраска характерна скорее для соединений Ni(I), чем Ni(II), а Ni(I), в свою очередь, в ряде случаев играет важнейшую роль в каталитическом процессе [2].

Методом спектроскопии ЭПР было показано, что при добавлении метилалюмоксана (МАО) к раствору NiBr_2L ($\text{L}_1 = \text{N,N}'\text{-бис(2,6-диизо-пропилфенил)диазобутадиен}$, $\text{L}_2 = \text{N,N}'\text{-бис(2,6-диизопропилфенил)-2,3-диметилдиазобутадиен}$, $\text{L}_3 = \text{N,N}'\text{-бис(2,6-диизопропилфенил)-бис(имино)-аценафтен}$ – наиболее распространенные лиганды катализаторов Брукхарта) в толуоле во всех случаях происходит восстановление никеля до Ni(I) . В первом случае (L_1) также был зарегистрирован анион-радикал лиганда. Все системы проявляли активность в полимеризации этилена, причем, в случае с L_1 интенсивность радикала многократно усилилась по сравнению с Ni(I) , а с L_2 был зарегистрирован радикальный сигнал, первоначально отсутствовавший. С L_3 радикальных частиц зарегистрировано не было. С использованием модельных систем была изучена природа анион-радикальных частиц, сделаны выводы о механизме их возникновения в каталитической системе. Мы полагаем, что образование анион-радикальных частиц является «меткой» на перевосстановленный Ni(0) (т.е. на дезактивацию системы), комплексы которого с дииминовыми лигандами, как известно [3], проявляют склонность к переносу электрона на лиганд. В последнем же случае, по-видимому, радикал не регистрируется не в силу отсутствия дезактивации системы, а по причине склонности радикалов L_3 к отщеплению водорода.

1. Leatherman M.D. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 3068-3081
2. Saraev et al. // *J. of Mol. Catal. A: Chem.* 2010. V. 315. № 2. P. 231-238.
3. Klein, A. et al. // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007, 692, P.3156–3166

Геометрическая фаза Берри в спин-зависимых процессах

Пичугина Е.С., Бердинский В.Л.
ОГУ, Оренбург

Геометрическая фаза Берри – фаза, набегаящая при прохождении квантомеханической системой замкнутой траектории в пространстве параметров при циклическом адиабатическом воздействии [1]. Цель работы – проверить, способна ли геометрическая фаза Берри проявляться в спин-зависимых селективных процессах, - новый способ управления спиновой эволюцией.

Рассмотрена эволюция спинового состояния электрон-дырочной или радикальной пары, состоящей из двух частиц с электронными спинами $S=1/2$ в начальном синглетном состоянии:

$$|S\rangle = 2^{-1/2} |\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2\rangle$$

Очевидно, что каждый из спинов находится в некогерентной суперпозиции состояний и описывается матрицей плотности [2]. Эта матрица пропорциональна единичной матрице и, следовательно, не

изменяется при унитарных преобразованиях, описывающих физические воздействия, например, повороты под действием радиочастотных импульсов. В данной работе показано, что последовательные повороты одного из спинов так, чтобы он двигался по замкнутой траектории и возвращался в исходное состояние, переводят радикальную пару в суперпозицию синглетного и триплетного состояний:

$$|\Psi\rangle = \tilde{n}_1|S\rangle + c_2|T_0\rangle.$$

Коэффициенты c_1 и c_2 являются тригонометрическими функциями фазы Берри, появляющейся в результате циклической эволюции одного из спинов. Примесь триплетного состояний может служить физической мерой геометрической фазы Берри. Появление подобной геометрической фазы может изменить вероятность спин-зависимых процессов типа рекомбинации электрон-дырочной или радикальной пары в полупроводниках. Вид замкнутой траектории движения спина $S=1/2$ определяет геометрическую фазу спиновой эволюции. Выбор траектории спиновой эволюции может включать спин-селективную рекомбинацию. Рассмотрены эффекты фазы Берри для различных замкнутых траекторий спиновых эволюции. Предложим способ физического измерения геометрической фазы.

Литература

1. Д.Н. Клышко «Геометрическая фаза Берри в колебательных процессах» УФН, Том 163, № 11, Ноябрь 1993.
2. В.М. Файн. Квантовая радиофизика. Том 1. М: 1972.
3. S. Filipp et al., arXiv:0812.3757v1 [quant-ph] 19 Dec 2008.

Влияние добавок никеля на параметры магнитоэластического эффекта в медно-бериллиевых сплавах, состаренных в постоянном магнитном поле

Осинская Ю.В., Покоев А.В.
СамГУ, Самара

Изучение магнитоэластического эффекта (МПЭ) в твердых телах различного типа является эффективным инструментом изучения природы дефектов и их взаимодействий в магнитных полях [1], что актуально для понимания микроскопических механизмов микропластичности. В работе [2] был установлен заметный МПЭ в модельных Cu-Be сплавах, содержащих 0.5, 1.0, 1.6, 2.7 и 3.0 вес. % Be (остальное – Cu), состаренных в постоянном магнитном поле (ПМП). В данной работе выполнено комплексное экспериментальное исследование влияния добавок Ni (0.4 и 1.0 вес. %) на параметры МПЭ в Cu-Be сплаве с содержанием Be 2.0 вес. % (12,5 ат.%), состаренном в постоянном ПМП с напряженностью 557,2 кА/м (7,0 кЭ) при температуре 350 °С. Образцы для исследований изготовлены

из высокочистых паспортизированных материалов в лаборатории прецизионных сплавов ИФМ УрО РАН. Применяли методы измерения микротвердости, рентгеноструктурного и нейтронного анализа.

Совокупный анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что механизмы влияния ПМП и состава на МПЭ и кинетику старения Cu-Be сплавов определяются спецификой элементарных процессов роста кластеров и зарождающихся фаз в ПМП и последующим их взаимодействием с дислокациями при пластическом деформировании. ПМП влияет на магнитное атомное упорядочение парных атомных комплексов при старении Cu-Be сплавов, создавая магниточувствительные кластеры с наведенной близкой к одноосной суперпаранамагнитности, что и оказывает существенное влияние на наблюдаемый МПЭ. Добавки Ni 0.4 и 1.0 вес. % существенно влияют на кинетику фазообразования и микротвердость сплава. Кроме того, увеличение добавки Ni от 0.4 до 1.0 вес. % не приводит к существенным изменениям уровня микротвердости, но величина МПЭ возрастает от 25 до 35 %. Для окончательного выяснения механизмов формирования МПЭ перспективно получение информации о магнитных корреляциях в рассматриваемых сплавах в области их магниточувствительности, получаемой методами магнитных измерений, малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов и моделирования молекулярной динамики.

[1] Моргунов Р.Б., Бучаченко А.Л. ЖЭТФ **136**, 505 (2009).

[2] Осинская Ю.В., Петров С.С., Покоев А.В., Раджабов А. К., Рунов В.В. ФТТ **54**, 531 (2012).

Распространение предельно коротких импульсов в кремниевых нанотрубках

Конобеева Н.Н.¹, Полунина А.А.¹, Белоненко М.Б.²

¹ВолГУ, Волгоград

²ВИБ, Волгоград

Уже давно отмечен интерес исследователей к нанотрубулам одномерным и многомерным, то есть веществам, имеющим трубчатую структуру. Одним из таких материалов являются углеродные нанотрубки (УНТ), представляющие собой свернутый в цилиндрическую структуру один или несколько слоев углерода [1]. УНТ обладают уникальными электрофизическими свойствами, что привлекает к ним большое внимание теоретиков и практиков в области современной наноэлектроники. Причем в зависимости от способа сворачивания углеродные нанотрубки могут проявлять как металлические, так и полупроводниковые свойства.

Подобно им, только из атомов силицена образуются кремниевые НТ [2], которые к тому же и получают экспериментально [3].

Ожидается, что почти каждое уникальное свойство УНТ будет передано кремниевым нанотрубкам в виду того, что углерод и кремний принадлежат одному семейству в периодической таблице элементов. Но существуют и различия между этими материалами. В частности, большой ионный радиус кремния, обусловленный изогнутой структурой [2], приводит к относительно большой спин-орбитальной щели 1.55 meV. Поэтому кремниевые нанотрубки имеют конечную щель и являются всегда полупроводниками или изоляторами.

Рассмотрено волновое уравнение для электромагнитного поля, распространяющегося в кремниевых нанотрубках, которое решалось численно. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности стабильного распространения предельно коротких импульсов в кремниевых нанотрубках, что может оказаться важным для практических приложений в микроэлектронике, базирующейся на кремнии.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 12-02-31654).

Список литературы

1. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
2. Liu C.-C., Feng W. Yao Y. // Phys. Rev. Lett. 2011. V.107. P.076802.
3. Sha J., Niu J., Ma X., Xu J., Zhang X., Yang Q. Yang, D. // Advanced Materials. 2002. V. 14. P. 1219.

Исследование влияния поляризации угловых моментов на дифференциальные сечения в химической реакции Li + HF.

Попов Р.С.¹, Красильников М.Б.¹, Васютинский О.С.¹, Ронсеро О.²

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

²Instituto de Füsica Fundamental, C.S.I.C., Madrid

В последние годы, в физике большой интерес представляет исследование векторных корреляций в химических реакциях. Актуальность этих исследований заключается в том, что изучение пространственных распределений вращательных угловых моментов молекул, участвующих в бимолекулярном столкновении дает информацию о динамике химической реакции. Кроме того, такие исследования позволяют получить информацию о поверхностях потенциальной энергии и дифференциальных сечениях.

В работе, на основе нового теоретического подхода, проведено теоретическое исследование химической реакции $Li + HF(v_r=0,$

$j_r=3$) \rightarrow LiF(v, j) + H при энергии столкновения реагентов 0.317 эВ. Квантово-механические S-матрицы рассеяния, содержащиеся в коэффициентах передачи анизотропии, рассчитаны на основе метода волновых пакетов, посредством программы MAD-WAVE3. Расчет дифференциальных сечений реакции проводился для случаев изотропных и выстроенных реагентов. Кроме того, были рассчитаны и проанализированы поляризационные моменты продуктов реакции LiF(v, j) для случая изотропного распределения угловых моментов реагентов.

На основе полученных результатов было показано, что существенный вклад в дифференциальное сечение реакции дают молекулы с угловыми моментами j_r , ориентированными перпендикулярно плоскости реакции. В результате анализа поляризационных моментов, характеризующих ориентацию и выстраивание угловых моментов продуктов химической реакции был предложен механизм протекания химической реакции, в ходе которого образуется молекулярный комплекс с ковалентной связью.

Исследование структуры двойного электрического слоя наночастиц серебра в растворах АОТ методом неводного электрофореза

Поповецкий П.С., Булавченко А.И.
ИНХ СО РАН, Новосибирск

Структура двойного электрического слоя наночастиц является одним из ключевых факторов, определяющих стабильность и возможные области применения дисперсных систем. Современные методики исследования электрокинетических свойств наночастиц, основанные на эффекте Доплера, являются высокочувствительными, удобными, но весьма дорогостоящими методами, которые к тому же не покрывают диапазон сверхмалых размеров частиц (<5 нм). Традиционные электрофоретические методы являются простыми и более доступными методами, не имеющими существенных ограничений по размеру частиц. Основным недостатком данных методов являются проблемы детектирования движения частиц.

Нами разработан и апробирован на ряде модельных систем фотометрический метод определения электрофоретической подвижности. Предложенная установка базируется на доступном оборудовании, применима для частиц нано- и микрометрового диапазона размеров, а также для сред с низкой диэлектрической проницаемостью.

При помощи данной методики была исследована зависимость электрофоретической подвижности наночастиц серебра в н-декане от концентрации стабилизатора бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ) в диапазоне 6×10^{-4} – 1 М. На основании полученных данных были схематически выделены 3 концентрационные зоны:

1. До критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в системе практически отсутствуют свободные заряды, способные формировать

диффузную часть двойного электрического слоя (ДЭС). ДЭС имеет структуру плоского конденсатора, ζ -потенциал равен нулю.

2. При концентрации АОТ выше ККМ в системе наряду с наночастицами серебра присутствуют мицеллы АОТ, способные стабилизировать флуктуационные заряды и формировать диффузную часть ДЭС. ζ -потенциал увеличивается с ростом концентрации АОТ.

3. При концентрациях АОТ выше ~ 0.1 М в системе, по-видимому, наблюдается взаимодействие мицелл АОТ и наночастиц серебра, приводящее к смещению границы скольжения от поверхности частицы и снижению величины ζ -потенциала с ростом концентрации АОТ.

Работа при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00092) и Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (государственное соглашение № 8472 от 31 августа 2012 г.).

Фотохимические свойства стирилхинолин-нафтольной диады S3N

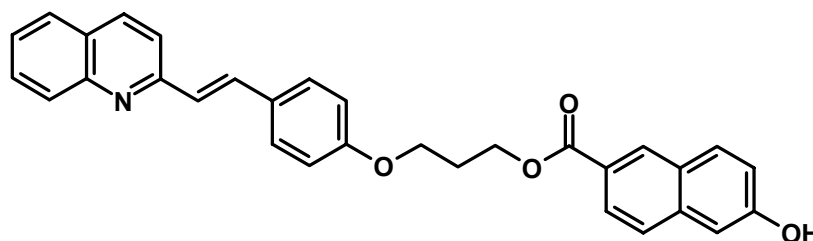
Будыка М.Ф.¹, Гавришова Т.Н.¹, Поташова Н.И.¹, Карпов О.Н.²

1. ФГБУН ИПХФ РАН, г. Черноголовка

2. МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

В данной работе были исследованы спектральные, фотохимические и люминесцентные свойства супрамолекулярной диады S3N.

Диада S3N состоит из фотоактивных фрагментов: стирилхинолина, который может изомеризоваться при облучении светом за счет двойной связи, кроме того, в возбужденном состоянии повышается его основность, и нафтола, у которого в возбужденном состоянии повышается кислотность. Фотоактивные фрагменты соединены триметиленовым мостиком.



Супрамолекулярная диада может существовать в трех формах: нейтральной, протонированной (по атому азота) и депротонированной (по гидроксильной группе). Все три формы вступают в реакцию прямой и обратной фотоизомеризации по стирильному фрагменту. Квантовые выходы транс-цис (φ_{tc}) и цис-транс (φ_{ct}) фотоизомеризации всех форм приведены в таблице.

Соединение	депрот.	0.21	0.31
	Форма	φ_{tc}	φ_{ct}
S3N	нейтр.	0.70	0.64
	прот.	0.74	0.70

Экспериментально показано, что диада S3N моделирует действие разнообразных молекулярных логических вентилях с химическими входными и оптическими выходными сигналами. Одновременное функционирование вентилях "исключающее ИЛИ" (XOR), с выхода которого считывается цифра суммирования, и логического умножения "И" (AND), с выхода которого считывается цифра переноса, дает в результате молекулярный полусумматор.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 10-03-00751-а

Тепловое движение двух включений жидкого свинца, связанных одной дислокацией в алюминиевой матрице

Прокофьев С.И.¹, Йонсон Э.², Дамен У.³

1. ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия
2. Nanoscience Center, NBI, Copenhagen, Denmark
3. NCEM, LBNL, Berkeley, CA, USA

С помощью *in-situ* просвечивающей электронной микроскопии исследовано тепловое движение системы, состоящей из двух включений жидкого Рb диаметром 14 нм и 15 нм, связанных одной закрепленной на концах дислокацией в сплаве Al – 0.65 ат. % Рb, при 447°С (Рис. 1). Наблюдения записывались на видео. В результате их покадровой обработки были получены координаты точек траекторий включений. Траектории показаны внизу на Рис. 1, где они смещены друг относительно друга по вертикали, чтобы избежать перекрытия.

Показано, что включения хаотически осциллируют вблизи линии дислокации. Это связано с их отталкиванием друг от друга и от закрепленных концов дислокации, что обусловлено ее линейным натяжением [1-3].

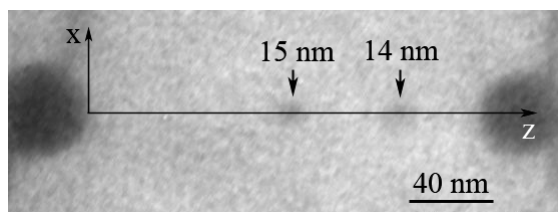


Рис. 1

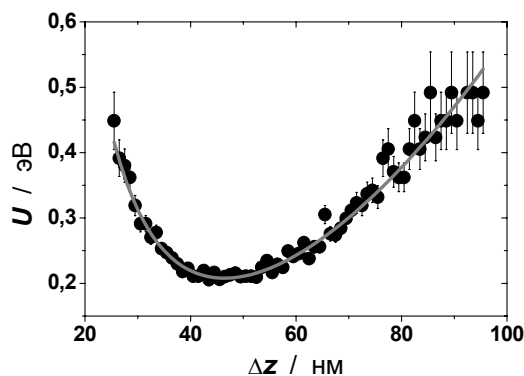


Рис. 2

Из данных эксперимента получены эффективные потенциалы, в которых осциллируют включения, и эффективный потенциал их взаимодействия (Рис. 2),

который очень хорошо описывается (линия на Рис. 2) выражением $U(\Delta z) = \frac{1}{2}U_m[(\Delta z/\Delta z_m)^2 + (\Delta z/\Delta z_m)^2] + U_0$, где $\Delta z_m = 46.4$ нм и $U_m = 0.26$ эВ соответствуют его минимуму, а $U_0 = -0.05$ эВ учитывает его реальную глубину. Взаимодействие включений должно приводить к их коррелированному движению. Действительно, показано, что их тепловое движение характеризуется рядом корреляций.

1. S. Prokofjev, V. Zhilin, E. Johnson, et al., Def. Diff. Forum 237-240 (2005) 1072.
2. E. Johnson, S. Prokofjev, V. Zhilin, U. Dahmen, Z. Metallk. 96 (2005) 1171.
3. S.I. Prokofjev, E. Johnson, V.M. Zhilin, U. Dahmen, Adv. Sci. Technol. 46 (2006) 98.

Изучение реакции полного окисления метана на Pd/Al₂O₃ катализаторах методом *in situ* РФЭС

Просвирин И.П., Худорожков А.К., Каичев В.В., Матвеев А.В., Бухтияров В.И.
ИК СО РАН, Новосибирск

В данной работе методом *in situ* РФЭС проведено исследование реакции полного окисления метана на нанесенных алюмопалладиевых катализаторах в зависимости от начального состояния и размера частиц активного компонента. Был приготовлен ряд образцов высокодисперсных катализаторов с моноразмерными частицами палладия в диапазоне от 1 до 10 нм, которые предварительно были охарактеризованы методами ПЭМ, EXAFS и хемосорбции по водороду.

In situ эксперименты проводились на фотоэлектронном спектрометре VG ESCALAB "High Pressure", который позволяет записывать РФЭС-спектры при давлении газа или реакционной смеси над образцом до 0.1 мбар. Для корректной идентификации зарядового состояния палладия непосредственно в условиях реакции, предварительно был исследован ряд реперных соединений с различными степенями окисления палладия (0, +2).

Проведение *in-situ* экспериментов выявило изменения зарядового состояния активного компонента, происходящие в ходе каталитической реакции. В реакционной смеси при соотношении реагентов O₂/CH₄=4/1 и температуре T=430°C, степень окисления палладия изменяется от металлического Pd⁰ (E_{св}=335.1±0.1 эВ) до смешанно-оксидного Pd⁰-PdO (E_{св}=335.8±0.2 эВ), при этом активность образца в реакции полного окисления метана возрастает. Для образцов, в которых активный компонент изначально находился в виде оксида PdO (E_{св}=336.6±0.1 эВ), в тех же самых условиях реакции наблюдается сдвиг пика Pd3d в сторону меньших значений связи (E_{св}=335.9 эВ). Это может свидетельствовать о том, что вне зависимости от исходного состояния палладия в образцах, в условиях реакционной среды происходит изменение его исходного зарядового состояния (Pd⁰ или PdO) на металл-оксидное, которое, по-видимому, и является активным в полном

окислении метана. Исследование окислительно-восстановительной лабильности палладия показало, что полное восстановление PdO до Pd⁰ метаном происходит при температурах 200-300°C, тогда как окисление металлической фазы до PdO в атмосфере кислорода в течение 6 часов даже при температуре 400°C приводит только к образованию металл-оксидной фазы с $E_{св}=335.8\pm 0.2$ эВ, что говорит о высокой стабильности данного смешанного состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант РФФИ 12-03-33045 мол_а_вед).

Моделирование рекомбинации атомов в поверхностном слое твердого тела

Простнев А.С., Шуб Б.Р., Черныш В.И., Гостева Н.Н.
ИХФ РАН, Москва

В данном сообщении представлены результаты численного моделирования рекомбинации примесных атомов на квадратной решетке при диффузии в плотном поверхностном слое, инициированной диффузией вакансий. Решетка, заполненная некоторым количеством инертных атомов основного слоя и реагирующих примесных атомов, содержала 16384x16384 узла. Использовался метод молекулярной динамики Жилепси, адекватно описывающий кинетику в многокомпонентных средах. Диффузия осуществлялась посредством скачков в ближайший соседний узел. Реакция происходила при встрече примесей в соседних узлах, при успешной реакции оба примесных атома удалялись, оставляя после себя пару вакансий. В расчетах варьировались концентрации примесей и вакансий, а также частоты скачков решеточных и примесных атомов в пустой узел и реакционного прыжка.

Расчеты показали, что при малых концентрациях радикалов кинетика рекомбинации подчиняется хорошо известным законам поверхностных диффузионно-контролируемых реакций с учетом сложной зависимости коэффициента диффузии примеси от концентрации вакансий, обусловленной особенностями диффузии на перколяционных кластерах [1]. При увеличении начальной концентрации примесей появляется нелинейность, связанная с увеличением концентрации вакансий по мере выгорания реагента. Как показано в работе [1], при степени заполнения поверхности вакансиями ~0.3 происходит резкое увеличение подвижности примесей. Аналогичный эффект наблюдался и в данной работе — эффективная константа скорости имела сильную зависимость от времени, причем резкий рост константы скорости происходил как раз в вышеуказанной области концентрации вакансий. Такая особенность реакции ассоциативной рекомбинации в исследованной системе делает невозможным ее описание уравнениями формальной кинетики.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, гранты 12-03-00201 и 11-03-00342.

[1] А.С. Простнев, Б.Р. Шуб, “Химическая физика”, 2013, Т. 32, №8.

Микроструктура и сенсорные свойства нанокристаллических ферритов $Zn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$

Казин А.П.¹, Прусаков В.Е.², Румянцева М.Н.¹, Гаськов А.М.¹

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

² ИХФ РАН, г. Москва

Исследованы микроструктура, кислотные свойства поверхности и сенсорные характеристики нанокристаллических ферритов цинка $Zn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$. Ферриты синтезированы пиролизом при 800°C аэрозоля, полученного воздействием ультразвука на водный раствор смеси нитратов Zn^{2+} и Fe^{3+} в заданном молярном соотношении металлов ($x = -0,01; -0,05; 0; 0,05; 0,01; 0,02; 0,05$). Синтезированные высокодисперсные образцы дополнительно отжигались в атмосферном воздухе при 500°C в течение 24 часов.

Микроструктура образцов определена методами мессбауэровской спектроскопии (при температурах 300, 78 и 16 К) и рентгенофазового анализа. Кислотные свойства поверхности охарактеризованы методом температурно-программируемой десорбции NH_3 .

Сенсорные исследования проводились измерением сопротивления чувствительного слоя *in situ* при циклической экспозиции в чистом воздухе и смеси воздуха с аммиаком с содержанием NH_3 20 ppm. Сенсорный сигнал рассчитывался как отношение сопротивления в смеси и в воздухе.

По данным мессбауэровской спектроскопии образец $ZnFe_2O_4$ ($x=0$), характеризующийся средним размером нанокристаллитов (d_{XRD}) ~20нм, имеет, как и массивный $ZnFe_2O_4$, структуру нормальной шпинели, где октаэдрические позиции полностью заняты катионами Fe^{3+} . Для образцов феррита цинка с содержанием железа, повышенным ($x>0$) по сравнению со стехиометрическим, мессбауэровские данные указывают на образование наряду со стехиометрическим $ZnFe_2O_4$ примесной фазы наноразмерного оксида железа $\alpha-Fe_2O_3$ в согласии с данными рентгенофазового анализа. Для образцов феррита цинка с пониженным содержанием железа ($x<0$) мессбауэровские измерения показывают образование стехиометрического $ZnFe_2O_4$ без примеси других железосодержащих фаз.

Измерения сенсорных характеристик в ряду $Zn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ показали колебание сенсорного сигнала для образцов с $x = -0,1 \div 0,05$ в пределах 1,1-1,3. Для образцов с $x = 0,1 \div 0,2$ сенсорный сигнал значительно возрастает до 2,1-2,2. Проведен анализ зависимости величины сенсорного сигнала для синтезированных образцов феррита цинка от состава и процентного содержания поверхностных кислотных центров различной силы.

Работа поддержана РФФИ, проекты №№11-03-00089, 12-03-12001

Синтез, свойства и закономерности горения простых эфиров диметилонитраминов.

Пятаков Н.Ф., Вьюнова И.Б., Новиков С.С.
ИХФ РАН, Москва

Показано, что введение кислородсодержащих группировок [1], в частности простой эфирной связи, в структуры молекулы алкилнитраминов улучшает их горение. Наибольшими скоростями горения обладают циклические эфиры, наименьшими – алкиловые эфиры диметилполиметиленнитраминов.

Для алкилоксиметилнитраминов, содержащих 3 и 4 нитраминные группы, стационарное горение становится возможным только при значениях давления азота в бомбе, превышающих определенный уровень (40 атм.), в том числе и диаллиловый эфир тетранитразанонандиола-1,9 (ДАЛ-4) (кислородный баланс (КБ) = 73,8, $T_{пл}=140^{\circ}$). Диаллиловый эфир тринитразагептандиола-1,7, $n=3$, (КБ = 96%), содержащий две аллильные двойные связи и низкую (46°) температуру плавления ($T_{пл}$), начинает устойчиво гореть при давлении $P>120$ атм.; диэтиловый (ДЭТ-3), (КБ= 87%) и диизопропиловый (ДИП-3) (КБ= 105%) эфиры, имея примерно равный с ДАЛ-3 КБ и более высокие температуры плавления, не горят при исследованном интервале давлений ($1\leq P\leq 150$ атм).

Введение эфирной связи в молекулу циклического нитрамина, содержащую этилендинитраминную группировку, например в случае $(CH_2NNO_2CH_2)_2NNO_2$, тринитазациклогептана, гептоген (ГПГ) ($T_{пл}=165^{\circ}C$, $R_{кр}=7,5$ кбар, $U_{л100}=7,7$, $P_{min}=15$ атм, КБ=-41%, $\nu=0,5$), как правило, понижает температуру плавления, повышает кислородный баланс, снижает чувствительность и понижает скорость горения. При этом, из экспериментальных данных о зависимости скорости горения от давления для веществ: диоксиоктогена (ДОК), $O(CH_2NNO_2CH_2)_2O$ ($T_{пл}=264^{\circ}C$, КБ=-46%) и оксигептогена (ОГП), $O(CH_2NNO_2CH_2)_2$ ($T_{пл}=155^{\circ}C$, $R_{кр}=9,6$ кбар, $U_{л100}=3,7$, $P_{min}=65$ атм, КБ=-58%, $\nu=0,7$), следует что при давлении 115 атм значения массовых скоростей горения совпадают. Оксигексоген $CH_2(NNO_2CH_2)_2O$ (при кислородном балансе=-36% и $T_{пл}=98^{\circ}$) имеет наибольшую скорость горения среди циклических оксанитраминов в исследованном интервале давлений.

Проведены расчеты и экспериментально определены ряд основных макромолекулярных характеристик нитраминов, в том числе теплоты взрывчатого превращения и скорости детонации. Отмечена корреляция взрывчатых свойств: чувствительности к удару, теплоты взрыва и скорости горения.

Литература:

Пятаков Н.Ф., Вьюнова И.Б., Новиков С.С. Химическая физика. Т. 27, № 12, с. 46-51.

Влияние условий отжига на состав тонких пленок CZTS, полученных методом одностадийного электроосаждения

*Ракитин В.В.*¹, *Михайлов П.А.*², *Гапанович М.В.*¹, *Домашнев И.А.*¹,
*Колесникова А.М.*¹, *Новиков Г.Ф.*¹

1. ИПХФ РАН, г. Черногоровка

2. МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Тонкие пленки CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) применяются для создания солнечных батарей [1]. В состав данных соединений входят элементы, которые широко распространены в природе, кроме того, они малотоксичные и экологически безопасны [2, 3].

Образцы тонкопленочных соединений CZTS были получены методом одностадийного электроосаждения из буферных растворов, содержащих 0.02 М CuSO_4 , 0.01 М ZnSO_4 , 0.02 М SnSO_4 и 0.02 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В качестве раствора-комплексобразователя и буферной смеси выступала смесь 0.2 М Na_3Cit и 0.1 М H_2Tart . Электрохимическая ячейка состояла из 3М ХСЭ (электрод сравнения), графитового контрэлектрода и стекла, покрытого Мо (катод). Электроосаждение проводили при $t=+25\pm 1^\circ\text{C}$ в течение 45 минут. Диапазон потенциалов от -922 до -1122 mV с шагом 50 mV. В дальнейшем образцы подвергались отжигу в инертной атмосфере и в атмосфере серы при температуре $t=550^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Отожженные образцы CZTS были проанализированы методами РФА, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, оптической спектроскопии и СЭМ.

Установлено, что оптимальным потенциалом осаждения, при котором получают стабильные пленки, является -1022 mV ($E_g=1.50$ эВ). Анализом спектров РФА показано, что пленки, отожженные в инертной атмосфере, содержат примесные фазы, тогда как пленки, отожженные в атмосфере серы, являются однофазными. Данные СЭМ свидетельствуют, что образцы представляют собой наночастицы размером ~ 50 нм, образующие конгломераты ~ 600 нм, что согласуется с литературными данными. На основании результатов рентгенофлуоресцентного анализа была установлена формула образцов, полученных при потенциале -1022 мВ ($\text{Cu}_{0,93}\text{Zn}_{0,14}\text{Sn}_{1,86}\text{S}_4$). Обедненность пленок цинком, по-видимому, связана с наиболее низким из всех элементов потенциалом восстановления. Повышенное содержание олова в образцах - следствие более низкой, чем у меди устойчивости комплексов.

1. Schorr S. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2011. V. 95. p. 1482 – 1488.
2. J. Li, T. Ma, W. Liu, G. Jiang, C. Zhu. // Applied Surface Science. 2010. V.258, Iss.17. p. 6261 – 6265.
3. Mitzin D.B., Gunawan O., Todorov T.K., Wang K., Guha S. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2011, V. 95. p. 1421 – 1436.

Влияние носителя на строение и каталитические свойства Pd и Ni катализаторов гидродегидрохлорирования

Ростовщикова Т.Н.¹, Локтева Е.С.¹, Голубина Е.В.¹, Яшина Л.В.¹, Явсин Д.А.²

1 - МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2 - ФТИ имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

В работе проанализирована взаимосвязь структуры и электронного строения катализаторов, полученных осаждением наночастиц Pd и Ni на углеродные (ВОПГ, сибунит, наноалмаз) и оксидные (SiO_2 , Al_2O_3) носители методом лазерного электродиспергирования (ЛЭД) с закономерностями их каталитического действия в газофазном гидродегидрохлорировании хлорбензола. Преимущества метода ЛЭД для формирования модельных катализаторов связаны с равномерным покрытием внешней поверхности носителя сферическими наночастицами металла одного размера и независимостью размера частиц от степени заполнения поверхности и природы подложки. Для всех использованных носителей уменьшение содержания металла до 10^{-4} - 10^{-3} вес.% приводило к усилению каталитической способности и в ряде случаев даже к увеличению конверсии хлорбензола. Причиной высокой активности катализаторов со столь низким содержанием металлов может быть, наряду с оптимальным размером частиц около 2.0 нм, изменение электронного состояния металла на поверхности катализатора в силу химического и физического взаимодействия наночастиц между собой и с носителем. Согласно данным РФЭС Ni и Pd на поверхности Al_2O_3 и наноалмаза присутствуют главным образом в окисленном состоянии, а на графитовых и кремниевых подложках наночастицы включают преимущественно металлическую фазу. В случаях сильного химического взаимодействия изолированных наночастиц Ni и Pd с носителем, когда металл находится в основном в окисленном состоянии, гидродегидрохлорирование осуществляется уже при температурах 50-150°C. Когда в составе наночастиц сохраняется металлическое ядро (оксид кремния, сибунит) высокие начальные и стационарные значения конверсии хлорбензола достигаются при температурах 250-350°C. Катализаторы на основе наночастиц Pd более активны и стабильны в условиях гидродегидрохлорирования по сравнению с никель-содержащими системами, их активность достигает $(10^6 - 10^7)$ ч⁻¹ и сохраняется в течение десятков часов. Увеличение доли окисленного состояния в образцах с низким содержанием металла, подтвержденное данными РФЭС, может быть одной из причин их высокой каталитической активности. Однако преобладание оксидной фазы в составе наночастиц уменьшает их стабильность в условиях гидродегидрохлорирования. Обсуждаются возможные причины найденной корреляции строения и свойств катализаторов на разных носителях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 11-03-00403, 11-03-00342 и 13-03-00613).

Получение и исследование темновых и фотоэлектрических характеристик полимерных композитов с магнитными наночастицами

*Румянцев Б.М.¹, Бибиков С.Б.¹, Берендяев В.И.², Коварский А.Л.¹,
Леонтьев В.Л.³*

¹ИБХФ РАН им.Н.М.Эмануэля, Москва

²ГНЦ НИФХИ им.Л.Я.Карпова, Москва

³ИМЕТ им. А.А.Байкова, Москва

Для композитов поливинилпирролидона и поливинилового спирта с магнитными наночастицами (МНЧ) магнетита, полученных из водного раствора, обнаружено сильное влияние концентрации частиц и образования их линейных агрегатов на темновую проводимость пленок композитов. Агрегирование и образование проводящих цепочек МНЧ приводит к существенному (на порядок и более) необратимому росту темновой проводимости при умеренном нагреве образца при достаточно высоком содержании частиц. При низком содержании МНЧ и отсутствии линейных агрегатов изолированные частицы служат центрами захвата носителей.

Для композитов ряда оригинальных органорастворимых фотопроводящих полиимидов (ПИ) на основе тетрафенилбензидина с различными МНЧ (Ni, Cu-Ni, магнетит) и полиалканэфиримидом в качестве стабилизатора обнаружено влияние магнитных частиц на фотоэлектрическую чувствительность и квантовый выход фотогенерации носителей тока, измеряемый электрофотографическим методом. Наиболее сильное положительное влияние наблюдается для ПИ с выраженным межцепным донорно-акцепторным взаимодействием с переносом заряда, более слабое (или отрицательное) влияние наблюдается для других ПИ со слабым внутрицепным взаимодействием с переносом заряда. Наряду с фоточувствительностью в случае положительного влияния наблюдается и снижение остаточного потенциала для пленок композитов. Рассмотрены возможные механизмы влияния МНЧ : магнитные спиновые эффекты, влияние на дрейфовую длину носителей, рассеяние света на частицах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант 12-03-00564-а

Влияние магнитных наночастиц на магнитные спиновые эффекты в фотопроцессах (люминесценция и фотопроводимость) в полимерных композитах полиалканэфиримидах с рубреном

Румянцев Б.М.¹, Берендяев В.И.², Леонтьев В.Л.³

¹ИБХФ РАН им. Н.М.Эмануэля, Москва

²ГНЦ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

³ИМЕТ РАН им. А.А.Байкова, Москва

Одной из уникальных особенностей рубрена и его фотопродуктов является высокая ($\pm 36\%$) чувствительность основных фотопроцессов (люминесценция, фотопроводимость) к внешним магнитным полям ($H < 300$ Э). Чувствительность в высоких полях ($H > 1$ кЭ) обусловлена двухтриплетным распадом синглетных возбуждений [1]. В слабых полях ($H < 100$ Э) высокая чувствительность к магнитному полю возникает при образовании микрокристаллов в вакуумносублимированных пленках. Используются полимерные композиты рубрена на основе полиалканэфиримидов (с содержанием 70-95% вес.). Обнаружена интенсивная люминесценция пленок композитов при возбуждении в полосе поглощения рубрена (400-540 нм, регистрация $\lambda > 600$ нм) и высокая фотоэлектрическая чувствительность с квантовым выходом фотогенерации заряженных носителей тока, зависящим от электрического поля: $\beta(E) \sim E^n$ ($n = 1, 2, 1, 4$). Обнаружено также тушение люминесценции пленок композитов (до 10%) и снижение фототока $i_{\text{ф}}$ (на 2-3%) в слабом магнитном поле ($H < 100$ - 200 Э) при комнатной температуре.

Обнаружено, что введение добавки магнитных наночастиц (МН) (Cu-Ni с содержанием 6% вес.[2]) приводит к уменьшению максимальной абсолютной величины слабополюсного магнитного эффекта как на интенсивности люминесценции (с $\Delta L/L = -10\%$ до -7% в композитах с МН), так и на фототоке (с $-(2-3)\%$ до $-(1,8-2,3)\%$ соответственно). Это уменьшение объясняется в работе влиянием собственного магнитного поля МН H_0 . Хотя эти поля направлены хаотически, магнитные спиновые эффекты, определяемые квадратом напряженности поля, отличны от нуля. Сравнивая их экспериментальные значения для образца с МН и без МН, находим, что значение напряженности $H_0 = 10$ Э. Примерно такое же значение H_0 можно найти и из значений магнитного эффекта на фототоке, хотя в этом случае точность определения его значительно ниже (0,5%).

1. Б.М.Румянцев, В.И.Лесин, Е.Л.Франкевич. Оптика и спектроскопия, 1975, т.38, с.89-93

2. О.А.Kuznetsov, О.N.Sorokina, V.G.Leontiev et al. Journ. of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, v.311, pp. 204-207.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант 12-03-00564-а

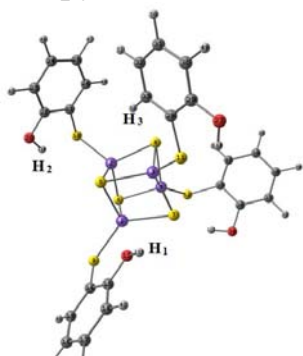
Изучение структуры и свойств [4Fe4S] кластера металлопротеина методом DFT

Савостина Л.И.¹, van Gastel M.², Lubitz W.²

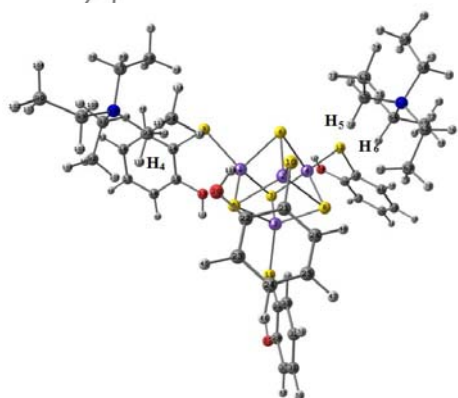
1. КФТИ КазНЦ РАН, Казань

2. Max Planck Institute for Chemical Energy Conversion, Mülheim an der Ruhr (Germany)

Одной из важных задач современной биофизики является изучение структуры и свойств металлопротеина, содержащего железо-серные кластеры [4Fe4S]⁺. Подобные соединения в основном состоянии со спином S=1/2 были обнаружены в некоторых энзимах, где они выполняют важную роль в метаболических реакциях с переносом протона. Учет антиферромагнитного связывания в соединениях, содержащих атом железа, и его влияние на параметры спектров ЭПР – задача весьма нетривиальная.



Для синтетического соединения [Et₄N]₂[Fe₄S₄(SC₆H₅OH)₄]⁻ в основном состоянии со спином S=1/2 проведены квантовохимические расчеты геометрических параметров и констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона с атомами водорода. Расчеты проводили методом DFT с использованием функционалов BP86, B3LYP, TPSSh и базисных наборов - SVP, TZVP в рамках программного пакета ORCA [1] на компьютерном кластере Mordred в Max-Planck-Institute für Chemische Energiekonversion (Mülheim an der Ruhr, Germany). При расчетах констант СТВ был использован ряд приближений: метод broken symmetry, расчет параметров ЭПР с учетом спин-



проекционного коэффициента *K*. В работе расчеты коэффициента *K* проводили тремя методами, разработанными под руководством Noodleman [2] и Neese [3].

Установлено, что для синтетического соединения [Et₄N]₂[Fe₄S₄(SC₆H₅OH)₄]⁻ все методы дают удовлетворительное согласие с экспериментом. При этом наблюдается хорошее соответствие рассчитанных констант СТВ с экспериментальными данными для атомов водорода H₁, H₂ и H₃ [4] и занижение величины констант СТВ для остальных атомов водорода (см. рис.).

[1] Neese F. // *Comp. Mol. Science* **2**, 73 (2012).

[2] Noodleman L. // *Inorg. Chem.* **30**, 246 (1991).

[3] Pantazis D.A. et al. // *Chem. Eur. J.* **15**, 5108 (2009).

[4] Pape L.L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 9771 (1997).

Реакционная способность поверхностных форм кислорода MoVTеNb оксидных катализаторов в парциальном и глубоком окислении углеводородов

*Садовская Е.М.¹, Гончаров В.Б.¹, Ищенко Е.В.¹, Андрушкевич Т.В.¹,
Фролов Д.Д.², Морозов И.В.²*

1. ИК СО РАН, Новосибирск

2. МГУ, Химический факультет, Москва

Селективное окисление парафиновых углеводородов в олефины, альдегиды, кислоты и нитрилы является одним из важнейших направлений в гетерогенном катализе. Наиболее существенный прогресс в этой области связан с открытием в девяностых MoVTеNb оксидной системы. В этой системе существуют несколько оксидных фаз - орторомбическая M1, псевдогексагональная M2, фаза структурного типа Mo₅O₁₄. В зависимости от фазового состава селективность MoVTеNb катализаторов кардинально меняется. Исследование каталитических свойств индивидуальных фаз (с более чем 95% содержанием основной фазы) показало, что в реакциях окисления пропана, пропилена, акролеина и этанола селективность по продуктам парциального окисления падает в одной и той же последовательности M1 > M2 > Mo₅O₁₄.

Предполагая, что различия по селективности связаны с различным состоянием кислорода, мы провели исследование изотопного обмена кислорода на этих фазах. Было выявлено наличие относительно слабосвязанного, по сравнению с кислородом решетки, диссоциативно-адсорбированного кислорода, концентрация которого изменяется в ряду: Me₅O₁₄ > M2 > M1.

Используя полученные изотопно-кинетические характеристики адсорбированного и решеточного кислорода, мы попытались идентифицировать эти формы в условиях *in situ* в реакции окисления этанола. Основная идея экспериментов заключалась в следующем: в стационарном режиме протекания реакции производилась замена ¹⁶O₂ на ¹⁸O₂ в реакционной смеси и с помощью масс-спектрометра регистрировались изменения доли изотопов ¹⁶O и ¹⁸O в продуктах реакции. Численный анализ динамики переноса ¹⁸O в продукты показал, что доля изотопа ¹⁸O в уксусной кислоте соответствует доле ¹⁸O в кислороде решетки, в то время как доля ¹⁸O в CO₂ близка к доле ¹⁸O в слабо связанном адсорбированном кислороде. Таким образом, на основании проведенного исследования было сделано заключение: более высокая селективность в парциальном окислении фазы M1 обусловлена сравнительно низкой концентрацией слабо связанного адсорбированного кислорода, участвующего в глубоком окислении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 11-03-00584а.

Хемилюминесценция при распаде эндопероксида 1,4-диметилнафталина в присутствии бета-дикетонатных комплексов Nd(III), Yb(III) и Eu(III)

Сафаров Ф.Э.¹, Казаков Д.В.^{1,2}

1. ИОХ УНЦ РАН, г. Уфа

2. ИНК РАН, г. Уфа

Пероксиды традиционно используются в органическом синтезе и в качестве инициаторов радикальных процессов [1]. Велика роль перокси-соединений в биохимии, а также в механизмах генерации света в химических и биологических системах [2]. Одними из важнейших реакций с участием пероксидов являются трансформации, приводящие к синглетному кислороду – окислителю и важному интермедиату химических и биохимических процессов [2]. К таковым относятся реакции эндопероксидов, в которых $^1\text{O}_2$ генерируется с высоким выходом в результате разложения пероксида на исходный углеводород и кислород.

В настоящей работе сообщается о хемилюминесценции в видимой и ближней инфракрасной области спектра, возникающей при распаде эндопероксида 1,4-диметилнафталина (CHCl_3 , 55 °С) в присутствии β -дикетонатных комплексов $\text{Nd}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Yb}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где L: 2,2-диметил-6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-3,5-октандион, 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетон и ацетилацетон. Показано, что эмиттерами свечения являются возбужденные ионы лантаноидов с максимумами излучения при $\lambda = 870$ и 1060 нм для Nd(III), 990 нм для Yb(III) и 615 нм для Eu(III), а ключевую роль в механизме хемилюминесценции играет синглетный кислород, образующийся при разложении эндопероксида. Аналогичные результаты получены при разложении эндопероксида на поверхности силикагеля в присутствии нанесенных на него хелатов Nd(III), Yb(III) и Eu(III). Возбуждение лантаноидов может происходить как по механизму передачи энергии с димоля синглетного кислорода, так и в результате окисления их лигандов синглетным кислородом, с последующей передачей выделяющейся в этом процессе энергии на Ln(III).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Отделения химии наук о материалах (№1 – ОХ) “Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов”.

1. The Chemistry of Peroxides, Ed. Z. Rappoport, Patai Series, Wiley, Chichester, 2006, Vol. 2.
2. W. Adam, D.V. Kazakov, V.P. Kazakov, *Chem. Rev.*, 2005, 105, 3371.

Молекулярно-динамическое моделирование распространения фронта горения в ТЭНе

Сергеев О.В., Янилкин А.В.
ВНИИА им. Н. Л. Духова, Москва

Одной из моделей развития детонации в конденсированных ВВ при ударно-волновом воздействии является концепция "горячих точек". Согласно этой модели, первоначальное инициирование реакции происходит на различных дефектах и неоднородностях, на которых локализуется энергия при прохождении ударной волны. Эта локализация приводит к разогреву вещества в области дефекта ("горячей точке"), при этом температура может достигать для ударных волн порядка 1 ГПа значений 10^3 К и более [1]. В такой области может начаться реакция с тепловыделением, достаточным для воспламенения соседних слоев вещества. Если горение распространяется достаточно быстро, объединение фронтов горения нескольких горячих точек может привести к детонации. Поэтому представляет интерес определение скорости роста сформировавшейся горячей точки в различных внешних условиях.

В работе методом молекулярной динамики с реакционным потенциалом межатомного взаимодействия ReaxFF [2] исследуется распространение плоского фронта горения в монокристалле ТЭНа из первоначально нагретого слоя. На основании данных о порядке химических связей, получаемом в расчете, выделяются связанные кластеры атомов, что позволяет анализировать изменение состава в разных частях расчетной ячейки с течением времени. Сравниваются критерии, по которым можно определять скорость фронта горения, в расчетах используется определение на основе анализа изменения химического состава. Показано, что скорость горения зависит от направления в кристалле. Рассматривается кинетика химических превращений, определяются основные реакции, по которым идет образование продуктов. Исследуется зависимость скорости распространения горения от внешнего давления в диапазоне от нормального давления до 30 ГПа, показано, что в рассматриваемом интервале давлений она линейно растет от 50 до 320 м/с. Результаты сопоставляются с данными, полученными в экспериментах и квантовых расчетах.

1. Г.И. Канель, С.В. Разоренов, А.В. Уткин, В.Е. Фортов. Ударно-волновые явления в конденсированных средах // М.: Янус-К, 1996. —408 с.
2. A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W. Goddard III. // J. Phys. Chem. A **105**, 9396–9409 (2001).

Структура межфазной границы электрод/электролит в присутствии комплекса катиона аммония с криптаном 2.2.2.

Свиридова Л.Н., Стенина Е.В., Стенин В.Ф.
МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

Исследована структура межфазной границы электрод/электролит в присутствии комплекса катиона аммония с макробициклическим лигандом – криптаном 2.2.2. (КР состава $C_{18}H_{36}N_2O_6$). Включение катионов во внутримолекулярную полость макробициклического лиганда преобразует маленькие неорганические катионы в большие почти сферической формы комплексные катионы (криптаты) с малой поверхностной плотностью заряда, в связи с чем взаимодействие таких комплексов с молекулами растворителя и присутствующими в растворе ионами существенно ослабляется. Исследование адсорбции криптата аммония $[NH_4^+ \subset 2.2.2.]$ проведено методом спектроскопии электрохимического импеданса в водных растворах 0.1М NH_4Cl с добавками КР в концентрации $10^{-6} - 10^{-3}$ М. Полученные C, E - зависимости (C - дифференциальная емкость, E – потенциал электрода) свидетельствуют о его высокой поверхностной активности (широкая область потенциалов адсорбции и достижение предельного заполнения поверхности при очень низких (10^{-6} М) концентрациях комплекса).

На основе метода регрессионного анализа рассчитаны адсорбционные характеристики $[NH_4^+ \subset 2.2.2.]$ с использованием всего массива экспериментальных данных (I), а также участков C, E -зависимостей, относящихся к отрицательным (II) и положительным (III) зарядам электрода. Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии заряда электрода на свойства адсорбционного слоя криптата аммония. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных в предположении постоянства адсорбционных характеристик адсорбата C, E -зависимостей позволяет заключить, что наиболее устойчивый к изменению заряда адсорбционный слой формируется на отрицательно заряженной поверхности электрода. Различие в адсорбционном поведении криптатных комплексов при варьировании заряда электрода обнаружено и для других катионных комплексов КР и может быть объяснено их взаимодействием с анионами фонового электролита. Это взаимодействие в наибольшей степени проявляется при положительных зарядах поверхности электрода, когда наблюдается избыток анионов в двойном электрическом слое.

Высокочувствительный магнитометр на основе эффекта гигантского магнитного импеданса в аморфных ферромагнитных микропроводах

Скомаровский В.С.^{1,2}, Гудошников С.А.^{1,2}, Козлов А.Н.¹, Ноздрин А.Г.³

¹ИЗМИРАН, г.Москва, Троицк.

²ООО «Макриэл системс», г. Москва, Троицк.

³МГТУ МИРЭА, г. Москва.

В аморфных микропроводах в стеклянной оболочке на основе кобальта с отрицательной константой магнитострикции наблюдается эффект гигантского магнитного импеданса (ГМИ) [1]. На основе подобных микропроводов возможно создание малогабаритных ГМИ магнитометров и градиометров с чувствительностью по магнитному полю порядка единиц пикоТесла [2]. В данной работе представлены конструкция и основные характеристики однокомпонентного магнитометра для измерений слабых магнитных полей в диапазоне частот 0-10 кГц, в котором в качестве магнитного сенсора использовался аморфный ферромагнитный микропровод в стеклянной оболочке.

Магнитный сенсор в виде отрезка микропровода длиной 10 мм состава Co-Fe-B-Si и диаметром ферромагнитной жилы порядка 20 мкм возбуждался синусоидальным током частотой 4 МГц, амплитудой 2 мА и постоянным током ~ 1 мА [3]. Для регистрации сигнала поперечной компоненты импеданса микропровода вокруг микропровода была намотана приемная катушка диаметром 0.5 мм, 80 витков медного провода.

В качестве регистратора использовалась электронная схема содержащая усилители, фазовый детектор и цепь обратной связи. В режиме замкнутой обратной связи магнитометр позволял измерять приложенные магнитные поля вдоль оси микропровода с максимальной амплитудой ± 100 мкТ, характеризовался динамическим диапазоном выше 120 дБ и частотным диапазоном по малому сигналу 0 - 10 кГц. В режиме разомкнутой обратной связи достигалась максимальная чувствительность, соответствующая эквивалентному магнитному шумовому сигналу на уровне 10 рТ/Гц^{1/2} на частотах ~ 100 Гц. Разработанный ГМИ-магнитометр использовался при измерениях остаточных полей магнитных экранов, в мерах магнитной индукции для компенсации вариаций магнитного поля Земли и при исследовании полей рассеяния слабомагнитных объектов.

[1] M. Phan and H Peng. Prog. Mater. Sci. 53, 323 (2008).

[2] T. Uchiyama, S. Nakayama, K. Mohri, K. Bushida, Phys. Status Solidi A 206, N4, 639-643, (2009).

[3] В.С. Скомаровский, С.А. Гудошников, Н.А. Усов и др., Тезисы XXIV Конференции «Современная химическая физика», Туапсе, 2012, с.270.

Получение высокопористой пенокерамики с наноразмерной структурой в процессе СВС

Смирнов К.Л.¹, Кю Д.², Лю Г.²

1. ИСМАН, г. Черноголовка
2. ТИФХ, г. Пекин

Благодаря сочетанию высокой механической и химической стабильности при высоких температурах пенокерамика на основе SiC широко применяется в качестве фильтров, высокотемпературных носителей катализаторов, теплоизоляционных материалов и др. В представленной работе реализован новый подход в ее получении, основанный на проведении процесса СВС в пористых реакционных средах, сформированных при использовании вспениваемых полимеризующихся гелеобразных суспензий на водной основе. Для составления равномолярных реакционных смесей использовались порошок Si и сажу. Для получения вспениваемых суспензий использовали: акриламид (мономер), двухфункциональный N,N'-метиленабизакриламид (сшивающий агент), персульфат аммония (инициатор), N',N',N',N'-тетраметиленадиамид (катализатор), n-октиламин (пенообразователь) и гидроксид тетраметиленаммония (регулятор pH). СВС проводили в атмосфере N₂ под давлением 4 МПа.

Во всех образцах синтезированной пенокерамики основной фазой является β-SiC. Также отмечаются присутствие незначительных количеств Si₂N₂O, которое может образовываться при взаимодействии Si₃N₄ и SiO₂. SiO₂ присутствует в поверхностном слое исходного порошка Si (~ 0.8 масс. %). Некоторое количество SiO₂ (до 3 масс. %) может появляться при взаимодействии исходного Si с кислородом, содержащимся в полимерной связке. Si₃N₄ является промежуточным продуктом при СВС в реакционной системе Si-C-N системе.

Размер крупных пор синтезированной пенокерамики, как правило, не превышает 500 мкм. Размер зерен основного вещества, формирующего внутренние ее перегородки, находится в пределах от 80 нм до 300 нм.

Максимальная температура горения и плотность синтезированной пенокерамики находятся в прямой зависимости от плотности исходной заготовки из реакционной смеси. При увеличении плотности исходной заготовки с 0.31 г/см³ до 0.91 г/см³ максимальная температура горения увеличивается с 2123 К до 2195 К, а пористость синтезированной пенокерамики уменьшается с 92 % до 73 %. Образцы с пористостью 73 % имеют максимальный уровень прочности при изгибе 1.6 МПа.

Исследование возможности получения медных структур на поверхности поликристаллического оксида алюминия методом ЛОМР

Смиховская А.В., Тумкин И.И.
СПбГУ, г. Санкт-Петербург

Лазерно-индуцированное осаждение металла из раствора – это метод, основанный на протекающей в локальном объеме раствора в фокусе луча лазера химической реакции восстановления металла, приводящей к осаждению последнего на поверхности диэлектрической подложки [1].

В качестве диэлектрической поверхности использовалась керамика ВК-100 (99,7 % Al_2O_3), которая широко используется в электротехнике.

Для осаждения медных структур использовался полупроводниковый лазер, работающий в одномодовом режиме генерации. Мощность лазерного излучения варьировалась в диапазоне – от 50 до 2500 мВт с шагом в 50 мВ.

Основной целью данной работы является получение непрерывных, проводящих медных структур на поверхности поликристаллического оксида алюминия.

Исследована возможность осаждения медных структур без предварительной активации поверхности во всём диапазоне мощностей. Осаждение проводилось из растворов с различными восстановителями в составе (таблица 1).

Таблица 1. Составы растворов для лазерно-индуцированного осаждения меди на поверхность поликристаллического оксида алюминия

ЭДТА) = 0.011M, CuCl ₂) = 0.01 M, NaOH) = 0.01 M, ксилит) = 0.075M.	артрат Na,K) = 0.011M, C(CuCl ₂) = 0.01 M, NaOH) = 0.01 M, сорбит) = 0.075M.	артрат Na,K) = 0.011M, C(CuCl ₂) = 0.01 M, NaOH) = 0.01 M, формалин) = 0.075M.
--	---	---

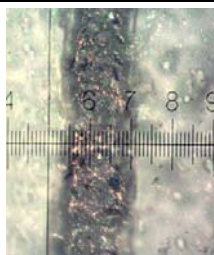


Рис. 1. Оптическая микрофотография медной структуры

Также осаждение проводилось на активированную поверхность. Керамика Поликор ВК-100 покрывалась клеем БФ, содержащим в своей структуре фенолформальдегидную смолу, которая, проявляет восстановительные свойства. Полученные методом ЛОМР медные структуры обладают качественной топологией (рис. 1), однако по данным импедансной спектроскопии не проводят электрический ток.

Литература:

1. V. A. Kochemirovsky, L. G. Menchikov, S. V. Safonov, M. D. Bal'makov, I. I. Tumkin, Yu. S. Tver'yanovich. Laser-induced chemical liquid phase deposition of metals: chemical reactions in solution and activation of dielectric surfaces. *Russian Chemical Reviews (Russ. Chem. Rev.)*, 2011, **80**, 869-882.

Сравнительное исследование фотовольтаических свойств композиционных материалов полимер/фуллерен-фталоцианин

Спицына Н.Г.¹, Никитенко С.Л.¹, Лобач А.С.¹, Каплунов М.Г.¹, Дубинина Т.В.², Томилова Л.Г.², Толбин А.Ю.³

1. ИПХФ РАН, Черноголовка
2. МГУ Химический ф-т, Москва
3. ИФАВ РАН, Черноголовка

В последние годы широко исследуются фотовольтаические системы на основе богатых электронами фталоцианинов (Pc) и фуллеренов C₆₀, а также синтезирован новый класс сопряженных полимеров, содержащих порфирин, пара-фенилен-винилен и фуллереновые части [1]. Высокая эффективность фотопреобразования в таких системах объясняется тем, что образующиеся при фотовозбуждении полимера и молекул фталоцианинов, носители заряда (электроны) переходят на молекулы фуллерена, что, в свою очередь, приводит к эффективному разделению зарядов, образующихся при фотогенерации. Сенсibilизация внутреннего фотоэффекта при облучении ПКМ (МЕН-PPV/C₆₀-Pc^{Bu}Zn) в ближней ИК- области, увеличивает плотность тока фотопроводимости в объемно-гетеропереходных фотовольтаических преобразователях (ФП) [2].

В рамках нашей работы осуществлялся подбор оптимального состава полимерной композиционной системы, в которой использовались региорегулярный полимер РЗНТ [поли(3-гексилтиофен)], фуллерен - C₆₀, фталоцианиновые комплексы цинка нового класса, обладающие расширенной системой π-электронного сопряжения, за счет соединительного мостика, периферической системы, что обеспечило поглощение в ближней ИК области.

Проведено сравнительное исследование фотовольтаических свойств ПКМ, содержащих ^{Ph}NcZn (ПКМ-1), ZnPc(t-Bt)₄ (ПКМ-2) и J-димер ZnPc(t-Bt)₃(OH) (ПКМ-3) с максимумом поглощения в области спектра более 700nm. Исследования фотовольтаических характеристик модельных элементов структуры ITO/PEDOT-PSS (40nm)/ПКМ (РЗНТ/C₆₀-MPc 1:75)/ Ca-Al (80nm), при облучении AM1.5 (100 mW/cm²) показали, что фототок полимера можно увеличить на несколько порядков путем добавления к нему ZnPc: лучшие показатели эффективности преобразования получены для ПКМ-2.

Рассматриваемые полимерные композиты могут быть перспективны для использования в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии.

1. Brabec C. J. Organic photovoltaics: technology and market. Solar Energy materials and solar cells, (2004), 83, 273-292
2. Давиденко Н.А., Спицына Н.Г., Лобач А.С., Бреусова М.О., Калашникова И.П. и др., *Химия высоких Энергий*, 42, №1, (2008), 50-55.

Основность серии пара-замещенных и октаметил-замещенных тетрафенилпорфиринов

Старикова А.А., Валиотти А.Б.
СПбГУ, Санкт-Петербург

Протонированные формы порфиринов привлекают внимание в связи с тем, что могут рассматриваться, как полезная модель соединений для изучения особенностей неплоской структуры. Протонирование приводит к искажению плоской структуры молекулы и нарушению как электронной, так и стерической составляющих макроциклического эффекта.

Проведено спектрофотометрическое изучение протолитических равновесий пара-замещенных и некоторых аналогичных октаметил-замещенных тетрафенилпорфиринов методом двухфазного спектрофотометрического титрования с обязательным потенциометрическим контролем рН среды. При описании кислотно-основных равновесий в двухфазной системе учитываются константы диссоциации, константы распределения и др. Титрование в системе водный раствор электролита – органический растворитель имеет ряд преимуществ по сравнению с титрованием в неводных средах. Процесс титрования контролируется по водной фазе, для которой можно рассчитать и определить концентрацию (активность) протонов и активность других частиц. Инструментальные методы определения рН в водных растворах разработаны, хорошо изучены и стандартизированы.

Понятие ионизационных свойств молекул порфиринов охватывает образование ионных форм, т.е. процессы, связанные с изменением заряда. Можно представить различные пути ионизации молекул порфиринов, так как порфирины являются амфотерными соединениями, проявляющими как свойства кислот, так и оснований. Они способны к присоединению одного или двух протонов по атомам азота иминного типа, образуя моно- (H_3P^+) или дикатион (H_4P^{2+}), или к отдаче двух пиррольных протонов с образованием моно- (HP^-) и дианиона (P^{2-}).

Важной частью работы являлось выявление и расширение областей рН, где доминируют катионные формы порфиринов, что может быть достигнуто, например, путем введения электронодонорных заместителей, усиливающих основность порфиринов или за счет введения метильных групп на периферию порфиринового кольца.

Определены константы протолитической диссоциации рассматриваемых порфиринов. Для пара-замещенных тетрафенилпорфиринов показано, что значения констант основности линейно меняются в соответствии с уравнением Гаммета в зависимости от донорно-акцепторных свойств заместителей на периферии порфиринового кольца. Установлены области рН, где доминирует дикатионная и свободная формы порфиринов.

Твердоконтактные электроды на основе Mn(III)TPPCl

Старикова Т.А., Шумилова Г.И.
СПбГУ, Санкт-Петербург

Определение органических ионов является одной из основных задач в фармацевтической промышленности, в медицине в связи со все возрастающим производством лекарственных медикаментов. В связи с этим были разработаны твердоконтактные (ТК) электроды с мембранами на основе Mn(III)TPPCl, для селективного определения Sal^- - иона в диапазоне концентраций $1\text{M} \div 10^{-4}\text{M}$ при $\text{pH}=5 \div 6$ в растворах, моделирующих минеральный состав биологических жидкостей. ТК-электроды изготавливались по двум методикам, различающимся как составом промежуточного слоя, так и способом подготовки электронного проводника (графита). В электродах первого типа графитовый стержень, представляющий собой электронный проводник, помещали в дибутилфталат (DBP) на 2-3 дня для полного проникновения DBP в графит. Проникновение растворителя-пластификатора в поры графита создает объемную границу раздела фаз, увеличивая плотность токов обмена и площадь соприкосновения ионного и электронного проводников. Кроме того, возможно образование соединений между положительно-заряженным углеродом и анионами, входящими в состав мембран, облегчая перенос заряда на границе электронный проводник-мембрана. В электродах второго типа на поверхность графитового стержня наносили окислительно-восстановительную систему, электрохимически осаждавая медь ровным тонким слоем из 0.3M раствора CuSO_4 .

Для реальных структур графита характерно наличие дефектов разных типов и пористости. На поверхности графита происходит сорбция воды и кислорода при контакте с водными растворами электролитов; углерод заряжается положительно при восстановлении молекулярного кислорода и оказывается способным притягивать анионы. При этом могут образовываться кислородсодержащие поверхностные группы: карбонильная, карбоксильная, фенольная.

Основная задача работы состояла в изучении процессов, ответственных за изменение потенциалов ТК-электродов во времени при выдерживании в растворах NaSal при различных температурах.

Особенности морфологии и физико-механических свойств реакторных смесей на основе ПЭВП и сополимеров этилена с гексен-1

*Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Крашенников В.Г., Гринев В.Г.,
Новокшинова Л.А.
ИХФ РАН, Москва*

Создание полимерных смесей на основе ПЭВП с бимодальным распределением по ММ и короткоцепным разветвлениям является эффективным способом улучшения технологических и эксплуатационных свойств материала. В данной работе непосредственно в синтезе, путем проведения двухстадийного процесса гомополимеризации этилена с последующей его сополимеризацией с гексен-1 на гомогенных цирконоценовых катализаторах получены 5 серий «реакторных смесей» (РС) ПЭВП, включающих от 6 до 90 масс.% статистического сополимера этилен/гексен-1 (СЭГ) регулируемого состава. Серии РС различались молекулярной массой ПЭВП (320 и 1000 кг/моль), составом сополимерной фракции (от 3 до 37 мол.% гексена-1), а также ее морфологией (полукристаллические или полностью аморфные СЭГ). Изучены поведение при плавлении (температура плавления, кристалличность), плотность, деформационно-прочностные характеристики и показатели текучести расплава (ПТР) полученных РС в зависимости от ММ полиэтиленовой матрицы, состава СЭГ и его содержания в РС. Показано, что введение сополимеров приводит к модификации как кристаллической, так и аморфной фаз РС. Установлено снижение степени кристалличности материала, а также снижение температуры плавления ПЭ составляющей РС, связанное с сокристаллизацией ПЭ и сополимерных макромолекул и образованием более тонких ламелей. Обнаружено, что в отличие от немодифицированного ПЭВП аморфная фаза РС состоит в основном из гош-конформеров. Деформационно-прочностные свойства РС зависят не только от свойств ПЭ матрицы и содержания в ней СЭГ, но и от его состава. При увеличении количества СЭГ с высоким содержанием гексена-1 изменяется характер кривых напряжение-деформация РС, кривые приобретают вид, типичный для эластомеров. Введение СЭГ приводит к некоторому снижению модуля упругости и прочностных характеристик полученных РС. Однако ряд РС сохраняет достаточно высокие прочные свойства и обладает повышенными пластическими свойствами. Установлено, что модификация ПЭВП, в том числе сверх высокомолекулярного ПЭ, сополимерами приводит к повышению ПТР композиций по сравнению с немодифицированным ПЭВП.

Изменение качества полиэлектролитного слоя при освещении полупроводниковой подложки во время адсорбции

Стецюра С.В., Маляр И.В., Козловский А.В.
СГУ, Саратов

В настоящее время ультратонкие органические пленки в составе гибридных структур находят всё большее применение в таких областях техники, как интегральная оптика, сенсоры, антифрикционные покрытия и т. д. Для решения большинства подобных задач требуется создание слоев с заданными свойствами, состоящих из молекул, имеющих определенное пространственное расположение друг относительно друга и подложки. Данная задача может быть выполнена методом послойной адсорбции. Но существенным недостатком таких покрытий является разнотолщинность ультратонких адсорбированных слоев из высокомолекулярных соединений, для которых разброс параметров в несколько ангстрем значительно снижает возможности их дальнейшего применения. В связи с этим, данная работа была направлена на снижение неоднородности морфологии и толщины ультратонкого полиэлектролитного покрытия.

В эксперименте были использованы кремниевые подложки различных типов и кристаллографической ориентации. Подложки подвергались перекисно-аммиачной обработке, после чего промывались в деионизованной воде. Для адсорбции был использован водный раствор катионного полиэлектролита полиэтиленимина (ПЭИ) с молекулярной массой 25 кДа и концентрацией в водном растворе 2,0 – 3,0 мг/мл. Время адсорбции составляло 10 минут. Для управления адсорбцией использовалось освещение подложек с помощью галогенной лампы с максимальной интенсивностью освещения 3500 лк.

Толщина слоев контролировалась с помощью эллипсометра, а морфология приготовленных образцов измерялась методом атомно-силовой микроскопии. Многократные измерения проводились в полуконтактном режиме. Был проведен статистический анализ полученных АСМ-изображений и построены распределения высот неровностей для полученных изображений. Анализ показал, что шероховатость поверхности кремниевых подложек со слоем полиэтиленимина, осажденного в темноте, составила 0,33 - 0,35 нм, а на свету – не более 0,26 нм. Относительное изменение толщины адсорбированного слоя полиэтиленимина при освещении в зависимости от толщины слоя, осаждённого в темноте, уменьшалось до 33 %

Таким образом, освещение, влияющее на зарядовое состояние полупроводниковой подложки, может использоваться для управления шероховатостью и толщиной адсорбированного на ней слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-00529-а).

Пороговые эффекты при образовании струн

Стовбун С.В., Скоблин А.А., Занин А.М., Литвин Я.А.
ИХФ РАН, Москва

Экспериментально установлено, что: при рассмотрении на масштабе 10^2 – 10^3 мкм область, в которой происходит формирование струн в гомохиральных растворах трифторацетилованных аминоспиртов (ТФААС) при концентрации 10^{-3} М, может иметь размерность $(0-3)d$, что свидетельствует о процессах самоорганизации в растворах. Выявленные 0-мерные нуклеации, имеют вид изотропного хаоса элементарных субмикроскопических струн, их источником является мезофаза. Микроскопическая мезофаза (в гептане, бензоле, изопропиловом спирте и воде), окружающая струны, характеризуется ориентационным порядком, о чем свидетельствует визуализация линии разрыва оптической плотности. Экспериментально показано, что мезофаза текуча и представляет собой достаточно высококонцентрированный раствор ТФААС с расстоянием между молекулами ТФААС ~ 0.7 -1 нм, в котором молекулы ТФААС ориентационно упорядочены за счет диполь-дипольного взаимодействия, то есть имеет жидкокристаллический характер. Оптические неоднородности в мезофазе интерпретированы как шлирен-структура, содержащая множественные дисклинации. Показано, что в качестве анизотропной нуклеации струны может выступать одномерная дисклинация в мезофазе.

Экспериментально определены концентрационные пороги образования струн C^* в растворах, содержащих различные ТФААС (ТФААС-3 – ТФААС-6 и ТФААС-8 в гептане и циклогексане: $C^* = 0.1$ - 0.2 мг/мл; ТФААС-7 в гептане: $C^* = 0.025$ мг/мл; ТФААС-8 в воде: $C^* = 5$ мг/мл, структурные формулы ТФААС см. [1]), а также содержащие смеси ТФААС. Показана тенденция уменьшения величины порога при увеличении числа гомохиральных компонент смеси. Экспериментально установлено, что величина молярной эллиптичности кругового дихроизма для растворов ТФААС в максимуме поглощения света $\lambda = 220$ - 230 нм зависит от концентрации пороговым образом, причем значения пороговой концентрации $C_{\text{КД}} = 0.1$ – 0.2 мг/мл соответствуют пороговой концентрации образования струн C^* . Концентрационная зависимость люминесценции мезофазы в растворах ТФААС-3 и ТФААС-4 в гептане также имеет пороговый характер, причем пороговые значения концентрации соответствуют порогу образования струн.

1. Стовбун С.В., Скоблин А.А. // Вестник МГУ. Серия 3. 2012. №4. С.3.

Теоретическое и экспериментальное спектрально-люминесцентное исследование водных растворов и кристаллического состояния 5-фторурацила

Султанбаев М.В., Остахов С.С., Овчинников М.Ю., Хурсан С.Л.
ИОХ УНЦ РАН, Уфа.

Проведено комплексное экспериментальное и квантово-химическое исследование спектрально-люминесцентных характеристик нейтральных и щелочных водных растворов 5-фторурацила (5FU) и тегафура (TF).

Зарегистрированы три полосы флуоресценции (ФЛ) TF ($\lambda_{\max} / \lambda_{\text{ex}}$, нм, pH = 6): 340 / 265, 414 / 320, 434 / 345. Аналогичный массив спектров испускания прослеживается для 5FU: наблюдаемые полосы дополняются ФЛ $378_{\max} / 305_{\text{ex}}$ нм, наличие которой с достаточной долей вероятности может быть обусловлено присутствием в растворе кетоенольной (**B**), либо моноанионной (**NI**) формы.

Впервые зарегистрированы спектры ФЛ одной ди- и двух моноанионных форм 5FU, определены их параметры. В рамках установленной спектрально-люминесцентной картины был осуществлен выбор квантово-химического приближения с целью последующего моделирования ФЛ всего набора таутомерных форм 5FU. Как показали результаты расчета, наиболее достоверным и экономичным является приближение пятиводного сольватного кластера в сочетании с диэлектрической континуальной теорией, реализованное на уровне PBE0/6-31+G(d). Результаты расчета и эксперимента сведены в табл.

Табл. Спектрально-люминесцентные характеристики растворов 5FU. В скобках приведены теоретические значения.

Формы 5FU	pH	Поглощение		Люминесценция		
		λ_{\max} , нм	ϵ , л×моль ⁻¹ ×см ⁻¹	λ_{ex} , нм	λ_{\max} , нм	$\varphi \times 10^4$
A	6	265 (272)	7200	265	340 (344)	2.2
N3⁻	11	269 (267)	8800	268	358 (359)	11.2
N1,3²⁻	14	284 (288)	6500	282	366 (339)	26.5
N1⁻	11	300 (291)	7400	300	372 (389)	35.1

Обнаружено, что в ряду установленных форм 5FU батофлорный сдвиг максимумов в спектрах симбатен квантовому выходу (φ) ФЛ.

Показано, что при фотолизе тонких кристаллических слоев 5FU имеет место фотоиндуцированный перенос протона, приводящий к образованию оксо-гидрокси таутомерных форм 5FU, регистрируемых по спектрам ФЛ. Мы полагаем, что таутомерные формы стабилизируются кристаллической матрицей.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН (№ 1-ОХ).

Сверхбыстрые излучательные $S_2 \rightarrow S_0$ переходы урацилов в растворах

Султанбаев М.В., Остахов С.С., Хурсан С.Л.
ИОХ УНЦ РАН, Уфа.

Чрезвычайно короткие субпикосекундные времена жизни ФЛ структурных элементов ДНК и РНК - урацила и тимина, с одной стороны определяют высокую фотохимическую стабильность нуклеиновых кислот к повреждающему действию UV-света, с другой позволяют предположить возможность излучательного $S_2 \rightarrow S_0$ перехода со второго возбужденного S_2 -уровня на основной.

Таблица. Параметры $S_2 \rightarrow S_0$ и $S_1 \rightarrow S_0$ переходов урацилов в растворах.

	$S_2 \rightarrow S_0$		$S_1 \rightarrow S_0$	
	$\phi, \times 10^{-4}$	$\lambda_{\max.}, \text{нм}$	$\phi, \times 10^{-4}$	$\lambda_{\max.}, \text{нм}$
U	29	292	0.32	313
CIU	7.6	292	0.9	342
T	8	292	1.1	329
FU	27	292	2.2	340
TF	10.5	295	4.1	340
TOMU	7.9	300	2.3	348

В данной работе изучено влияние длины волны возбуждающего света на спектры флуоресценции (ФЛ) урацила (U), 5-хлорурацила (CIU), тимина (T), 5-фторурацила (FU), тегафура (TF) в воде и 5-гидрокси-6-метил-(1-тиетанил-3)-пиримидин-2,4(1H,3H)-диона (TOMU) в ацетонитриле. Обнаружено, что при возбуждении в полосу $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода в электронных спектрах

поглощения данных соединений флуоресценция осуществляется не только с первого возбужденного S_1 -уровня, но и при переходе со второго S_2 -уровня на основной (нарушение закона Вавилова). Определены квантовые выходы (ϕ) $S_2 \rightarrow S_0$ и $S_1 \rightarrow S_0$ флуоресценции (табл.). Установлено, что природа заместителя в пятом положении урацила не влияет на положение максимума (292 нм) излучательного $S_2 \rightarrow S_0$ -перехода. Введение заместителя в первом положении урацильного цикла для TF, а также в первом и пятом положениях для TOMU приводит к батофлорному сдвигу $S_2 \rightarrow S_0$ флуоресценции (табл.), соответственно.

Полученные результаты позволяют предположить, что для органических молекул с экстремально короткими временами жизни S_1 -состояния, наблюдение излучательных $S_2 \rightarrow S_0$ переходов, вероятно, скорее закономерность, нежели исключение.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ РАН (№ 1-ОХ).

Исследование методом ЭПР цинкпорфиринового тримера

Суханов А.А.¹, Воронкова В.К.¹, Михалицына Е.А.², Тюрин В.С.²

1. КФТИ КазНЦ РАН, г. Казань

2. ИФХЭ РАН, г. Москва

В последнее время вызывает интерес синтез и исследование систем, построенных из нескольких порфиринов, в связи с возможностью, например, создания на их основе устройств для спинтроники [1] и солнечной энергетики [2], использование их в качестве катализаторов [3]. Широкое использование порфиринов в первую очередь связано с их уникальными оптическими и электрохимическими свойствами.

В данной работе представлены результаты исследования системы, состоящей из трех цинкпорфириновых комплексов, расположенных в одной плоскости, связанных друг с другом дифениламиновыми мостиками. Причем два крайних порфириновых фрагмента отличаются от центрального. Исследование выполнено для замороженного раствора данного соединения при лазерном облучении на длине волны 532 нм методами времязрешенного (ВР) и импульсного ЭПР в X- и Q-диапазонах. Триплетные состояния изолированных молекул Zn-порфирина достаточно хорошо изучены методом ВР ЭПР, и известны характерные значения параметров расщепления этих состояний в нулевом магнитном поле [4, 5]. Форма спектров ЭПР исследованного триспорфирина отличается от характерной для мономерного порфирината цинка. Особенно четко это выражено в эхо-детектированных спектрах ЭПР, полученных интегрированием интенсивности спинового эха в различных точках магнитного поля после лазерного облучения. Анализ полученных данных и численные расчеты спектров ЭПР показали, что в спектрах ЭПР наблюдаются сигналы от двух триплетных возбужденных состояний с разными значениями параметров расщепления в нулевом магнитном поле.

Работа поддержана грантами Президента РФ МК-6407.2012.2 и РФФИ №12-03-97078-р.

1. J. Am. Chem. Soc., **2011**, 133, 9364–9369
2. J. Porphyrins Phthalocyanines, **2010**, 14, 759–792
3. Chemical Engineering Journal, **2010**, 156, 411-417.
4. J. Phys. Chem. B., **2010**, 114, 14559-14563; Appl. Magn. Reson., **2003**, 25, 157-198
5. J. Chem. Phys., **1975**, 62, 169-176; Synthetic Metals, **2001** 116, 247-253

Эффект проскока пламени по газообразным продуктам при воспламенении вспененного полиуретанового эластомера

Сухов А.В.², Рудакова Т.А.¹, Бешенко М.А.¹

1. ИСПМ РАН, г. Москва
2. ФБУ РФЦСЭ при МЮ РФ, г.Москва.

В настоящее время одним из наиболее высокоэффективных и долговечных вспененных материалов для теплоизоляции являются пенополиуретаны (ППУ). Ежегодно происходит большое количество пожаров, в том числе с человеческими жертвами, где одним из основных элементов горючей нагрузки является тот или иной вид полимерного материала.

Однокомпонентная монтажная пена - это полиуретановый эластомер в аэрозольной упаковке. В исходном состоянии он представляет собой смесь нескольких химических веществ. Основа пены - форполимер (преполимер), синтезированный из полиола и изоцианата. В результате реакции полимеризации, частично происходящей внутри баллона, а в основном - на воздухе, после выхода наружу, эти вещества образуют вспененный полиуретановый эластомер. Как при исследованиях, так и справочной литературе обычно указываются параметры воспламеняемости для уже отвержденного ППУ. Однако, при использовании в строительстве и быту, ППУ поставляется в жидком состоянии, упакованным в баллоны со сжатым углеводородным газом. После нанесения ППУ из баллона, он достаточно длительное время находится в состоянии жидкой пены, при этом мало изучены его воспламеняемость и горючесть в неотвержденном состоянии.

В ходе исследований был отмечен эффект проскока пламени – когда образец пены воспламенялся от пламени горелки, до момента ее приближения непосредственно к поверхности образца. Воспламенение образца в виде проскока пламени вниз по газообразным продуктам деструкции происходило при задании на установке «В» (ГОСТ 30402 – 96. Метод испытания на воспламеняемость) режима с тепловым потоком не менее 10 кВт/м^2 , при этом температура над образцом составляла порядка 400°C .

После приближения игольчатого пламени пропановой горелки к верхнему срезу конуса радиационной панели установки, происходил проскок от пламени горелки до образца на расстояние до $\Delta L=120\div 150 \text{ мм}$. Проскок пламени происходил по газообразным продуктам деструкции и газификации образца пены. Горение образца после его удаления из установки происходило устойчиво.

Ферромагнетизм нанокластеров сплавов хрома и гашение фотолюминесценции в гетероструктурах ZnSe/ZnMgSSe/ZnSSe:Cr

Таланцев А.Д.¹, Коплак О.В.¹, Дмитриев А.И.¹, Зайцев С.В.², Моргунов Р.Б.¹

1) ИПХФ РАН, Черноголовка

2) ИФТТ РАН, Черноголовка

Магниторазбавленные полупроводники групп II-VI интересны, как с точки зрения фундаментальной физики, так и с точки зрения практических приложений, поскольку позволяют создавать условия для оптически управляемой намагниченности кристаллов, служат эффективной средой для диодных лазеров, используются для спинтронических приложений. В данной работе исследованы магнитные свойства и гашение фотолюминесценции слоя ZnSSe:Cr в гетероструктурах ZnSe/ZnMgSSe/ZnSSe:Cr/ZnMgSSe, различающихся концентрацией хрома в квантовой яме. В тонком слое квантовой ямы ZnSSe:Cr обнаружено ферромагнитное упорядочение, которое возникает в кластерах сплавов хрома. Часть этих кластеров ферромагнитна при низких температурах и имеет температуру блокирования 170 К. Другая часть ферромагнитна и при комнатной температуре, что подтверждается наличием гистерезиса и насыщением намагниченности в полях 4 – 5 кЭ. Повышение концентрации хрома сопровождается гашением межзонной фотолюминесценции из квантовой ямы. При этом можно выделить два режима: при малых концентрациях хрома ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) реализуется механизм гашения путем прямого захвата фотовозбужденных экситонов на одиночные атомы хрома, тогда как Оже-рекомбинация доминирует при высоких концентрациях ($\geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и связана, по-видимому, с ферромагнитными кластерами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1764.2011.3, а также проектов РФФИ 12-03-90910 мол-снг-нр, 12-07-31072 и ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (№ соглашения 8755).

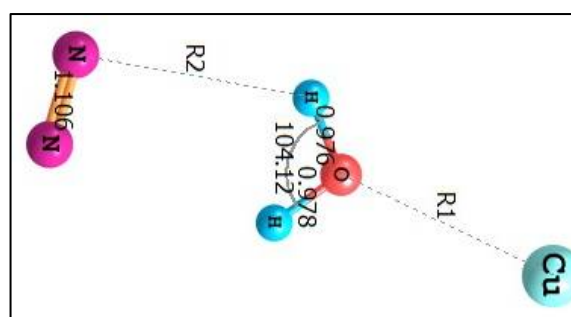
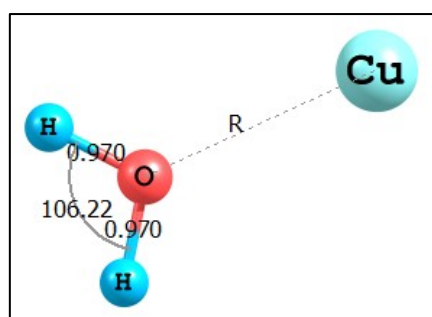
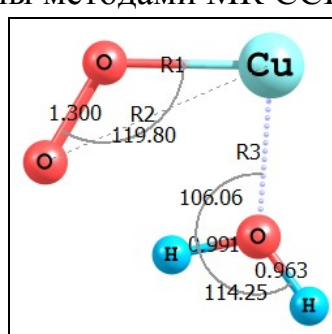
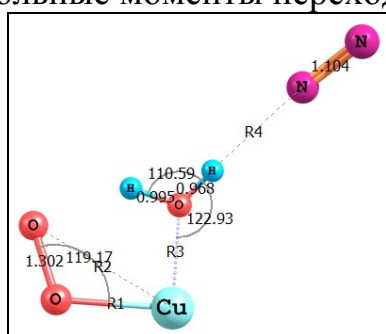
Квантово-химическое исследование устойчивости би-, три-, тетрамолекулярных комплексов Cu с молекулами N₂, O₂, H₂O в газовой фазе

Танатаров А.Т.¹, Кобзев Г.И.², Урваев Д.Г.³

ОГУ, Оренбург

В промышленных районах в атмосферу выбрасывается значительные количества атомов и ионов металлов Fe, Co, Cu, Ni, Zn, которые способны образовывать межмолекулярные комплексы с малыми газовыми составляющими в виде малых кластеров аэрозолей, определяющих эффекты в атмосфере. Работы, посвященные их изучению, не многочисленны.

Методами DFT B3LYP/6-31G проведены расчеты би, три, тетрамолекулярных комплексов в газовой фазе вида: Cu-M₁; Cu-M₂; Cu-M₃; Cu-M₁-M₂; Cu-M₁-M₃; Cu-M₂-M₃; Cu-2M₁-M₂; Cu-2M₁-M₃; Cu-2M₂-M₁; Cu-2M₂-M₃; Cu-2M₃-M₁; Cu-2M₃-M₂; Cu-2M₁; Cu-2M₂; Cu-2M₃; Cu-3M₁; Cu-3M₂; Cu-3M₃; Cu-M₁-M₂-M₃. Построены межмолекулярные ППЭ, оценены энергии разрыва межмолекулярных связей, рассчитаны колебательные спектры комплексов и электродипольные (0-0) переходы в первые возбужденные состояния. Показано, что в зависимости от нуклеарности комплексов связь Cu-M может изменяться по прочности. Анализ колебательных и электронных спектров показывает, что незначительное изменение интенсивности полос поглощения в основном состоянии может приводить к изменению рассеяния света комплексами. Энергии возбужденных состояний и электрические дипольные моменты переходов оценены методами МК ССП с учетом COV.



Кинетика восстановления синтезированных и природных магнетитов водородом

Теплов О.А., Лайнер Ю.А.
ИМЕТ РАН, Москва

Термогравиметрическим методом в интервале 300–570°C изучено восстановление водородом пластин синтезированного монокристалла магнетита, природных магнетитовых концентратов и оксидов железа красного шлама. Для монокристаллического магнетита разработана и применена математическая модель кинетики газового восстановления плоских объектов конечного размера. Методом МНК и численным интегрированием из общего времени процесса выделены временные вклады отдельных звеньев:

зарождение железной фазы, химическое взаимодействие магнетита с водородом, внешний и внутренний массоперенос. Получено уравнение для константы скорости h (г-моль O $m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$) взаимодействия магнетита с водородом $\lg(h) = -0,373 - 4569/T$. Энергия активации химического звена найдена равной 87,5 Кдж/моль. Показано, что и в низкотемпературной области процессы консолидации и спекания восстановленного железа заметно влияют на внутри диффузионные параметры.

Найденные диффузионные и кинетические параметры использованы для анализа экспериментальных данных по скорости газового восстановления природных магнетитовых концентратов и их фракций. Вычислены временные вклады отдельных звеньев газового восстановления порошкообразных оксидов в общее время процесса. Показано, что расчетные данные адекватно описывают экспериментальные кинетические кривые восстановления магнетитовых порошков и окатышей водородом. Полученные уравнения и программное обеспечение позволяют изучать кинетику низкотемпературного восстановления природных магнетитов водородом и оценивать соответствующие технологические схемы без привлечения экспериментальных исследований. Приведены расчетные кривые восстановления водородом nano размерных магнетитов.

Математическая модель кинетики восстановления дисперсных оксидов и пакет соответствующих программ успешно использованы для изучения процессов газового восстановления оксидов железа красного шлама. Установлено, что в водороде при скорости нагрева 500 °С/час малые навески гематита полностью превращаются в магнетит до 300 °С, а полное восстановление магнетита до металлического железа происходит до 420 °С. Уплотнение тонкого слоя образца красного шлама оказывает лишь небольшое влияние на скорость и температурный интервал магнетизирующего обжига, в то же время скорость восстановления до железа уменьшается примерно вдвое и процесс восстановления захватывает область высоких температур (выше 900 °С).

Воспламенение пропана в ударных волнах

Агафонов Г.Л., Власов П.А., Тереза А.М.
ИХФ РАН, Москва

Исследования воспламенения и горения пропана занимают значительное место, как по причине своего промышленно-технологического применения, так и в качестве модельной системы.

В настоящей работе измерены задержки воспламенения смесей $C_3H_8/O_2/Ar$ различного состава за отраженными ударными волнами при температурах 1220 – 1750 К и давлении 6.5 ± 0.5 атм при различных соотношениях коэффициента избытка горючего ϕ (0.33; 1.0; 3). Разработанная кинетическая схема, основанная на известных константах ключевых элементарных реакций хорошо

описала, как собственные, так и имеющиеся в литературе экспериментальные данные по воспламенению пропана в ударных волнах в широких диапазонах относительно высоких температур (1100–1750 К), давлений (1.2–6.5 атм), а также объемных концентраций пропана (0.05–11%) и кислорода (0.25–21%).

В тоже время ни один кинетический механизм, представленный в литературе, не позволяет описать задержки воспламенения пропана при $T < 1000$ К в ударных волнах. В ряде опубликованных работ различных авторов было обнаружено, что воспламенение углеводородов в данной относительно низкой области температур сопровождается образованием очагов воспламенения. В настоящей работе выдвинуто предположение, что при $T < 1000$ К лимитирующим является процесс дефлаграционного распространения пламени от отдельных точечных очагов воспламенения C_3H_8 . Проведенный численный расчет одномерного распространения пламени с использованием предложенной кинетической схемы качественно подтвердил данное предположение.

В настоящей работе также приведены качественные оценки наиболее вероятных причин возникновения очагов воспламенения углеводородов за фронтом ударной волны в области $T < 1000$ К.

Процессы, механизмы и кинетические модели образования частиц сажи при пиролизе и окислении различных смесей этилена и ацетилена в ударных волнах

*Агафонов Г.Л.¹, Билера И.В.³, Власов П.А.^{1,2}, Колбановский Ю.А.³,
Смирнов В.Н.¹, Тереза А.М.¹*

¹ИХФ РАН, Москва

²НИЯУ «МИФИ», Москва

³ИНХС РАН, Москва

Проведено экспериментальное и расчетно-теоретическое исследование процесса образования частиц сажи при пиролизе и окислении различных смесей этилена и ацетилена в аргоне за отраженными ударными волнами. Были получены временные профили выхода частиц сажи и температуры частиц сажи. По этим профилям построены температурные зависимости выхода частиц сажи для различных смесей этилена и ацетилена в аргоне.

Обнаружены отчетливо выраженные максимумы на температурной зависимости выхода сажи. Результаты экспериментальных измерений для смесей этилена и ацетилена с аргоном были промоделированы в рамках детальной кинетической модели, описывающей пиролиз и окисление этилена и ацетилена, образование зародышей частиц сажи различных типов в газовой фазе и образование собственно частиц сажи. Кинетическая модель состоит из 3470 прямых и обратных элементарных реакций с участием 298 различных компонентов. Был протестирован новый кинетический механизм образования зародышей частиц сажи.

Разработанная кинетическая модель адекватно описывает не только положение максимума температурной зависимости выхода частиц сажи, но и абсолютные значения выхода частиц сажи для всего исследованного интервала температур, а также изменение температурной зависимости выхода частиц сажи при изменении начальной концентрации этилена и ацетилена в исходной смеси.

Адсорбция нежёстких молекул на графитированной термической саже с учётом слабых водородных связей

Терентьев А.В., Варфоломеева В.В.
СГАУ, Самара

Сегодня нековалентные взаимодействия привлекают внимание исследователей, работающих в области химии, физики, биологии. Особое место отводится слабым водородным связям, которые играют значимую роль в механизмах большинства промышленных технологий, характеризующиеся высокой степенью сложности. Во многих технологиях распространены процессы физической адсорбции. Избирательный характер этих процессов определяется химической природой и геометрией молекул. Настоящее исследование посвящено нахождению структурно-энергетических параметров нежёстких молекул в приложении к адсорбции некоторых производных ароматических спиртов, аминов и тиолов на поверхности графитированной термической сажи (ГТС), с учётом слабых водородных связей. Были предложены два подхода к определению геометрии нежёстких молекул адсорбата в силовом поле ГТС. *Первый подход* заключается в сравнении энергии внутреннего вращения ΔE , полученной методом теории функционала плотности с изменением теплоты адсорбции Δq , учитывающей влияние силового поля адсорбента. Значения теплоты адсорбции определяются с помощью молекулярно-статистической теории адсорбции (МСТА). Этот подход позволяет учесть соотношение конформеров и возможность преодоления барьеров внутреннего вращения в силовом поле адсорбента. Суть *второго подхода* состоит в определении геометрии нежёстких молекул в адсорбированном состоянии путём её оптимизации на структурном фрагменте адсорбента. В настоящее время решение таких задач требует высоких вычислительных затрат. Определение реальной геометрии конформеров, с учётом слабых внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий, позволило внести ясность в отношении термодинамических характеристик адсорбции (ТХА), получаемых молекулярно-статистическим методом, с величинами, найденными экспериментально. В работе показана возможность развития и расширения области применения МСТА для расчёта ТХА нежёстких молекул (без введения эмпирических поправок), на конформационные предпочтения которых сильное влияние оказывают слабые водородные связи. Нами были определены стабильные при адсорбции на ГТС структуры нежёстких молекул

ароматических спиртов, аминов и тиолов, имеющих несколько углов внутреннего вращения. Показано, что на выбор предпочтительных конформаций нежестких молекул адсорбата значительное влияние оказывает взаимодействие с адсорбентом. При определении ТХА важно учитывать вероятность преодоления барьера внутреннего вращения при переходе от конформера стабильного в газовой фазе до структуры выгодной при адсорбции.

Биомиметическая каталитическая активность смешанной системы бромид цетилтриметиламмония и *n*-сульфонатокаликс[6]арен в широкой области концентраций компонентов

Киселева Ю.В., Рыжкина И.С., Тимошева А.П., Литвинов А.И., Коновалов А.И.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань

В работе [1] впервые установлено, что появление новых физико-химических свойств смешанной системы на основе бромида цетилтриметиламмония (**1**) ($1 \cdot 10^{-12}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ М) и додецильного *n*-сульфонатокаликс[6]арена (**2**), обладающего оптимальной гидрофобностью и конформационной подвижностью ($6 \cdot 10^{-5}$ – $2.5 \cdot 10^{-4}$ М), обусловлено способностью наноассоциатов **1** размером от 180 до 250 нм, взаимодействовать с супрамолекулярными доменами **2** с образованием смешанных супрамолекулярных доменов размером от 140 до 300 нм. Установлено также, что раствор **1** низких концентраций 10^{-9} – 10^{-4} М обладает биомиметической каталитической активностью в реакции гидролиза О-4-нитрофенил-О-этилхлорметилфосфоната [2].

Целью работы явилось изучение каталитической активности гидролиза модельного 4-нитрофенилдифеноксифосфата (**3**) (рН 8.0, 25°C) в индивидуальных и смешанных системах на основе **1** и **2** в области концентраций 10^{-12} – 10^{-4} М.

Установлено, что при концентрации **1**, равной $1 \cdot 10^{-9}$ М, ускорение реакции гидролиза **3**, обусловленное образованием наноассоциатов, составляет 5 порядков по сравнению с реакцией в воде, что сопоставимо с наиболее эффективными на сегодняшний день сложными биомиметическими системами, содержащими поверхностно-активные вещества, нуклеофильные и электрофильные реагенты в концентрациях 10^{-4} – 10^{-2} М. В двухкомпонентной системе **1/2** максимальная каталитическая активность достигается при концентрациях **1**, равных 10^{-6} и 10^{-10} М, при которых наблюдаются экстремальные размеры смешанных супрамолекулярных доменов. Таким образом, впервые показано, что образующиеся в области низких концентраций **1** (10^{-11} - 10^{-6} М) упорядоченные высокорекреационные структуры (наноассоциаты и смешанные супрамолекулярные домены) имитируют действие гидролитических ферментов, связывая и расщепляя субстраты с высокой скоростью в мягких условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00002) и Программы № 28 Президиума РАН.

1. И.С. Рыжкина, Ю.В. Киселева и др.//Изв.АН.Сер.хим. 2010. №7. С. 1297.
2. И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина, Ю.В. Киселева, А.И. Коновалов // Доклады АН. 2009. Т. 428. №5. С. 628.

Люминесценция Dy^{3+} в урансодержащих неорганических жидкостях

Тихонов Г.В., Серёгина Е.А.
ГНЦ РФ-ФЭИ, Обнинск

Урансодержащие жидкие активные среды используют для преобразования энергии деления атомных ядер в оптическое и лазерное излучение. Зарегистрирована инверсная населённость лазерных уровней Nd^{3+} при прямой ядерной накачке лазерных жидкостей $POCl_3-SnCl_4-^{235}UO_2^{2+}-Nd^{3+}$ и $POCl_3-BCl_3-Nd^{3+}$ на импульсном реакторе БАРС-6 [1]. Однако получить лазерную генерацию по-прежнему ещё никому не удалось. Чтобы снять основные проблемы, связанные с действием продуктов деления ядер на лазерную среду, можно разделить область ядерной накачки (конвертор) и область снятия инверсии. В качестве активатора материала конвертора предлагается использовать Dy^{3+} , который интенсивно люминесцирует в ряде неорганических растворов, а его полосы люминесценции перекрываются с интенсивными полосами поглощения Nd^{3+} .

Получены экспериментальные данные о люминесцентных свойствах Dy^{3+} при возбуждении растворов $POCl_3-SnCl_4-^{235}UO_2^{2+}-Dy^{3+}$ оптическим излучением и α -излучением урана. Спектры радиолюминесценции и фотолюминесценции Dy^{3+} для наиболее интенсивных линий в области 480 и 574 нм практически совпадали. Выход фотонов радиолюминесценции Dy^{3+} с $\lambda = 574$ нм возрастал пропорционально концентрации UO_2^{2+} . Конверсионная эффективность преобразования энергии α -частиц урана в световую энергию Dy^{3+} превысила 0.2 %, а для люминесцентного перехода $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ с $\lambda = 574$ нм составила более 0.1 %.

Впервые предложены два способа приготовления и изготовлены образцы водных люминесцирующих растворов, которые содержат одновременно уран и поливольфраматные комплексы Dy^{3+} . Обнаружен перенос энергии возбуждения с декавольфраматного лиганда на Dy^{3+} с последующей сенсibilизированной люминесценцией Dy^{3+} при возбуждении растворов оптическим излучением в полосу поглощения декавольфрамат-ионов. Вследствие переноса энергии с лиганда ожидается значительное увеличение эффективности возбуждения Dy^{3+} тяжёлыми заряженными частицами. Показана целесообразность разработки способов приготовления и исследования свойств урансодержащих тяжеловодных люминофоров на основе декавольфраматных комплексов Dy^{3+} .

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Калужской области (проект № 12-03-97561 p_центр_a).

1. Серегина Е.А., Добровольский А.Ф., Кабаков Д.В., Серегин А.А., Тихонов Г.В. // Квантовая электроника. 2009. Т. 39. N 8. С. 705–713.

Численная реализация теории плавления в щелевидных порах

Рабинович А.Б., Гвоздева Е.Е., Товбин Ю.К.
ФГУП НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

Для расчетов диссипативных коэффициентов, скоростей теплового движения и термодинамических функций в области плавления твердых телах необходимо использовать концепцию «квазисредних», которая была введена Н.Н. Боголюбовым для описания кристаллического состояния твердого тела, чтобы снять вырождение для функции распределения плотности в пространстве как в теории газа и жидкости.

В твердом теле центр масс атом строго локализован в узлах периодической кристаллической решетки и совершает колебательные движения вокруг положения своего равновесия (размер постоянной решетки определяется из условия минимума свободной энергии системы). В жидкости центр масс остается нефиксированным в силу сохранения поступательной степени свободы, а также учитываются колебательные движения относительно локальных положений центров масс соседних молекул. Это позволяет рассматривать дефектные состояния твердых тел, в частности, содержащих вакансии.

Для реализации концепции о квазисредних необходимо решить интегральные уравнения на распределения молекул внутри ячеек и найти строго периодические решения, отвечающие минимуму свободной энергии системы. Отбор решений по концепции квазисредних отделяет множества состояний, которые должны быть классифицированы как относящиеся к жидкой фазе или к аморфным состояниям.

Разработан метод численного решения интегрального уравнения на периодическое распределение молекул при минимизации свободной энергии системы при низких температурах в неоднородном поле поверхностного потенциала открытой поверхности и внутри щелевидных пор. Влияние поля подложки задается через потенциальные функции атомов поверхности, что позволяет описывать локальные различия в составе и строении твердой поверхности. Поиск параметра решетки в неоднородных системах стартует с ранее найденных значений для параметра решетки в объемной фазе.

Начат анализ условий реализации периодических решений на распределения адсорбата при его кристаллизации (оценка влияния степени нарушения строго периодического распределения адсорбата за счет поверхностного потенциала).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 12-03-00028а).

Возможность разработки экспрессных методов расчета колебательного движения атомов в неоднородных системах

Титов С.В., Комаров В.Н., Товбин Ю.К.
ФГУП НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

Колебательные движения являются основным видом движения атомов в твердых телах, жидкостях и на границах раздела фаз. Все эти системы имеют дефекты и учет вакансий приводит к изменению свойств атомов вокруг вакансии, делая систему неоднородной. Такая специфика резко усложняет процедуру расчета колебательных движений атомов, т.к. множества локальных конфигураций генерирует эффекты локальных смещений атомов и изменения силовых постоянных, а также увеличивает влияние ангармонизма.

На примере анализа колебаний в дефектном кристалле аргона и в жидком аргоне сопоставлены частоты в строгом гармоническом приближении и в простых приближениях Ми и Эйнштейна. Расчеты колебаний проводятся на множестве локальных кластеров, отличающиеся положением вакансии на разном расстоянии от выделенного атома. Вероятности реализации указанных кластеров рассчитываются в рамках квазихимического приближения модели решеточного газа.

Показано, что при учете в свободной энергии кристалла совместных вкладов от латеральных взаимодействий и колебательных движений с повышением температуры наблюдается увеличение постоянной решетки во всех приближениях. Получено, что расчеты частот по модели Ми сближаются с распределением частот в гармоническом приближении по мере увеличения степени дефектности кристалла.

Это послужило основой для разработки экспрессных методов расчета колебаний, суть которых состоит в использовании вспомогательных построений для получения полного спектра колебательных движений, а не только для изолированных локальных частот. Используются концепция антифазного движения для расчета максимальной частоты колебаний и размерный переход от атомов к эффективным атомам, состоящим их многих до 10^3 атомов, для построения акустической ветви колебаний (свойства которой тестируются по кривым в модели Дебая). Данный подход позволяет рассматривать колебательные движения для систем произвольной плотности, что позволяет использовать их при расчете свойств молекул в объемной фазе и адсорбата в сильно неоднородных системах (открытые поверхности твердых тел и щелевидные поры разной ширины).

Разработаны кинетические уравнения для релаксации стекол с учетом колебательных движений атомов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 12-03-00028а).

Формирования каталитически активных мембран с восстановительной стадией в процессах СВС.

Уваров В.И. ⁽¹⁾, Боровинская И.П. ⁽¹⁾, Цодиков М.В. ⁽²⁾, Голубев К.Б. ⁽²⁾

¹ИСМАН, г. Черноголовка

²ИНХС РАН, г. Москва.

Разработка передовых технологий получения высокопористых функциональных керамических материалов (мембран) находится в фокусе современного материаловедения и интенсивно развивается в большинстве промышленно развитых стран.

В последнее десятилетие отмечается повышенный интерес к использованию мембранных технологий, в особенности, к керамическим и металлокерамическим мембранам содержащих поры нанометрового и субнанометрового размера и обладающие высокой термической и химической стойкостью, а также повышенной механической прочностью [1]. Ожидается, что микроструктура синтезируемых высокопористых образцов будет содержать наночастицы, обладающие высокой каталитической активностью, полученные в результате восстановления ультратонких (ультрадисперсных) оксидов исходной шихты металлами, также входящие в состав шихты. На поверхности катализатора исходные вещества вначале адсорбируются, мигрируют, диффундируют и превращаются, а образующиеся продукты затем десорбируются. Эффективность катализатора зависит от согласованного взаимодействия всех стадий процесса, а его элементарные реакции могут зависеть от размера частиц металла.

В работе исследованы режимы синтеза высокопористых мембран с восстановительной стадией в процессах СВС и каталитическая активность изготовленного конвертора при паровой и углекислотной конверсии ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья.

Синтезированы образцы на основе Ni-Al-Co₃O₄ со следующими характеристиками:

Открытая пористость, %	40-48
Величина открытых пор, мкм	1-3
Размер наночастиц в образце, нм	10-20
Предел прочности при изгибе, МПа	29
Газопроницаемость, мкм ²	1,19

На изготовленном конверторе была исследована реакция углекислотно-паровой конверсии метана в синтез-газ:



которая составляла 95%.

Литература

1. «Керамические мембраны, модифицированные оксидными каталитическим покрытиями, как «ансамбль» каталитических нанореакторов», В. И.Уваров И. П. Боровинская, М. В. Цодиков, В.В. Тепляков и др. , Кинетика и Катализ, 2006, том 47, № 1, с. 29-39.

Термостойкость композитов на основе резвератрола и графитированной термической сажи

*Ульянов А.В., Сенчихин И.Н., Полунин К.Е., Полунина И.А., Буряк А.К.,
Ролдугин В.И.*
ИФХЭ РАН, Москва

Молекулы стильбеноидов, в том числе резвератрола, способны к самоорганизации на поверхности твердой фазы и к трансформации при воздействии внешних факторов. Они часто используются в качестве основы для фото- и биохимических сенсоров, датчиков, композиционных материалов. Термостойкость композитов «биоактивное соединение – неорганический наноблок» имеет огромное значение для их практического использования и предсказания скорости деградации при повышении температуры. В отличие от энергетически неоднородной поверхности оксидов, поверхность графитированной термической сажи (ГТС) практически однородна и инертна, поэтому широко используется в качестве модельного адсорбента при исследовании механизма и термодинамики поверхностных взаимодействий на границе раздела фаз.

Цель данного исследования – изучение термолиза резвератрола, адсорбированного на поверхности графитированной термической сажи (ГТС), расчет кинетических параметров процессов его десорбции и деструкции, а также анализ влияния наполнителя на термостойкость композитов на основе резвератрола. В работе сопоставлены данные о термолизе чистого резвератрола и резвератрола, иммобилизованного на поверхности ГТС, полученные методами термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термодесорбционной хромато-масс-спектрометрии (ТДМС), определено количество выделяющихся продуктов пиролиза, частично идентифицирован их состав, количественно охарактеризованы тепловые эффекты процессов.

Проведенные исследования позволили установить, что взаимодействие резвератрола с ГТС сопровождается образованием нескольких адсорбционных форм, образующих с поверхностью связи различной прочности. Только 20% адсорбированного резвератрола сублимируется при температуре плавления. Большая часть вещества остается на поверхности и претерпевает оксидативно-деструкционные изменения при значительно более высоких температурах – 400 – 600° С. Процесс термолиза резвератрола на ГТС описывается кривой с несколькими эндотермическими пиками в области 100 - 600°С. Идентификация продуктов термолиза методом ТДМС позволила обнаружить ароматические соединения как меньшей, так и большей массы, чем резвератрол.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-08-01168.

Квантово-химическое моделирование оксида меди(II)

Устинова Е.А.

ИХ ДВО РАН, Владивосток

С целью объяснения каталитической активности смешанных металл-оксидных Al, Ni, Cu-содержащих систем при конверсии CO в CO₂ [1], посредством квантово-химического моделирования ранее были изучены кластеры оксидов алюминия, никеля и некоторые оксиды алюминия, допированные никелем. Установлены особенности геометрического строения, электронной структуры и энергетических характеристик различных кластеров, определены структуры, пригодные для моделирования поверхности, изучены особенности их взаимодействия с CO [2,3].

В продолжение указанных исследований в настоящей работе с использованием комплекса программ GAMESS US [4] проведены неэмпирические (ab initio) и DFT расчеты кластеров оксида меди (CuO)_n с n достигающим 37. Изучены как экспериментальные структуры, основанные на данных рентгеноструктурного анализа, так и структуры, полученные в результате полной оптимизации их геометрических параметров. Исследована применимость данных кластеров для моделирования фрагментов поверхности оксида меди(II). Полученные результаты согласуются с известными экспериментальными и расчетными данными. В частности, приведенные в таблице значения первой энергии ионизации (IE₁) и сродства к электрону (EA) для ромбовидного кластера Cu₂O₂ характеризуют возможность использования для их определения тех или иных простых расчетных приближений.

Таблица. IE₁ и EA кластера Cu₂O₂, рассчитанные в базисе 6-31g методом ab initio и DFT (B3LYP) как разности полных энергий соответствующих состояний до и после оптимизации геометрических параметров

	IE ₁ , eV	EA, eV		IE ₁ , eV	EA, eV
До оптимизации			После оптимизации		
Ab initio	5,72	1,34	Ab initio	6,54	1,63
DFT	7,69	1,16	DFT	8,51	1,40

[1] Лукиянчук И.В., Тырина Л.М., Руднев В.С., и др. //Кинетика и катализ, 2008, т.49, №3, с.461-467.

[2] E. A. Ustinova, O. L. Shcheka, A. Yu. Ustinov //Pacific Science Review, 2012, Vol. 14, No. 3, P.308-312.

[3] Устинова Е.А. //Матер. VII Всерос. конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Менделеев-2013», Санкт-Петербург, 2–5 апреля 2013, С. 90-92

[4] GAMESS US: <http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>

Нанокompозитные катализаторы на основе оксидов с высокой кислородной подвижностью и Ni, Co или Ru для паровой конверсии этанола

Мезенцева Н.В.^{1,2}, Федорова Ю.Е.², Смирнова М.Ю.^{1,2}, Задесенец А.В.^{2,3},
Кабин Е.В.^{2,3}, Сморгыо О.Л.⁴, Садыков В.А.^{1,2}

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск
3. ИНХ СО РАН, Новосибирск
4. Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск

Трансформация биотоплив в водород и синтез-газ в настоящее время рассматривается как одно из основных направлений развития катализа и областей, связанных с энергетикой. Наиболее эффективными процессами получения водорода и синтез-газа из биотоплива являются паровая конверсия и селективное окисление. Однако, в процессах паровой конверсии кислородсодержащих соединений промышленные никелевые катализаторы, а также платиновые катализаторы на традиционных носителях быстро дезактивируются вследствие зауглероживания. Эффективные подходы для создания стабильных катализаторов связаны с использованием активных компонентов состоящих из сложных оксидов с высокой кислородной подвижностью промотированных металлами платиновой группы, никелем или кобальтом.

В данной работе, нанокompозитные катализаторы на основе флюоритоподобных $\text{Ln}_x(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Pr}$) или перовскитоподобных La-Pr-Mn-Cr-O оксидов были приготовлены с использованием метода Пекини. Ru, Ni или Co (до 2 вес. %) были нанесены на порошки сложных оксидов методом пропитки по влагоемкости из водных растворов неорганических солей или с использованием растворов нитрокомплексов Ru-Ni(Co) в ацетоне с последующей сушкой и прокалкой на воздухе. Катализаторы были исследованы методом РФА, ПЭМ с элементным анализом, ТПВ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1% в He) с их последующее ТРО H_2O . Активность катализаторов в паровой конверсии этанола (ПКЭ) была исследована в разбавленных смесях 0,5% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\% \text{H}_2\text{O}$ в He при малых временах контакта (0,036 сек). Каталитические эксперименты в реальных смесях проводились при атмосферном давлении, составе смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2 = 1:4:5$ и времени контакта 0,071 сек.

Кислородная подвижность катализаторов после реакции ПКЭ были исследована методом изотопного обмена в изотермических и температурно-программированных ($^{18}\text{O}_2$ и C^{18}O_2)

Наиболее перспективные составы катализаторов, выбранные на основе проведенных исследований, были нанесены в виде слоев активных компонентов на теплопроводные носители (фехралева фольга или сетка, алитированный пеноникель) и тестированы в реальных смесях до 100 часов в ПКЭ.

Пассивация поверхности титана озоном

Татарченко Г.О., Шаповалова И.Н., Федотов Р.Н., Бондарь В.В.
ТИ ВНУ им. В. Даля, г. Северодонецк, Украина

Титан самопроизвольно пассивируется в растворе соляной кислоты при комнатной температуре с концентрацией не более 8%, в то время как при 75 °С предельной пассивирующей концентрацией является 2% HCl [1].

В работе рассмотрено влияние озона на пассивацию титана в кислой среде. Показано, что в приповерхностном слое титана выделение водорода протекает по механизму замедленного разряда, поэтому добавка молекулярного типа (O₂, O₃) является очень эффективным ингибитором [2]. В 10% HCl при t=40 °С скорость коррозии составляет K_м= 1,35 мм/год. Барботирование раствора озоном переводит титана в состояние устойчивой пассивности, скорость коррозии уменьшается до 0,03 мм/год. Восстановление озона проходит в диффузионно-кинетическом режиме на участках поверхности, покрытых адсорбированными атомами водорода. Наличие на поверхности активно растворяющегося титана слоя гидроксида может способствовать восстановлению озона на поверхности через водородные связи.

Хорошая поляризуемость титанового электрода и значительная величина плотностей токов вблизи стационарного потенциала, указывают на значительную скорость распада O₃ и его восстановления в адсорбционном слое, компенсируемого анодным процессом роста пленки. Озон, участвуя в катодном процессе, тормозит анодную ионизацию титана, за счет образования более толстых оксидных слоев. Атомные концентрации кислорода по данным оптического анализа на поверхности после озонирования на 30% выше, чем в растворах естественной аэрации, что дает возможность говорить о переходе титана в состояние с большей степенью окисления. Содержание кислорода ~ 10 ат.% регистрируется на глубине 50-60 нм.

Активный кислород озона ускоряет формирование оксидной пленки и ее толщину, она состоит из слоев различной стехиометрии, пространственное расположение которых определяется распределением кислорода по толщине пленки.

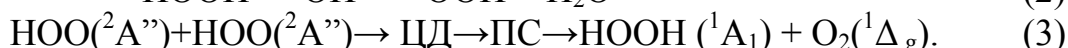
Литература

1. Щербаков А.И., Андреева Т.Э. // Защита металлов. - 1995. – Т. 31. - № 1. - С. 26-30.
2. Татарченко Г.О. Кинетика электродных реакций окислительно-восстановительных процессов в присутствии озона. // Вісник Харківського національного університету. - 2005. - № 648. - С. 39-43.

Самореакция •ООН радикалов с образованием синглетного кислорода O₂ (1Δ_g)

Федотов Р.Н., Иджагбуджи А.А., Лицишина Т.П., Захаров И.И.
ТИ ВНУ им. В. Даля, г. Северодонецк, Украина

Хорошо известно, что перекись водорода обладает высокими окислительными свойствами. Это связано с возможностью образования радикалов (•ОН и •ООН) и синглетного молекулярного кислорода O₂(¹Δ_g) в химических процессах с участием НООН. Образование O₂(¹Δ_g) возможно при димеризации двух гидропероксидных радикалов (реакция 3):



Нами [1] на рис. 1 представлен В3LYP/6-311++G(3df,3pd) спин-поляризованный расчет димеризации гидропероксидных радикалов НОО с образованием циклического димера (ЦД) и генерированием синглетного кислорода O₂(¹Δ_g). Возможность образования синглетного кислорода O₂(¹Δ_g) при димеризации пероксидных радикалов НОО недавно продемонстрирована в работе [2].

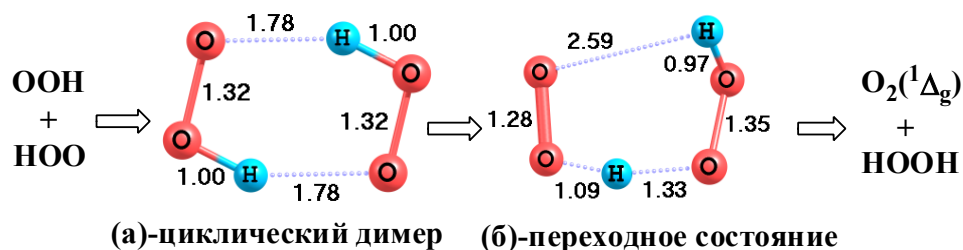


Рис. 1. В3LYP/6-311++G(3df) спин-поляризованный расчет реакции димеризации гидро-перекисного радикала НОО с генерацией синглетного кислорода O₂(¹Δ_g): (а) - рассчитанная структура циклического димера (ЦД); (б) - структура переходного состояния (ПС)

Из результатов расчета и экспериментальных величин теплоты образования реагентов и продуктов реакции (3), можно сделать вывод, что этот процесс является самопроизвольным ($\Delta_r G_{298}^{\circ} \approx -40$ кДж) и не требует энергии активации.

Литература:

- Захаров И. И. Структура интермедиата НОО–N=N–ОНН при активации N₂ перекисью водорода. Квантово-химические DFT расчёты. / Захаров И. И., Лория М.Г., Целишев А.Б. // Журнал структурной химии – 2013. – Т. 54, № 1. – С. 17-24.
- Xu X., Muller R.P., Goddard III W.A. // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* – 2002. – 99. – P. 3376–3381.

Электроосаждение сплавов системы Fe-Co-Ni-P и установление корреляции между содержанием металлов в осажденных сплавах и составом исходных растворов

Фишгойт Л.А., Сафонов В.А., Долов М.С., Кочергин В.К., Кукушкина Т.С.
МГУ им. М.В. Ломоносова. Химический факультет, Москва

Перспективным направлением современного материаловедения является разработка теоретических основ процессов электроосаждения функциональных покрытий различного назначения. Важное место среди таких покрытий занимают осадки аморфной структуры, формирующиеся из растворов, содержащих ионы металлов группы железа и гипофосфит-ионы. Последние, как известно, способствуют образованию осадков аморфной структуры, однако механизм их участия в этом процессе остается невыясненным. Целью нашей работы являлось - установить корреляцию между концентрацией иона металла в растворе и содержанием металла в электроосажденном сплаве системы Fe-Co-Ni-P, а также рассчитать выход по току процесса электроосаждения сплавов с учетом реакции выделения водорода.

Синтез сплавов проводился методом электрохимического осаждения из растворов, содержащих ионы железа, кобальта и никеля в различных соотношениях, а также гипофосфит. Сплавы синтезировались при постоянной плотности тока, выбранной таким образом, чтобы потенциал осаждения был отрицательнее одного вольта. Элементный состав синтезированных сплавов оценивался методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Установлен характер зависимости содержания металла в сплаве от концентрации его иона в растворе для осаждения. Практически линейными эти зависимости выглядят для железа и никеля, а для кобальта характер зависимости близок к логарифмическому. Электроосажденные сплавы в данных условиях имеют толщину, превышающую 20 – 30 мкм и не содержат продуктов недовосстановления. Они имеют сферолитную текстуру, размер сферолита зависит от состава сплава.

Рассчитаны выходы по току процесса электрохимического осаждения сплавов системы Fe-Co-Ni-P с учетом реакции выделения водорода. Значения выхода по току не превышают 73 %. Анализ зависимости содержания компонентов сплавов от концентраций их ионов в растворе для осаждения, а также рассчитанные значения выхода по току, позволили установить оптимальные составы электроосажденных сплавов системы Fe-Co-Ni-P.

Борорганические наночастицы: размеры, форма, электронное строение и химические свойства на примере взаимодействия с аммиаком.

Гатин А.К., Гришин М.В., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.
ИХФ РАН, Москва

Борорганические наночастицы (БОН) - это нетоксичные, стабильные при нормальных условиях соединения бора. Физические свойства бора, например, большое поперечное сечение захвата нейтронов, или химические свойства борводородов, такие как высокая плотность энергии частиц практически любого размера открывают широкий спектр возможностей для их использования с целью детектирования нейтронного излучения [1], терапии рака [2], создание катализаторов [3] и энергоповышающих добавок к топливам [4].

В данной работе средствами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии исследовались размеры, форма и электронное строение единичных борорганических наночастиц синтезированных из карборана $C_2B_{10}H_{12}$ методом высокотемпературного пиролиза его паров и связь этих параметров с физическими и химическими свойствами [4]. С использованием масс-спектрометрии были также получены данные о взаимодействии покрытия состоящего из единичных БОН и пленок на их основе

В результате исследований три типа БОН были обнаружены на поверхности графита: сферические (75 - 80% от общего числа) диаметром 10 нм, вогнутые линзовидные (15 - 20%) диаметром 22 нм и бесформенные (менее 5%) с типичным размером около 50 нм. Для первых двух типов БОН наблюдается тонкая структура с шагом около 1,5 нм, что по порядку величины соответствует размеру одной молекулы карборана $C_2B_{10}H_{12}$. Спектроскопические измерения в СТМ показали, что сферические и линзовидные БОН обладает металлической проводимостью, а БОН третьего типа имеют полупроводниковый характер. На основе данных о структуре и электронных свойства каждого типа частиц, показано, что сферические и линзовидные БОН состоят из частично дегидрированных молекул карборана, а БОН третьего типа состоят из обедненных углеродом продуктов разрушения карборановых молекул.

Выполнены Оже и масс-спектроскопические исследования взаимодействия между поверхностью ВУПГ, покрытой пленкой БОН, состоящей в основном из частиц первых двух типов, и молекулами ND_3 . Опыт показал, что при температуре $T = 700$ К в рабочей камере происходит разложение аммиака с образованием молекулярного азота N_2 и водорода в формах D_2 , DH , H_2 . При этом молекулы D_2 состоят из атомов дейтерия, которые были частью молекулы аммиака в то время как DH и H_2 являются продуктами частичного замещения протонов в БОН на дейтерий. Кроме того, некоторые из протонов по-видимому либо замещены на атомы азота или группу NH_2 . Несмотря на это, электронная структура пленок БОН в ходе реакции остается неизменной, что свидетельствует о сохранении структуры БОН в реакциях этого типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований – гранты № 11-03-00342, 12-03-00121, 12-03-00176, 13-03-00391.

Изменение под действием активного газа термоэлектронных свойств материала, состоящего из шарообразных наночастиц

Миловидова О.А., Сергеев В.О., Соколов А.А., Старостина А.А., Харламов В.Ф.
ФГОУ ВПО «Госунiversитет УНПК», Орел

Многочисленные и многолетние исследования не привели к созданию полупроводниковых материалов с электронной теплопроводностью. У материала, состоящего из большого числа шарообразных частиц металла или полупроводника, фонная компонента теплопроводности пренебрежимо мала, поскольку площадь точечных контактов шаров равна нулю. Такой материал может иметь электронную теплопроводность и рекордное значение термоэлектрической эффективности по отношению к прямому преобразованию тепловой энергии в энергию электрического тока: $Z = 10 - 10^2$. Цель настоящей работы состояла в экспериментальном изучении механизма теплопроводности и термоэлектрических свойств такого материала. Кроме того, исследовано влияние изменения состояния поверхности частиц под действием атомарного водорода на его свойства.

В опытах использовали наноструктурированный материал (НМ), состоящий из большого числа частиц меди или никеля. Частицы имели форму шара со средним диаметром $d = 100$ нм. Частицы металлов Cu и Ni содержали на своей поверхности полупроводниковые оксидные слои (CuO или, соответственно, NiO), толщиной 2 – 4 нм. Electroдами служили плёнки алюминия толщиной 0.1 мкм на полированной поверхности кристаллов кремния с размерами $20 \times 10 \times 0.45$ мм. Частицы наносили слоем толщиной 1 мкм на поверхность электрода. С помощью высокочастотного разряда в водороде получали атомы H с концентрацией 10^{13} см^{-3} и выдерживали НМ в среде атомов H до 5 ч. При этом атомы H проникали в зазоры между частицами. Происходило восстановление атомарным водородом поверхностных оксидных плёнок частиц. После этого материал сохранял полупроводниковые свойства.

В результате уменьшения под действием атомарного водорода термоэлектронной работы выхода поверхности наночастиц происходит увеличение электропроводности, теплопроводности по электронному механизму и термоэлектрической эффективности НМ. Установлено, что теплопроводность НМ определяют электронные процессы в области точечных контактов между частицами. При этом фонная компонента теплопроводности материала и лучистый теплообмен между частицами вследствие теплового излучения пренебрежимо малы, если температура превышает некоторое критическое значение ~ 450 К.

Выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-97500).

Моделирование механизма фотореакции во флавин-содержащих белках рецепторах синего света

Хренова М.Г.¹, Немухин А.В.^{1,2}

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. ИБХФ РАН им. Н.М. Эмануэля, Москва

Флавин-содержащие белки рецепторы синего света (BLUF – blue light using flavin proteins) выполняют регуляторную функцию во многих бактериальных процессах, в частности, регулирует экспрессию генов, каталитические реакции и др. Для этого семейства белков характерен замкнутый фотоцикл, то есть через некоторое время после реакции происходит возвращение системы в исходное состояние. Несмотря на большой объем существующих экспериментальных данных, детали процессов по-прежнему остаются неизвестными. Также не понятны причины в различиях фотофизических свойств у разных представителей данного семейства.

В данной работе обсуждается механизм фотореакции, причем как при образовании фотопродукта и на стадии возвращения в исходное состояние, так и на пути передачи сигнала к другим доменам всего фоторецепторного комплекса.

Для описания фрагмента профиля реакции, относящегося к основному электронному состоянию, применялся метод молекулярной динамики с расчетом энергий и сил в рамках комбинированного метода квантовой механики / молекулярной механики. При описании путей передачи сигнала применялся метод классической молекулярной динамики.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00149.

Каталитическая термopереработка биомассы в режиме фильтрационного горения.

Цветков М.В., Салганский Е.А., Кислов В.М.
ФГБУН ИПХФ РАН, Черноголовка

Одним из путей развития термической переработки биомассы является использование катализаторов, а именно, повышение выхода полезных продуктов, снижение температуры используемого процесса переработки. Целью исследования является изучение влияния добавки катализаторов при термopереработке биомассы в реакторе фильтрационного горения для улучшения качества получаемой смолы.

В работе представлены результаты термopереработки древесины с использованием природного цеолитового катализатора марки ЦПС, а также древесины, пропитанной солями.

Эксперименты по термopереработке древесины проводили в кварцевом реакторе диаметром 46 мм. Полученный продукт-газ анализировали на

хроматографе «Хроматэк-Кристалл», а у жидкой фракции (смолы) определяли элементный состав методом сжигания в кислороде и характерные функциональные группы методом ИК-спектроскопии.

Обнаружено, что в случае использования катализаторов температура горения снижается на 100-200 °С. Выход жидких продуктов пиролиза древесины снижался с увеличением количества катализатора в системе. Наблюдали появление недогоревшего углерода на частицах катализатора. Элементный состав смол практически не зависит от содержания древесины в исходной смеси.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Отделения химии и наук о материалах РАН №7.

Оксиды, полученные терморазложением слоистых MgAl, MgGa и NiAl гидроксидов: структура и способность к регидратированию

*Черепанова С.В.*¹, *Леонтьева Н.Н.*², *Бельская О.Б.*

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. ИППУ СО РАН, Омск

Прокаливание и регидратирование слоистых двойных гидроксидов со структурой гидротальцита, где слои $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$ положительно заряжены, а межслоевые пространства содержат анионы A^{n-} и молекулы воды, используется для замены A^{n-} (обычно CO^{3-}) на OH^- с целью увеличения их анионообменной способности. Известно, что Mg-Al и Mg-Ga оксиды легко гидратируются при контакте с водой, а Ni-Al оксид не может быть гидратирован при обычных условиях. Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) показывают, что Mg-Al и Mg-Ga оксиды имеют дефектную слоистую структуру, в то время как структура Ni-Al оксида достаточно упорядочена.

Рентгенограммы продуктов терморазложения двойных Mg-Al, Mg-Ga и Ni-Al гидроксидов помимо пиков смешанных оксидов со структурой NaCl содержат пик диффузного рассеяния, который может быть приписан другой фазе. Однако уточнение структуры методом Ритвельда, дающем в случае дефектных кристаллов представление о некоторой усредненной структуре, показало, что дифракционные картины могут быть описаны одной шпинелеподобной фазой, в которой катионы частично заселяют шпинельные и нешпинельные позиции. Моделированием дифракционных картин для разупорядоченных кристаллов показано, что структура Mg-Al и Mg-Ga оксидов представляет собой дефектную слоистую шпинель, состоящую из слоев октаэдрически координированных катионов, как в структурах гидротальцита и NaCl, и октаэдро-тетраэдрических слоев, как в структуре шпинели. Такая структура могла образоваться в результате выхода Al^{3+} и Ga^{3+} в межслоевые

пространства в процессе термического удаления оттуда молекул воды и карбонат-ионов. Эффект восстановления структуры гидротальцита из оксидов при контакте с водой может быть объяснен обратной миграцией катионов при заполнении межслоевых пространств водой и гидроксил-ионами. Такая модель неприменима в случае Ni-Al оксида, т.к. было показано, что в процессе терморазложения происходят необратимые изменения. Часть ионов Al^{3+} диффундирует не в межслоевое пространство, а на поверхность частиц, что регистрируется методом РФЭС. Рентгенографически выход Al^{3+} определяется только после регидратирования как появление $Al(OH)_3$. Также методом ПЭМ ВР показано, что на поверхности смешанного Ni-Al оксида со структурой NaCl образуется несколько слоев со структурой шпинели $NiAl_2O_4$.

Влияние внешнего магнитного поля на кинетику восстановления оксида кобальта и закиси меди.

Чернавский П.А.¹, Казак В.О.¹, Панкина Г.В.¹, Перов Н.С.²

1. МГУ имени М.В. Ломоносова Химический факультет

2. МГУ имени М.В. Ломоносова Физический факультет

Исследовано влияние внешнего магнитного поля на кинетические параметры процесса восстановления водородом массивного оксида кобальта Co_3O_4 и оксида кобальта, нанесенного на силикагель Co_3O_4/SiO_2 . Показано, что магнитное поле влияет на эффективную энергию активации процесса восстановления массивного оксида и не влияет на энергию активации процесса восстановления Co_3O_4/SiO_2 .

Установлено, что влияние внешнего магнитного поля на кинетические параметры процесса восстановления крупнодисперсного оксида кобальта связано с дефектной структурой твердого тела.

Показано, что наблюдаемый эффект зависит от размера частиц оксида кобальта.

Установлено, что влияние магнитного поля не связано с ферромагнитными свойствами образующегося в ходе реакции металла, что подтверждено на примере закиси меди.

Методами квантово-химического моделирования показано, что влияние внешнего магнитного поля на синглет-триплетное равновесие в системе «оксид кобальта + водород» маловероятно.

Влияние десорбции молекул кислорода на кинетику замедленной флуоресценции красителей в нанопорах

Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Стругова Д.В., Дмитриев А.Д.
ОГУ, Оренбург

Для зондирования наноструктур может быть использована реакция кросс-аннигиляции электронных возбуждений, локализованных на молекулах кислорода и на неподвижных молекулах люминофора, которая сопровождается замедленной флуоресценцией. На кинетику этой реакции в пористых матрицах существенно влияет характер движения подвижного реагента в потенциальном поле стенок полости. А именно, латеральная диффузия молекул кислорода может прерываться их десорбцией в газовую фазу в пределах поры.

Десорбцию можно представить как радиальную диффузию молекул кислорода в двумерном потенциале. Такой потенциал может сформироваться при наличии в полости мономолекулярного «экранирующего» покрытия из поверхностно-активных молекул, или какого-либо наполнителя. В этом случае вероятность $W(t)$ отсутствия десорбции молекул O_2 находится из решения уравнения Фоккера-Планка с данным потенциалом.

Результаты расчетов вероятности $W(t)$ отсутствия десорбции молекул кислорода с поверхности поры и кинетики замедленной флуоресценции люминофора приведены на рисунках 1 и 2. Сплошные кривые соответствуют рассмотрению десорбции как диффузии в двумерном потенциале, штриховые – в потенциале твердой стенки. В расчетах использовался модельный двумерный потенциал, составленный из параболических ветвей и бесконечно высокой стенки. Глубина пристеночной ямы выбиралась равной ~ 90 мэВ, центральной ~ 25 мэВ, радиус поры составлял 5 нм, коэффициент диффузии кислорода - 10^{-6} см²/с. Из рисунков видно, что интенсивность и кинетика сигнала замедленной флуоресценции люминофора чувствительны к изменению величины вероятности пребывания возбужденных молекул O_2 в приповерхностной области поры. Поэтому десорбцию молекул кислорода необходимо учитывать при обработке времяразрешенных люминесцентных сигналов, сопровождающих фотореакции с участием молекулярного кислорода.

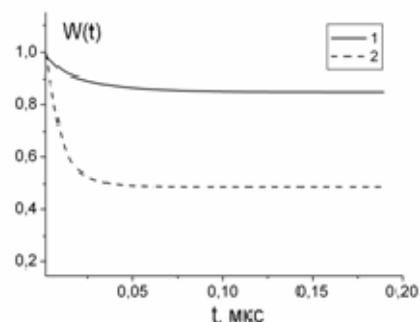


Рис. 1.

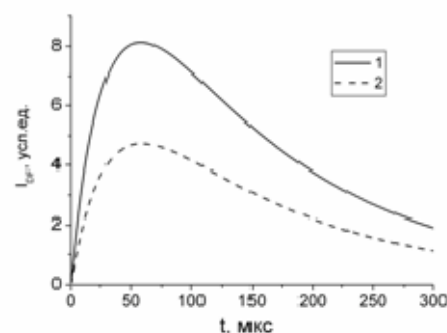


Рис. 2.

Влияние эффектов поверхностной сегрегации на скорость электрохимических реакций

Чоба М.А.¹, Сафонов В.А.¹, Серопегин Ю.Д.¹, Алешин Ю.К.²,

¹Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва

²Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва

Экспериментальные и теоретические исследования процессов обогащения поверхности твердых сплавов отдельными компонентами (поверхностной сегрегации) на границе с растворами электролитов представляют большой научный и практический интерес. Это связано с тем, что именно поверхностная сегрегация компонентов играет определяющую роль в каталитических и коррозионных процессах, процессах разрушения материалов в агрессивных средах, при фазовых переходах в многокомпонентных системах, при разработке специальных методов обработки поверхности металлов, при решении ряда технологических задач в микроэлектронике и т.д.

В представленном докладе приведены результаты, демонстрирующие возможности электрохимического подхода к исследованию механизма и кинетики процессов поверхностной сегрегации реализующихся на границе *in situ* обновляемой поверхности электродов из бинарных сплавов с растворами электролитов.

Использованы методы импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии и Оже-электронной спектроскопии.

Проанализированы результаты измерений скорости процесса восстановления пероксодисульфат-анионов на обновляемых электродах из сплава Ag-Vi (1 вес. % Vi). Показано, что положение катодного минимума на вольтамперограммах, отвечающего переходу от диффузионного механизма к механизму смешанной кинетики, с ростом времени контакта обновленной поверхности электрода из сплава с раствором заметно смещается в область более положительных потенциалов, по сравнению с положением минимума на вольтамперограмме, полученной на серебряном электроде. Очевидно, что обнаруженный эффект свидетельствует о росте концентрации (сегрегации) атомов Vi на поверхности. Аналогичный вывод сделан на основании результатов измерений транзиентов составляющих электродного импеданса при разных заданных потенциалах.

Результаты проведенных исследований поверхностной сегрегации висмута на границе сплав Ag-Vi/электролит сопоставлены с полученными методом Оже-электронной спектроскопии данными для границы того же сплава с вакуумом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант. 12-03-01027-а).

Получение нанокompозитов полисахаридов лекарственных растений и нанометаллов

Королёва М.А., Санкина Т.А., Чурилов Г.И.
ГБОУ ВПО РязГМУ Минздрава России, Рязань

Во многих научных исследованиях изучается биологическая активность микроэлементов в виде наночастиц. Появилась возможность сочетания природных полимеров и процессов, протекающих на наноуровне, с искусственно изготовленными наночастицами. Такие нанокompозиты, являясь средством доставки, способны модифицировать рецепторы и направлять соответствующую биологическую реакцию в нужную сторону.

Нами были получены водорастворимые полисахариды некоторых лекарственных растений и на их основе приготовлены нанокompозиты. Полисахариды относятся к пектиновым веществам, основным компонентом которых является полигалактуроновая кислота и нейтральные моносахариды в разном количественном соотношении в зависимости от вида растения. Характеристики нанометаллов: APS 25 nm, purity 99,8%, SSA 30-50 m²/g. Нанокompозиты осаждали спиртом, промывали ацетоном и выделяли в сухом виде. Полученные нанокompозиты хорошо растворимы в воде, 5-20% растворы содержат 0,000165- 0,000017 мг/дм³ нанометалла. По данным ИК-спектроскопии в полисахаридах содержащих металл формируются связи С-О-Ме. Полученные нанокompозиты исследовали на биологическую активность в опытах с животными. Изучено физиологическое состояние животных и некоторые биохимические показатели крови.

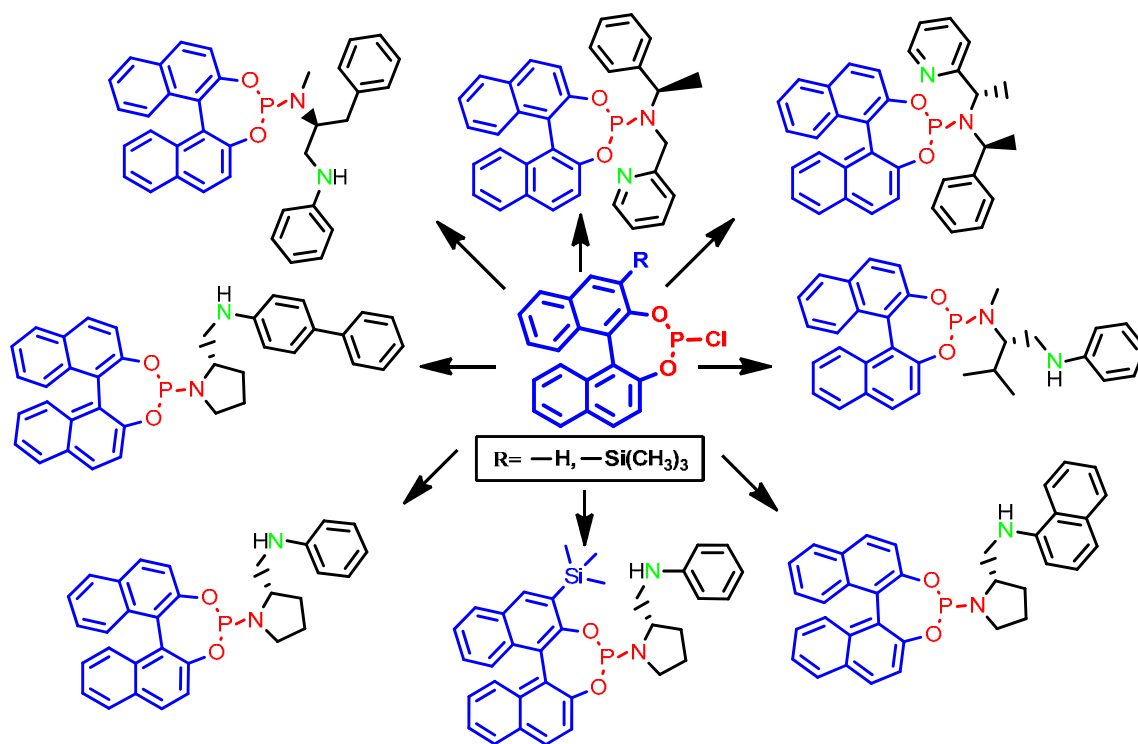
Катализируемые палладием реакции асимметрического аллилирования с участием новых *P,N*-бидентатных фосфорамидитов на основе BINOL

Чучелкин И.В.¹, Луговский В.В.¹, Гулюкина Н.С.²

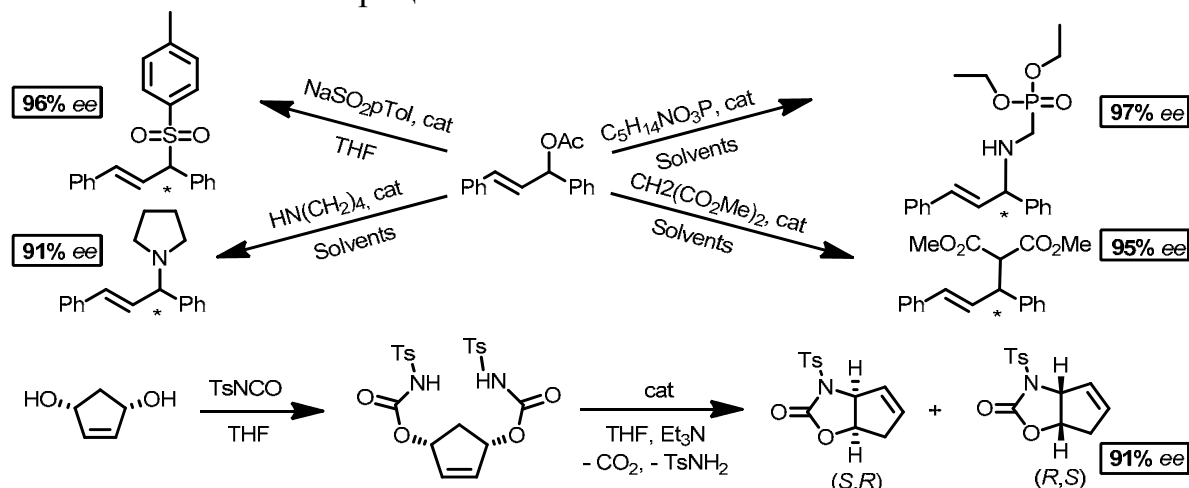
1. РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

2. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Синтезирована группа неизвестных ранее *P,N*-бидентатных фосфорамидитных лигандов. В качестве исходных соединений использовались оба энантиомера коммерчески доступного BINOL.



Схемы каталитических процессов:



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00347-а) и инновационного проекта №14273 по программе У.М.Н.И.К.

Синтез статистических кардовых сополиариленэфиркетонов на основе фталидсодержащего дифторпроизводного

Казанцева В.В. *Error! Bookmark not defined.*, Салазкин С.Н., Шапошникова В.В.
ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва

Полиариленэфиркетоны (ПАЭК) относятся к перспективным конструкционным термопластам, которые наряду с традиционными функциональными свойствами, такими как высокая термо-, тепло- и хемостойкость, уникальные физико-механические свойства, обладают также ценными необычными электрофизическими (эффект электронного переключения при внешних воздействиях) и оптическими свойствами.

Изменение строения полимеров, а также содержания фрагментов исходных мономеров оказывает эффективное влияние на функциональные свойства полимеров. В связи с этим нами была предпринята попытка синтеза статистических сополимерных ПАЭК на основе кардового дифторпроизводного - 3,3-бис[4-(4'-фторбензоил)фенил]фталида (I). Осуществленный нами впервые синтез этого кардового дифторпроизводного [1] сделал возможным введение кардовой группировки в макромолекулу за счет использования активированного дигалоидпроизводного, содержащего кардовую - фталидную группировку.

Кардовые статистические со-ПАЭК получали реакцией нуклеофильного замещения активированного арилдигалогенида взаимодействием I или смеси I / 4,4'-дифторбензофенон (0,5/0,5) с бисфенолом А или его смесью с фенолфталеином (0,5/0,5) в присутствии поташа в N,N-диметилацетамиде. Высокая реакционная способность I в условиях поликонденсации обеспечила получение со-ПАЭК с высокой ММ (приведенная вязкость 0,6-0,8 дл/г, CHCl_3). Впервые получены аморфные высокомолекулярные статистические кардовые со-ПАЭК на основе фталидсодержащего дифторпроизводного, характеризующиеся высокой температурой начала размягчения (до 250°C). Синтезированные аморфные со-ПАЭК на основе I растворимы в ДМАА, хлороформе, метилхлориде, тетрагидрофуране, м-крезоле, циклогексаноне и др., образуют прочные прозрачные пленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 13-03-00331-а), Президиума РАН (проект 8П).

Литература:

1. Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Donetskii K.I., Petrovskii P.V. «3,3-Bis[4-(4'-fluorobenzoyl)phenyl]phthalide - new monomer for synthesis of cardo polyaryleneetherketones». Mendeleev Communication, 1997, № 5, P. 210.

Адсорбционные свойства и каталитическая активность модифицированных алюмосиликатов в жидкофазной конверсии алканов

Есманский А.С., Шилина М.И., Ланин С.Н.

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

Работа посвящена установлению влияния природы оксидных носителей и способов модифицирования на их адсорбционные и каталитические свойства в жидкофазных превращениях n-парафинов. Модифицирование высококремнистых ($\text{Si}/\text{Al}=15\div 40$) алюмосиликатов кристаллического (цеолиты ZSM-5, BEA) и аморфного строения проводилось путем обработки их поверхностей парами хлорида алюминия, а также солями никеля. Для введения ионов Ni^{2+} использовали методы пропитки по влагеомкости и твердофазного ионного обмена. Поверхность модифицированных и исходных образцов

исследовали методами РФА, ИК-спектроскопии диффузного отражения, твердотельной ^{27}Al ЯМР-спектроскопии и термопрограммируемой десорбции аммиака.

На примере жидкофазной конверсии *n*-додекана в температурном интервале 120÷180 °С показано, что активность исходных алюмосиликатов кристаллического строения на порядок превышает активность в этом процессе аморфных образцов, однако после нанесения хлорида алюминия на их поверхность различия уменьшаются. Степень превращения алканов на модифицированных образцах в зависимости от природы носителя повышается в 2÷10 раз; эффективная энергия активации процесса снижается в 1,5÷2 раза. Под действием цеолитов с иммобилизованным на поверхность хлоридом алюминия доля изомеров *n*-додекана в составе продуктов его превращения увеличивается, в результате выход продуктов изомеризации повышается в 4÷6 раз по сравнению с исходными образцами. Совместное модифицирование цеолитов солями никеля и алюминия приводит к синергетическому увеличению степеней превращения *n*-алкана.

По данным ИК-спектроскопии диффузного отражения с использованием адсорбированных молекул-зондов (СО, алканов) при иммобилизации хлорида алюминия на поверхность HZSM-5 происходит уменьшение числа БКЦ исходной водородной формы цеолита и изменение характера гидроксильного покрова носителя. Кроме того, формируются более сильные кислотные центры Льюиса. Показано, что совместное введение катионов переходных металлов и хлорида алюминия в высококремнистые цеолиты может приводить к изменению механизма протекания жидкофазной конверсии алканов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 12-03-00595, 11-03-00403).

Rh- и Pd-катализируемые асимметрические превращения с использованием хиральных фосфопроизводных 1,2-диаминов

*Ширяев А.А.*¹, *Грошкин Н.Н.*², *Даванков В.А.*³, *Börner A.*⁴

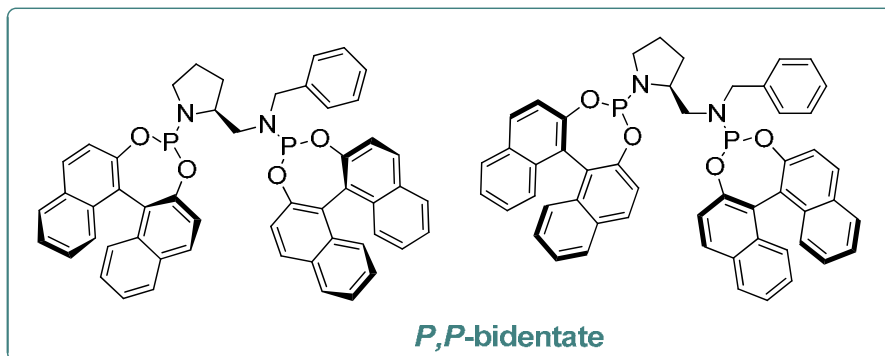
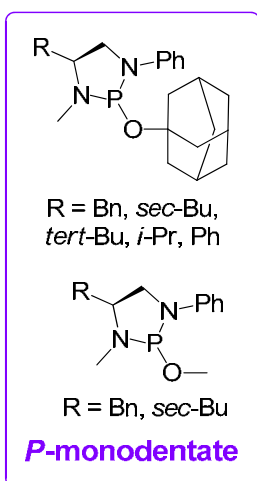
1. РГРТУ, г. Рязань

2. РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

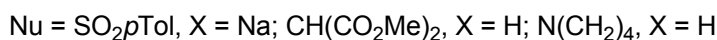
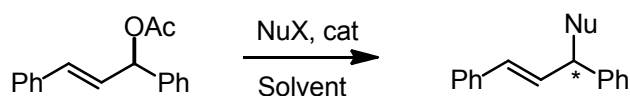
3. ИНЭОС имени А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва

4. LKAT an der Universität Rostock, Rostock, Germany

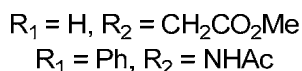
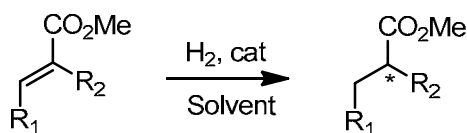
Фосфорилированием доступных 1,2-диаминов синтезированы новые *P*-монодентатные и *P,P*-бидентатные лиганды фосфитной природы:



Для оценки стереодифференцирующей способности новых лигандов была привлечена серия тестовых каталитических реакций. В Pd-катализируемом аллилировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата (20°C, 48 ч, CH₂Cl₂ или ТГФ, 2 моль % [Pd(allyl)Cl]₂) достигнуто до 93% *ee*:



В Rh-катализируемом гидрировании прохиральных метиловых эфиров ненасыщенных кислот (25°C, 24 ч, CH₂Cl₂, CH₃OH или CF₃CH₂OH, 1 mol % [Rh(cod)₂]BF₄, 1 bar H₂) достигнуто до 95% *ee*:



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00347-а).

Особенности фотолюминесценции пленок карбида кремния

Штейнман Э.А.¹, Ивина Н.Л.²

1. ИФТТ РАН, г.Черноголовка
2. КИТ НИУ, Нижний Новгород

Поразительные результаты, достигнутые в формировании зонной структуры и соответствующих свойств в соединениях Si-Ge дали возможность сконструировать множество электронных устройств. Система Si-Ge позволяет получить большую константу решетки, чем в Si и, в результате меньшую

величину запрещенной зоны. Единственным недостатком системы является появление значительных сжимающих напряжений в слое Ge.

Другой, очень интересной, двойной системой является система Si-C. Хотя в этом случае напряжения, возникающие за счет разницы постоянных решеток, имеют другой знак.

Именно различие знака напряжений позволило предложить более сложный тип системы: тройные соединения на основе Si, Ge и C, которые позволяют реализовать необычную возможность менять содержание Ge и упругие напряжения независимо. Добавление к Si всего 1 ат% C позволяет компенсировать добавление 8 ат% Ge.

В работе представлены результаты создания сложных систем на основе Si, Ge и C, которые позволяют сконструировать заранее сформулированные свойства. Одним из основных методов исследования являлось измерение фотолюминесценции и ее температурной зависимости. Нами проанализировано влияние технологических условий роста пленок на вид спектров фотолюминесценции поликристаллических слоев кубического карбида кремния (3C-SiC), выращиваемых на подложках кремния Si(100) из смеси гидридов кремния и углеводородов методом вакуумной газофазной эпитаксии. Вспомогательными методами исследования, проведенными на этих образцах, были Рентгено-дифракционные и электронографические исследования, которые позволяли определить поликристаллическую структуру выращенных пленок 3C-SiC с преимущественной ориентацией в направлении оси (200).

Литература:

1. A.R. Powell, K. Eberl I, B.A. Ek and S.S. Iyer, Journal of Crystal Growth 127 (1993) 425-429 North-Holland
2. Л.К.Орлов, Штейнман Э.А., Ивина Н.Л., В.И.Вдовин, Физика твердого тела, 2011, том 53, вып. 9 стр.1706

Распределение медьсодержащей компоненты в Cu/ZSM-5

Шутилов Р.А., Зенковец Г.А., Гаврилов В.Ю., Паукитис Е.А.
ИК СО РАН, Новосибирск

Для решения экологических проблем, связанных с обезвреживанием оксидов азота и аммиака в газовых выбросах промышленности и автотранспорта, широко используются медьсодержащие цеолитные катализаторы. Однако многочисленные исследования свойств этих катализаторов далеки от завершения и нет оснований полагать, что исчерпан весь потенциал медьсодержащих цеолитных катализаторов и уже достигнуты оптимальные их характеристики. Новые данные по анализу подобных объектов можно получить при использовании новых адсорбционных методов исследования.

Образцы Cu/ZSM-5 синтезировали методами ионного обмена и пропитки по влагоемкости, используя в качестве прекурсоров водно-аммиачные растворы нитрата меди в которых формируются орбитально упорядоченные комплексы ионов меди различной структуры.

Адсорбционными методами с применением сорбции H_2 и N_2 при 77 К и методом ИК-спектроскопии исследовано распределение медьсодержащей компоненты в пористом пространстве цеолита ZSM-5.

Показано, что размещение медьсодержащих кластеров происходит преимущественно на поверхности мезопор, образованных упаковкой нанокристаллитов цеолита, что приводит к частичной блокировке объема микропористых каналов для молекул N_2 , но для молекул H_2 доступность каналов не меняется.

На основании данных полученных методом ИК-спектроскопии сорбция ионов меди в образцах Cu/ZSM-5 в основном происходят на внекаркасном алюминии, образующим мостиковые Al-OH-Al, Al-OH-Si, терминальные Al-OH группы и на терминальных Si-OH группах, находящиеся на поверхности кристаллов цеолита.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что практически не наблюдается снижение концентрации мостиковых гидроксильных групп Al-OH-Si, стабилизированных в каналах цеолита. Повидимому, в данных условиях синтеза ионный обмен ионов водорода на ионы Cu^{2+} в микроканалах не происходит.

Таким образом, установлено, что локализация оксидных кластеров меди происходит на внешней поверхности кристаллов цеолита, а в структурных каналах цеолита не обнаружено заметной сорбции ионов меди.

Выполнение работы поддержано грантом Президента РФ (МК-6688.2012.3)

Влияние добавок оксида церия на физико-химические и каталитические свойства катализаторов Pd/TiO₂ в реакции окисления CO

Шутилов А.А.¹, Зенковец Г.А.¹, Пахаруков И.Ю.^{1,2}

1. Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2. Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск

Изучено влияние добавок оксида церия на формирование наноструктуры и каталитические свойства катализаторов Pd/TiO₂ в реакции окисления CO. Методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и РФЭС показано, что введение добавок оксида церия приводит к формированию Pd/(CeO₂-TiO₂) катализаторов, характеризующихся после прокаливания при 500⁰С нанокристаллической структурой, состоящей из некогерентно сросшихся между собой кристаллических частиц анатаза с размером 7–10 нм, с образованием между ними межблочных границ. При этом не регистрируется никаких других оксидных фаз кроме анатаза.

Измерение параметров кристаллической решетки в катализаторах, содержащих 0.5-2 вес.% Pd/(5 вес.% CeO₂ 95 вес.% TiO₂), показало, что параметры соответствуют стандартным значениям TiO₂ со структурой анатаза. При этом данные EDX показывают, что палладий и церий достаточно равномерно распределены в катализаторе. По-видимому, в катализаторах, модифицированных оксидом церия, как палладий, так и церий стабилизируются в области межблочных границ, образующихся в результате некогерентного срастания частиц TiO₂, и где структура анатаза наиболее разупорядочена.

По данным электронной микроскопии все частицы палладия достаточно однородные по размеру и их размер составляет 0.5–0.6 нм. Однако, вполне вероятно, что могут быть кластеры палладия и более мелкого размера, а также не исключено частичное взаимодействие палладия с оксидом церия.

По данным РФЭС в катализаторах Pd/(CeO₂–TiO₂) церий находится в состоянии Ce³⁺. Палладий находится в состоянии Pd⁰ и Pd^{δ+}, а их соотношение Pd^{δ+}/Pd⁰ = 2.5, что значительно выше по сравнению с соотношением Pd^{δ+}/Pd⁰ = 1.4 в катализаторе Pd/TiO₂.

Сравнение каталитической активности Pd/(CeO₂–TiO₂) и Pd/TiO₂ катализаторов в реакции окисления СО показало, что при одинаковом содержании палладия катализаторы Pd/(CeO₂–TiO₂) характеризуются значительно более высокой активностью. Это обусловлено уменьшением размера частиц палладия и изменением его электронного состояния (увеличением содержания палладия в состоянии Pd^{δ+}) в катализаторах, модифицированных оксидом церия.

Выполнение работы поддержано грантом Президента РФ (МК-6688.2012.3), грантом Минобрнауки РФ (соглашение 8429)

Структурные и электронные параметры нанозолота в кукурбитуриле по экспериментальным и расчетным XERFD XANES- спектрам

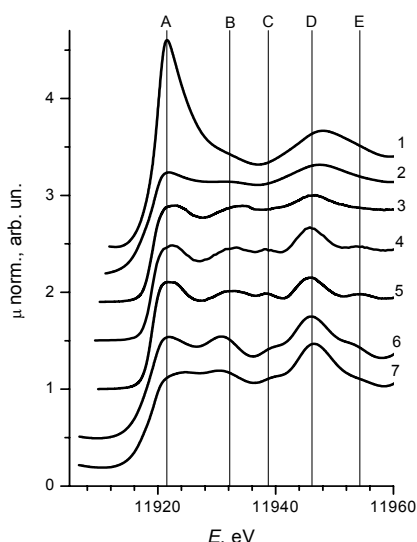
Эренбург С.Б.¹, Трубина С.В.¹, Коваленко Е.А.¹, Герасько О.А.¹,
Зайковский В.И.², Никитенко С.Г.³, Квашина К.О.³

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск

²ИК СО РАН, Новосибирск

³BM26A and ID26 & ESRF, Гренобль, Франция

При переходе от массивных металлов к частицам с размером 10 нм и менее последние проявляют новые или существенно изменённые свойства: меняются параметры кристаллической решетки, электронное строение, магнитные, оптические и каталитические свойства, морфология поверхности. Достоверно установлено, в частности, что металлы в высокодисперсном состоянии зачастую активны в таких реакциях, в которых массивные металлы слабо или вообще не активны.



Расчетные (FEFF 9.0) AuL_{III} XANES спектры для: кубического - 1 и сферически симметричного - 2 кластеров, для золотой фольги - 6, для центрального атома сферически симметричного кластера - 7. Экспериментальные спектры AuL_{III} HERFD XANES (T=12 K): для образца 1 (d~10 Å) - 3, для образца 2 (d~100 Å) - 4, для золотой фольги - 5.

Для синтезированных соединений включения золота в молекулах кукурбитурила Au@C_{6n}H_{6n}N_{4n}O_{2n} (n=7) измерены HERFD XANES- спектры в районе L_{III}-краев поглощения Au. Спектры получены с использованием синхротронного излучения (СИ) накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН (Новосибирск) и каналов BM26A и ID26 центра ESRF (Гренобль, Франция). Из анализа экспериментальных HERFD XANES- спектров в сравнении с модельными FEFF-расчетами установлено, что особые свойства атомов на поверхности малых (~10 Å) частиц Au не определяются их положением на вершинах и ребрах малых кластеров, а связаны с существенными для них структурным разупорядочением и деформациями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России и РФФИ (грант 12-02-00262а).

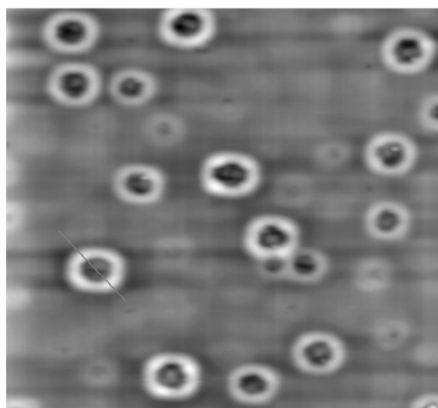
Микроструктура GeSi квантовых колец по данным EXAFS- спектроскопии

Эренбург С.Б.¹, Трубина С.В.¹, Зиновьев В.А.², Кучинская П.А.²,
Двуреченский А.В.²

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск

²ИФП СО РАН, Новосибирск

Самоорганизующиеся в процессе гетероэпитаксии полупроводниковые кольцевые наноструктуры (GeSi квантовые кольца, КК) весьма перспективны для многочисленных практических применений (в частности, для детектирования терагерцового излучения) и представляют собой ансамбли, состоящие из нескольких связанных квантовых точек (КТ). Методом молекулярно лучевой эпитаксии (МЛЭ) синтезированы нанокольца GeSi на Si(100).



*АСМ изображение GeSi нанокольцев на Si(100).
Буферный слой Si - 50нм; Ge ~15МС, ($T=680^{\circ}\text{C}$); Si - 4нм, ($T = 680^{\circ}\text{C}$). Плотность нанокольцев $\sim 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, диаметр ~ 200 нм, ширина ~ 90 нм, высота ~ 6 нм.*

С использованием методов EXAFS-спектроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения определены параметры микроструктуры КК, установлена их связь с морфологией кольцевых наноструктур. Обнаружено влияние условий роста на перемешивание в приграничных слоях и оптические свойства. Установлено, что на первом этапе роста GeSi квантовых колец ($\sim 700^{\circ}\text{C}$) концентрация атомов Ge в наноструктурах составляет $\sim 25\%$, при росте основных слоев увеличивается до 35-45%, в зависимости от температуры нанесения ($610\text{--}550^{\circ}\text{C}$). Полученные результаты согласуются с опубликованными ранее EXAFS- данными для более простых гетеросистем, содержащих КТ [1-2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, Интеграционной программы №24 (проект № 69) Президиума РАН и Интеграционных программ СО РАН.

[1] S.B. Erenburg, N.V. Bausk, L.N. Mazalov, A.I. Nikiforov, A.I. Yakimov. *Physica Scripta*, 115, 2005, 439-441.

[2] S.B.Erenburg, S.V.Trubina, N.V.Bausk, A.V.Dvurechenskii, A.I.Nikiforov, V.G.Mansurov, K.S.Zhuravlev, S.G.Nikitenko. *Journal of Physics: Conference Series*, **190**, (2009) 012131, doi:10.1088/1742-6596/190/1/012131.

Влияние числа активных высокочастотных колебательных мод на закон энергетической щели

Юданов В.В., Михайлова В.А., Иванов А.И.

ВолГУ, Волгоград

Показано, что эффективная константа скорости переноса заряда с одной высокочастотной модой может превосходить константу скорости реального растворителя, описанного десятью активными модами.

Для малых значений параметра электронной связи можно подобрать одну эффективную высокочастотную моду, которая будет хорошо воспроизводить кинетику переноса заряда для реального спектра во всем диапазоне свободной энергии реакции.

Результаты получены в рамках многоканальной стохастической модели, успешно прошедшей многолетнюю апробацию.

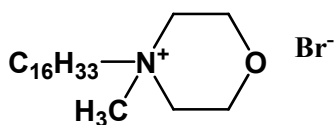
Влияние электролитов на мицеллообразующие свойства морфолиниевых ПАВ

Яцкевич Е.И., Бекмухаметова А.М., Валиахметова А.Р., Гайнанова Г.А.,

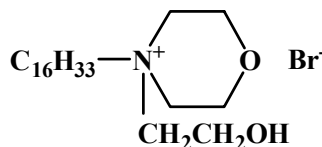
Миргородская А.Б., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

Синтезированы и охарактеризованы четвертичные аммонийные соединения, содержащие морфолиниевый фрагмент в головной группе, обладающие мицеллообразующей способностью.



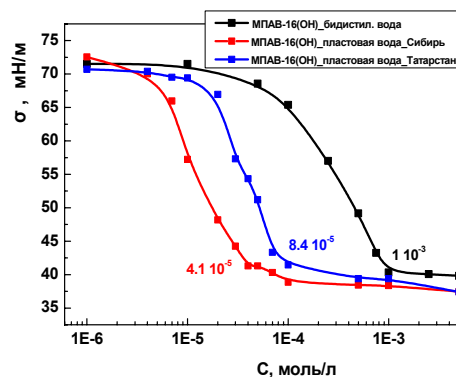
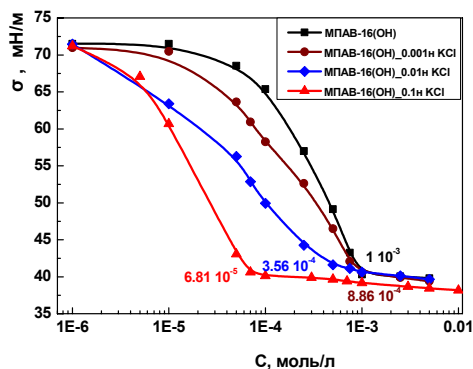
МПАВ - 16



МПАВ – 16(OH)

Установлено, что полученные ПАВ проявляют полифункциональные свойства: эффективно ингибируют сероводородную коррозию, катализируют процессы расщепления сложноэфирных связей, характеризуются высоким бактерицидным действием в отношении сульфатовосстанавливающих бактерий, обладают выраженным бактериостатическим и фунгистатическим эффектом.

Комплексом физико-химических методов (тензиометрия, кондуктометрия, потенциометрия, динамическое рассеяние света) исследовано агрегационное поведение морфолиниевых ПАВ в растворах в зависимости от содержания в них добавок сильного электролита (хлорида калия), а также в моделях пластовых вод и в образцах пластовых вод нефтяных месторождений Татарстана и Сибири.



Показано, что по мере роста содержания солей в растворе наблюдается снижение критической концентрации мицеллообразования (КММ). Сопоставлены значения КММ исследуемых ПАВ и концентраций, при которых они проявляют эффективную защиту от коррозии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №12-03-97066-р_поволжье_a

Исследование процесса формирования наночастиц никеля в составе нанокompозита Ni/C

Муратов Д.Г.^{1,2}, Кожитов Л.В.², Якушко Е.В.²

1. ИНХС РАН, г. Москва

2. НИТУ «МИСиС», г. Москва

Целью работы являлось получение металл-углеродных никельсодержащих нанокompозитов, на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила и гексагидрата хлорида никеля и исследование структуры и фазового состава в зависимости от условий процесса синтеза. Нанокompозиты получены в условиях ИК-пиролиза прекурсора на основе полиакрилонитрила (ПАН) и гексагидрата хлорида никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). В интервале температур от 150 до 700 °С происходит формирование углеродной матрицы, образующейся при карбонизации ПАН и восстановление хлорида никеля продуктами пиролиза полимера (H_2 , CO , NH_3). Полученный нанокompозит, представляет собой систему из графитоподобной углеродной матрицы, с распределенными в ней наночастицами никеля (оксида никеля). Средний размер наночастиц никеля в составе нанокompозита составил 15-25 нм. Размер наночастиц определяется температурой проведения процесса ИК-пиролиза прекурсора. Так в нанокompозитах, полученных при $T = 600$ °С средний размер наночастиц Ni составил 15 нм, а при $T = 700$ °С преимущественно фиксируются наночастицы со средним размером 25 нм. По результатам ПЭМ и РФА проведен расчет распределения наночастиц металла в нанокompозите по размерам. Максимум нормально-логарифмического распределения находится в области значений среднего размера наночастиц металла. При этом с ростом температуры получения нанокompозитов кривая размывается и смещается в область больших

размеров частиц металла. Данные прямого измерения размеров наночастиц по микрофотографиям, полученным с помощью ПЭМ, практически совпадает с результатами расчета размеров наночастиц по дифрактограммам. Это может свидетельствовать о том, что наночастицы состоят из одного кристаллита, что также отмечалось в работе [1,2].

1. Муратов Д.Г., Якушко Е.В., Кожитов Л.В и др. Формирование нанокompозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК-излучения. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. – 2013. -№1. – с.61-64

2. Muratov D.G., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Dzidziguri E.L., Sidorova E.N. Formation of bimetal nanoparticles in the structure of C-Cu-Zn metal-carbon nanocomposite. // [Nanotechnologies in Russia](#), V.7, № 1, P. 62-66.

Морфологические особенности клеток *E. coli* при воздействии водорастворимых эндометаллофуллеренов

Алиджанова И.Э., Кожевникова А.М.
ОГУ, Оренбург

В настоящее время проявляется активный практический интерес к фуллеренам в различных областях человеческой деятельности: электроника, фотовольтаика, медицина и др. Проводятся работы по созданию водорастворимых производных фуллеренов, которые обладают высокой биосовместимостью и проявляют широкий спектр биологической активности.

Цель работы – исследование закономерности воздействия эндометаллофуллеренов (ЭМФ) на морфологические характеристики бактерий *E. coli* при использовании питательных растворов с различными концентрациями ЭМФ.

Для проведения эксперимента использовали культуру бактерий *Escherichia coli* и растворы эндометаллофуллерена $Gd@C_{82}(OH)_{22}$, фуллерена C_{60} . Клетки *E.coli* культивировались в среде М9 и Lb-бульоне. В качестве контроля роста бактерий использовали среду без добавления ЭМФ и среду, содержащую $C_{60}(OH)_n$ в концентрации 10^{-4} моль/л. Морфологические характеристики бактерий изучались при помощи атомно–силовой микроскопии.

При анализе сканированных изображений установлено, что бактерии инкубированные на среде Lb и М9 с высокими концентрациями $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ не имеют четких морфологических различий. При инкубации бактерий с ЭМФ $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ концентрацией 10^{-6} и 10^{-5} обнаружены различия при росте на среде Lb.

Микрофазное расслоение в полидисперсных мультиблоксополимерах, образованных жесткими и гибкими блоками

Алиев М.А., Кузьминых Н.Ю.
ИБХФ РАН, Москва

В приближении слабой сегрегации исследовано термодинамическое поведение несжимаемых расплавов бинарных полидисперсных мультиблоксополимеров, макромолекулы которых состоят из жестких (R) и гибких (C) блоков (Рис.1).

В предположении, что количество мономерных звеньев в гибких блоках является случайной величиной, имеющей распределение Шульца-Зимма, проведен анализ границ термодинамической устойчивости расплава относительно образования как пространственно-периодических структур так и нематически упорядоченной структуры. Помимо обычных изотропных взаимодействий между мономерными звеньями (в приближении Флори-Хаггинса), во внимание принимались ориентационные взаимодействия между жесткими блоками.

Найдено, что по сравнению с монодисперсным случаем полидисперсность гибких блоков в рассматриваемых расплавах приводит к повышению температуры перехода в упорядоченное пространственно-периодическое состояние. По мере роста силы ориентационных взаимодействий по сравнению с изотропными на фазовой диаграмме области устойчивости микрофазно-расслоенного и нематического состояния расплава уменьшаются и возрастают, соответственно. Работа выполнена при поддержке РФФИ (11-03-00125).

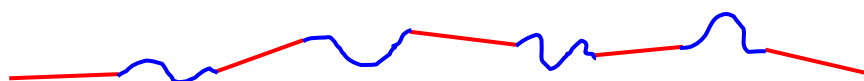


Рис.1. Архитектура макромолекул RC мультиблоксополимера

Капиллярная постоянная и поверхностное натяжение раствора метан–азот–гелий в интервале температур 105 – 160 К

Андбаева В.Н., Хотуенкова М.Н., Гришина К.А.
ИТФ УрО РАН, Екатеринбург

В настоящее время перспективным представляется исследование теплофизических свойств компонентов сжиженного природного газа (СПГ), который обладает высокой удельной теплотой сгорания по сравнению с нефтепродуктами и является экологически чистым топливом. В работе исследуется одно из важнейших свойств поверхности – поверхностное натяжение растворов компонентов СПГ: раствора метан–азот–гелий.

Капиллярная постоянная системы метан–азот–гелий измерялась дифференциальным капиллярным методом. Давление в опытах не превышало 4 МПа. В ячейку конденсировался базовый раствор метан–азот, затем порционно напускали гелий. После каждого напуска измеряли разность высот поднятия менисков в капиллярах и определяли капиллярную постоянную. Концентрация азота в базовом растворе определялась по давлению насыщенных паров по уравнению состояния [1]. Концентрация гелия определялась на основании литературных данных [2].

Исследуемый раствор относится к типу газонасыщенных растворов. Определяющим фактором поведения капиллярной постоянной таких систем является перераспределение концентрации компонентов в поверхностном слое при добавлении гелия. Для температур 105 и 120 К было зафиксировано небольшое повышение капиллярной постоянной при добавлении гелия. Наибольшая концентрация гелия в растворе составила 0.52 моль % на изотерме 150 К при концентрации азота в базовом растворе 10 моль %. Показано, что растворение гелия в растворе метан–азот приводит к увеличению капиллярной постоянной a^2 на 0.43 % на изотерме 150 К при концентрации азота в базовом растворе 10 моль %. Используя полученные данные по капиллярной постоянной и данные по ортобарическим плотностям [2] было определено поверхностное натяжение исследуемого раствора. При постоянной температуре барическая зависимость капиллярной постоянной и поверхностного натяжения близка к линейной.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-08-31216-мол_а), программы совместных научных исследований УрО и СО РАН (проект № 12-С-2-1001).

[1] Baidakov V.G., Khotienkova M.N., Andbaeva V.N., Kaverin A.M. *Fluid Phase Equilibria* **301** (2011) 67-72.

[2] W.Schulze. *Fluid Phase Equilibria* **134** (1997) 213-224.

Особенности деформирования и структура волокон стеклообразного ПЭТФ в присутствии физически активных сред по механизму классического крейзинга

Аржакова О.В., Долгова А.А., Ярышева Л.М., Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф.
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

Исследованы особенности деформирования волокон стеклообразного ПЭТФ в виде комплексной нити (20 волокон в нити; диаметр отдельного волокна 30 мкм) при одноосной вытяжке в присутствии жидких физически активных сред (ФАС). Структура волокон исследована методами оптической световой микроскопии с использованием методики контрастирования красителем (Родамин 6Ж) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Установлено, что деформирование волокон ПЭТФ в присутствии ФАС протекает по механизму классического крейзинга с образованием множественных зон локализованной деформации полимера, крейзов. Исследования методом СЭМ позволили на микронном уровне изучить структуру деформированных волокон и установить, что по своему внешнему виду крейзованное волокно ПЭТФ в некоторой мере напоминает шиш-кебаб; иными словами, представляет собой совокупность чередующихся областей – областей, диаметр которых полностью соответствует диаметру исходного волокна (30 мкм) (кебаб), а также областей с существенно меньшим диаметром неориентированного полимера (10-12 мкм) (шиш). При деформировании волокон ПЭТФ в присутствии ФАС с растворенным красителем показано, что краситель оказывается полностью локализован только в узких участках волокна (шиш области), оставляя толстые участки (кебабы) неокрашенными. Этот факт позволяет предположить, что тонкие участки волокна соответствуют крейзам, где при деформировании в полимере формируется высокодисперсная фибриллярно-пористая пористая структура.

По мере увеличения степени макроскопической деформации происходит постепенный переход неориентированного полимера в ориентированное состояние при строгой локализации процесса ориентации на границе крейз - неориентированный полимер. По достижении естественной степени вытяжки полимера (3.8 для ПЭТФ) происходит полное израсходование неориентированного полимера, и полимер переходит в ориентированное состояние (доля неориентированного полимера равна 0, а доля ориентированного полимера составляет 100%), а в целом структура волокна полностью соответствует структуре волокна, вытянутого на воздухе через шейку.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для государственной поддержки Ведущих научных школ НШ-324.2012.3.

Изучение процессов абсорбции и диффузии в сплаве TiFe

Бакулин А.В.¹, Кульков С.С.², Кулькова С.Е.^{1,2}

1. ИФПМ СО РАН, Томск

2. ТГУ, Томск

Поведение водорода в металлах и сплавах находится в центре внимания как экспериментаторов, так и теоретиков на протяжении последнего столетия. Интерес к водороду обусловлен возможностью его использования в качестве альтернативного экологически чистого топлива. Для эффективного накопления водорода в объеме твердого тела с последующей возможностью его извлечения необходимо, чтобы водород легко растворялся в материале, мог легко диффундировать, а также, чтобы энергия его десорбции была не велика. В настоящей работе проведены первопринципные расчеты энергий растворения водорода в бинарных сплавах титана, энергии диффузии водорода, а также изучено влияние легирующих добавок на данные характеристики.

Известно, что TiFe является одним из наиболее перспективных сплавов для производства твердотельных водородонакопительных элементов, однако его главным недостатком является необходимость активации для начала процесса абсорбции водорода. Расчеты показали, что энергия растворения водорода в данном сплаве при низких его концентрациях положительна и равна 0.2 эВ. Увеличение концентрации водорода приводит к уменьшению энергии абсорбции, более того, она становится отрицательной. Проведены оценки энергетических барьеров для диффузии водорода в сплаве. Показано, что минимальный энергетический барьер в TiFe достаточно высок (0.62 эВ) по сравнению с Fe (0.10 эВ). Поскольку легирующие примеси влияют как на растворимость водорода в сплаве, так и на его диффузию, было изучено влияние примесей d-металлов на данные характеристики. Показано, что добавление Cu способствует большему уменьшению энергии абсорбции водорода (-0.05 эВ), чем Zr (0.12 эВ), однако обе легирующие примеси существенно повышают величину энергетического барьера (0.88 эВ, 0.83 эВ). В то же время добавление металла середины d-периода (Cr) приводит как к уменьшению барьеров диффузии, так и уменьшению энергии сорбции водорода. Такое поведение может быть объяснено структурными факторами: замещение атомов Fe большими по размеру атомами Cr, приводит к увеличению H-Ti связей, что упрощает диффузию между двумя октаэдрическими позициями, тогда как больший по размерам Zr, замещающий Ti, наоборот препятствует диффузии. Анализируется влияние электронной структуры второго компонента сплавов B2-TiMe, а также примесей внедрения на энергию растворимости водорода.

Работа поддержана стипендией Президента РФ для аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования в области энергоэффективности и энергосбережения.

Математическое и физическое моделирование процессов зажигания лесных горючих материалов сфокусированным солнечным излучением

Барановский Н.В.

ТПУ, г. Томск

Причины возникновения лесных пожаров достаточно разнообразны [1] и могут иметь как антропогенное, так и природное происхождение. Однако, в статистических данных заметная доля пожаров фигурирует с формулировкой “причина возникновения не установлена” или “по вине человека”. Причем последний вариант используется достаточно часто, если истинная причина возгорания не установлена. В тоже время, согласно правилам пожарной безопасности в лесах запрещается разбрасывать стеклянные бутылки, так как они или их осколки могут сфокусировать солнечное излучение и вызвать возгорание лесного горючего материала (ЛГМ).

В последние годы интенсивно развивается теория детерминированно-вероятностного прогноза лесной пожарной опасности [2]. Детерминированные компоненты этой теории представлены математическими моделями зажигания ЛГМ, описывающими достаточно подробно физико-химические процессы тепломассопереноса, которые предшествуют непосредственному возгоранию. Цель исследования – численное и физическое моделирование условий зажигания слоя ЛГМ в результате воздействия сфокусированного потока солнечного излучения и анализ этого процесса.

В работе сформулирована математическая модель зажигания ЛГМ сфокусированным потоком солнечной радиации, представленная нелинейными нестационарными уравнениями теплопроводности и диффузии с учетом химической кинетики газофазной реакции.

Проведен численный анализ условий воспламенения ЛГМ в результате действия концентрированной солнечной радиации. Установлено хорошее согласование результатов моделирования и экспериментов.

Литература

1. Кузнецов Г.В., Барановский Н.В. Прогноз возникновения лесных пожаров и их экологических последствий. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 301 С.
2. Барановский Н.В. Концептуальная база российской системы прогноза лесной пожарной опасности // Безопасность в техносфере. 2010. № 6. С. 34 – 42.

Свойства растворов целлюлозы в бинарных системах МгММО – апротонный растворитель

Березин А.С., Тужиков О.И.
ВолГТУ, г. Волгоград

Известно, N-метилморфолин-N-оксид (ММО) является хорошим растворителем целлюлозы. Использование в качестве добавки к растворам апротонных растворителей с дипольным моментом не менее 3,5Д позволяет уменьшить вязкость растворов и снизить температуру растворения [1-2].

Целью настоящей работы являлось изучение растворов целлюлозы в бинарных системах на основе моногидрат N-метилморфолин-N-оксида – апротонный растворитель различного компонентного состава.

В работе использовались: целлюлоза (СП=1000), моногидрат N-метилморфолин-N-оксида ($T_{пл}=72-74^{\circ}\text{C}$), апротонные растворители – диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), метилпирролидон (МП), ацетонитрил (АцН) и гексаметилфосфортриамид (ГМФТА). Концентрация целлюлозы в исследуемых растворах составляла 3% (масс.).

Было установлено, что растворы целлюлозы во всех исследуемых бинарных системах склонны к переохлаждению, т.е. нахождению в жидком состоянии при температуре ниже температуры плавления растворителя. Однако время нахождения в переохлажденном состоянии для различных систем разное и варьируется от нескольких минут до нескольких десятков суток для комнатной температуры. Тем не менее, максимум времени нахождения в переохлажденном для всех систем приходится на соотношение МгММО:апротонный растворитель=1:1 (мольн.). Данный факт может свидетельствовать об образовании эквимольного комплекса между молекулами ММО, воды и апротонного растворителя, что ведет к образованию однородных по объему раствора сольватных комплексов.

По влиянию на время нахождения растворов целлюлозы бинарных системах апротонные растворители можно расположить в следующем порядке ДМСО>ДМФА>ДМАА>МП>АцН>ГМФТА.

Литература

- [1] Гриншпан Д.Д. Неводные растворители целлюлозы.- Мн.: Университетское, 1991.- 275с.
- [3] McCorsley, III. Patent USA 4261943, 1981.

Электрофизические и физико-химические свойства композиционных материалов с модифицированными ферритовыми наполнителями.

Бибиков С.Б.¹, Шарафиев Р.С.¹, Меньшова С.Б.², Ламбринаки Е.А.³

1. ИБХФ РАН, Москва

2. ПГУ, Кузнецкий филиал, г. Кузнецк

3. МФТИ, г. Долгопрудный

Важным классом материалов радиотехнического назначения являются композиционные радиопоглощающие материалы (РПМ) для диапазона частот от мегагерц до гигагерц, обладающие эластичностью и возможностью укрытия объектов сложной формы. Введение в композит магнитной фазы позволяет использовать РПМ для метровых и дециметровых длин волн, существенно превышающих толщину покрытия.

В работе исследованы композиционные материалы, в которых в качестве матрицы использовали каталитически отверждаемые кремнийорганические, термопластичные, а также блок-сополимеры, в качестве наполнителя – модифицированные никель-цинковые ферриты. Наполнители формировали в виде гранулированных зёрен сферической формы размерами от менее 40 до 500 мкм, как исходного, так и легированного составов. Для исследования радиотехнических характеристик композиты изготавливали в виде коаксиальных плоскопараллельных шайб и помещали в измерительную ячейку, полностью заполняя коаксиальному тракту 16/7 мм. Определяли амплитуду и фазу коэффициентов отражения электромагнитного излучения ТЕМ моды от ячейки с включённым в неё образцом, а также коэффициента передачи в диапазоне частот от 300 кГц до 5 ГГц. Расчёт комплексных проницаемостей ϵ и μ проводили с использованием разработанного лабораторного программного обеспечения.

Установлено влияние легирующей добавки (Bi) в составе гранулированного никель-цинкового феррита на дисперсию как магнитной, так и диэлектрической проницаемости композита. В частности, для композиционных материалов с наполнением 75 масс.% наблюдается увеличение максимума мнимой части μ'' относительной магнитной проницаемости до 4 единиц на частоте 350 МГц. Показано, что дисперсия диэлектрической проницаемости описывается поляризационной зависимостью типа Масквелла-Вагнера, характерной для неоднородных структур, состоящей из чередующихся высокоомных и низкоомных прослоек, с максимумом мнимой части ϵ'' до 5 единиц на частоте 30 МГц.

Характер дисперсионной зависимости и сдвиг частотного пика максимума диэлектрических потерь феррита наблюдается для всех концентраций наполнителя и связан как с введением феррит легирующей добавки, так и с образованием зернистой структуры. Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты 11-03-00125-а, 12-03-00564-а).

Влияние областей когерентного рассеяния на микроволновую фотопроводимость поликристаллических $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

Бочаров К.В., Новиков Г.Ф.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Тонкопленочные солнечные элементы (ТСЭ) на основе поглощающих слоев $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) обладают огромным потенциалом в плане уменьшения стоимости получаемой энергии и повышения коэффициента преобразования (КПД). Однако достигнутые на практике эффективности преобразования ТСЭ значительно отстают от теоретически предсказанных пределов. Дальнейшее повышение их КПД, производимое, в основном, эмпирическими методами, происходит довольно низкими темпами. В то же время, известно, что на КПД влияют процессы гибели носителей тока [1,2]. В связи с этим, в настоящей работе методом микроволновой фотопроводимости (TRMC) проведены исследования процессов гибели фотогенерированных носителей тока на поликристаллических тонких пленках и модельных порошках CIGS.

В работе показано влияние неоднородной внутренней структуры зерен на процессы захвата и рекомбинации носителей тока в CIGS. Обнаруженная нами в [3] зависимость амплитуды фотоотклика от размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанных из данных рентгенофазового анализа, в данной работе была подтверждена новыми измерениями. Фотопроводимость возбуждали азотным лазером с длительностью импульса 8 нс и максимальной интенсивностью $4 \cdot 10^{14}$ фотон \cdot см $^{-2}$ за импульс. Предложена модель проводимости дисперсных сред в СВЧ поле, основанная на учете времени пролета избыточных электронов сквозь ОКР. Оценена константа скорости бимолекулярной электрон-дырочной рекомбинации в CIGS, равная $k_r = 10^{-10}$ см 3 с $^{-1}$ при ширине запрещенной зоны 1.1 эВ. Полученные данные, вместе с уточненной моделью проводимости, свидетельствуют о важной роли границ ОКР в процессах гибели носителей тока. Получена оценка подвижности электрона, как параметра модели: $\sim 1.5 \cdot 10^4$ см 2 /(В \cdot с). Столь высокая величина подвижности электронов относится к объемной части ОКР и обусловлена ее совершенной кристаллической структурой. Отметим также, что предложенная модель, по-видимому, должна быть справедлива и для других поликристаллических полупроводников. Предварительные измерения на тонких поликристаллических пленках CdS также показали растущую зависимость фотопроводимости от размеров ОКР.

1. А. Фаренбух, Р. Бьюб. Солнечные элементы: Теория и эксперимент. Пер. с англ. под ред. М.М. Колтуна (М., Энергоатомиздат, 1987).
2. G.F. Novikov, E.V. Rabenok, M.J. Jeng and L.B. Chang. // JRSE, 4 (1), 011604 (2012).
3. К.В. Бочаров, Г.Ф. Новиков, Т.У. Hsieh, М.В. Гапанович, М.Ж. Jeng. // ФТП, 47 (3), 310-315 (2013).

Влияние соотношения индия и галлия на микроволновую фотопроводимость и катодолюминесценцию $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

*Бочаров К.В., Гапанович М.В., Один И.Н., Бочарова С.И., Рабенюк Е.В.,
Новиков Г.Ф.*

ИПХФ РАН, Черноголовка

Известно [1, 2], что максимальные на сегодняшний день коэффициенты конверсии солнечной энергии тонкопленочных солнечных элементов (ТСЭ) на основе $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) достигнуты на структуре $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$. Однако надежного обоснования этого эмпирического результата до настоящего времени нет. В то же время, при изменении соотношения индия и галлия, x , может изменяться структура и энергетическое распределение дефектов в объеме и на поверхности зерен. Эти изменения могут отражаться на соотношении скоростей процессов захвата и рекомбинации носителей тока в объеме и на поверхности. Действительно, авторами [3] обнаружено, что увеличение концентрации индия приводит к уменьшению времени жизни свободных электронов по отношению к захвату ловушками.

В настоящей работе выполнено исследование влияния соотношения индия и галлия в широком диапазоне x ($x=0,0.1,\dots,1$) на микроволновую фотопроводимость (TRMC [4]) образцов CIGS, приготовленных ампульным методом [5], при комнатной температуре. Временное разрешение TRMC было 50-100 нс. Импульсную фотопроводимость ($\tau_{\text{имп}}=20$ нс) возбуждали на длине волны $\lambda=581$ нм, максимальная интенсивность падающего света $I_0=7.3 \times 10^{14}$ фотон/см² за импульс.

Была обнаружена корреляция немонотонных зависимостей от соотношения индия и галлия измеренных параметров фотоотклика и коэффициента преобразования в солнечных элементах на основе поглощающего слоя CIGS, известной из литературы [1]. Эти данные также согласуются с изменением энергетического зазора между потолком валентной зоны и положением дефектного уровня в запрещенной зоне в зависимости от x , определенных из спектров катодолюминесценции. Наблюдаемые зависимости, возможно, обусловлены конкуренцией двух факторов, зависящих от x : а) красной границы поглощения и б) изменения глубины дефектов, расположенных в запрещенной зоне CIGS, приводящего к преобразованию центров захвата носителей в центры рекомбинации (в рамках представлений модели Шокли-Рида-Холла).

1. R. Noufi et. al. DOE Solar Energy Technologies Program Peer Review. Denver, Colorado (2007).R.

2.M. Powalla. ZSW Press Release (2010).

3. G.F. Novikov, E.V. Rabenok, M.J. Jeng and L.B. Chang. JRSE, 4 (1), 011604 (2012).

4. Г.Ф. Новиков, А. А. Маринин, Е. В. Рабенюк. Приб. Тех. Эксп. № 2, 83–89 (2010).

5. E.R. Baek, V. Astini, A. Tirta, B. Kim. *Current Appl. Phys.*, 11 (1), S76-S80 (2011).

Твердофазный синтез полиметилиденфталита

*Бузин М.И.*¹, *Александров А.И.*², *Здвижков А.Т.*³, *Стрелкова Т.В.*¹,
*Салазкин С.Н.*¹, *Папков В.С.*¹

1. ФГБУН ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва
2. ФГБУН ИСПМ им. Н.С Ениколопова РАН, Москва
3. ФГБУН ИОХ им. Н.Д Зелинского РАН, Москва

Фталидсодержащие ароматические кардовые а полимеры [1] обладают многими ценными свойствами, такими как сверхпроводимость тонких плёнок и высокое магнето-сопротивление, которые связывают с существованием в структуре макромолекул диарилфталидных фрагментов [2, 3]. Полиметилиденфталит (ПМФ) наиболее яркий представитель в этом ряду, содержащий в своей структуре наибольшее количество кардовых фталидных групп. Обычно синтез ПМФ проводят полимеризацией метилиденфталита (МФ) в растворе или расплаве иницируя перекисными соединениями [4]. Нами осуществлен синтез ПМФ твердофазной полимеризацией МФ. ТФП проводили двумя различными способами. Во-первых, на стадии предплавления МФ с сохранением габитуса кристалла мономера в присутствии перекисных инициаторов. Во-вторых, синтез ПМФ был осуществлен механохимической полимеризацией МФ путем его обработки в шаровой мельнице. Образование полимера контролировали методом ¹H и ¹³C ЯМР. В обоих случаях, согласно данным РСА, образующийся ПМФ, был аморфен. Выход ПМФ при ТФП иницированной перекисными соединениями составлял величину от 30 до 75%, тогда как при механохимической полимеризации он не превышал 20%. Молекулярная масса ПМФ, полученного при термохимическом иницировании, согласно данным седиментации составляла 230000. Таким образом, показано, что твердофазная полимеризация МФ приводит к образованию высокомолекулярного ПМФ.

Литература:

1. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. *Успехи химии*. **1973**. Т.42. №7. С.1225-1264.
2. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. *Успехи Физ. Наук*. **2006**. Т.176. №12. С.1249-1266.
3. Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Мачуленко Л.Н., Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Лачинов А.Н. *Высокомолек. Соед. А*. **2008**. Т.50. №3. С.99-407.
4. Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Коршак В.В., Челидзе Г.Ш., Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Мжельский А.И. *Высокомолек. соед. А*. **1970**. Т.12. №1. С.205-213.

АСМ-исследование свойств поверхности галенита, модифицированной высоковольтными наносекундными импульсами

Бунин И.Ж., Копорулина Е.В., Хабарова И.А., Рязанцева М.В.
ИПКОН РАН, Москва

В ИПКОН РАН установлено, что нетепловое воздействие мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ) на полупроводниковые сульфидные минералы вызывает контрастное изменение на микро- и наноструктурном уровне химического и фазового состава поверхности сульфидов с близкими физико-химическими свойствами (пирита-арсенопирита, пирротина-пентландита, халькопирита и сфалерита), электрофизических, электрохимических, сорбционных и флотационных свойств минералов. Анализ электрофизических свойств поверхности микро- и наногетерогенных природных минеральных веществ предоставляет важную информацию о распределении в них структурно-вещественных фаз и их локальных свойствах.

В данной работе с использованием двухпроходного метода зонда Кельвина изучали морфологию поверхности и распределение поверхностного потенциала (Surface Potential – SP) по поверхности галенита (PbS) до и после обработки высоковольтными наносекундными импульсами. АСМ-измерения проводили на модульном СЗМ Ntegra Prima на воздухе в стандартных условиях. В качестве зондовых датчиков использовали датчики DPE14 с радиусом закругления острия зонда <40 нм и проводящим Pt-покрытием зонда. Электроимпульсную обработку галенита проводили на лабораторной установке в условиях отсутствия омического контакта образцов с электродами генератора МЭМИ: длительность импульсов ≤ 10 нс, напряженность электрической компоненты поля $\sim 10^7$ В/м, энергия в импульсе 0,1 Дж, частота повторения импульсов 100 Гц; диапазон изменения времени обработки 10 – 50 с.

Изучали особенности рельефа поверхности галенита, временные изменения текущего значения поверхностного потенциала (SP*) и распределение z-составляющей градиента SP по поверхности образцов, подвергнутых электромагнитной импульсной обработке. В процессе релаксации величина SP*, измеряемая в фиксированной области поверхности с момента окончания импульсного воздействия и затем последовательно в течение ~ 100 ч, уменьшилась в 1.4 раза от 0.47 mV до 0.34 mV. Это, предположительно, свидетельствует об изменении (вероятно, увеличении) работы выхода с поверхности минерала, измененной энергетическим воздействием.

В докладе приводятся данные РФЭС и ИКФС по изменению фазового состава поверхностных слоев и химического состояния атомов на поверхности галенита в результате воздействия высоковольтных наносекундных импульсов.

Белковые покрытия на магнитных наночастицах: создание и новые подходы к исследованию функциональных свойств

Бычкова А.В., Пронкин П.Г., Леонова В.Б., Татиколов А.С., Коварский А.Л., Розенфельд М.А.
ИБХФ РАН, Москва

В последние годы активно развиваются такие области применения магнитных наночастиц (МНЧ) как гипертермия, магнитно-резонансные исследования, клеточная и молекулярная сепарация, векторная доставка лекарственных препаратов к клеткам-мишеням. Эффективность применения МНЧ для решения биомедицинских задач обеспечивается созданием на их поверхности сложных покрытий, к которым предъявляют ряд требований: биосовместимость, предотвращение процессов агломерирования наносистем в дисперсии, устойчивость к десорбции при контакте с биообъектами и др. Покрытия, в состав которых входят белки, представляются перспективными благодаря наличию у белков широкого спектра функций, в том числе ферментативных свойств, способности к узнаванию биологических целей [1]. В настоящей работе закрепление белковых покрытий на поверхности индивидуальных МНЧ магнетита осуществляли с привлечением нового оригинального способа, в основе которого лежит свойство белков подвергаться химической модификации с образованием межцепочечных ковалентных связей под действием свободных радикалов, генерируемых локально на поверхности МНЧ под действием инициатора (пероксида водорода) [2]. Доказано сохранение функциональных свойств тромбина и иммуноглобулина G в составе покрытия [3]. Впервые с привлечением ЭПР-спектроскопии спиновых меток и ферромагнитного резонанса количественно исследована адсорбция макромолекул на поверхности МНЧ [2, 4]. На основе флуориметрических измерений разрабатываются подходы к исследованию сохранения белками в составе покрытий нативных свойств. По данным о доступности сывороточного альбумина на поверхности МНЧ для флуоресцентных зондов определена доля адсорбционно связанного белка, исследована кинетика его адсорбции, доказано сохранение им нативных свойств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-03-31452 мол_а.

- [1] Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Розенфельд М.А., Коварский А.Л. // Успехи Химии. 2012. Т. 81. № 11. С. 1026-1050.
- [2] Бычкова А.В., Розенфельд М.А., Леонова В.Б., Сорокина О.Н., Ломакин С.М., Коварский А.Л. // Коллоидный журнал. 2013. Т. 75. № 1. С. 9-16.
- [3] Бычкова А.В., Леонова В.Б., Розенфельд М.А., Коварский А.Л. // Нанотехнологии и охрана здоровья. 2012. Т. IV. № 3 (12). С. 46-51.
- [4] Сорокина О.Н., Бычкова А.В., Шапиро А.Б., Тихонов А.П., Коварский А.Л. // Химическая физика. 2010. Т.29. № 6. С.87-91.

Структурные особенности крахмалов, экстрагированных из микроклубней трансгенного картофеля, в зависимости от условий освещенности растений

Вассерман Л.А.¹, Константинова Т.Н.², Голяновская С.А.², Плащина И.Г.²,
Аксенова Н.П.², Романов Г.А.²

¹ИБХФ РАН, Москва

²ИФР РАН, Москва

Крахмал, экстрагированный из клубней нетрансформированного картофеля (*Solanum tuberosum* L.) сорта Дезире, а также из полученных на его основе трансгенных форм картофеля, несущих агробактериальный ген *rolC* (*Agrobacterium rhizogenes*) под контролем промотора *B33* и формы, несущей ген *PHUV* Арабидопсиса под контролем промотора *35S* были объектами исследования. Все растения культивировались *in vitro* на среде МС содержащей 8% сахарозы в условиях непрерывной темноты или при 16-ти часовом освещении. Цель исследования - определить влияние условий освещенности растений на структурные особенности крахмалов, экстрагированных из микроклубней культивируемых растений картофеля. Обнаружено, что клубни всех исследуемых растений, культивированных на свету, характеризуются большими размерами, чем соответствующие клубни, культивированные в темноте. Крахмалы, выделенные из клубней, которые культивировались на свету, характеризуются большей термостабильностью и меньшей энтальпией плавления по сравнению с крахмалами, клубни которых культивировались в темноте. Гранулы крахмалов, выделенные из клубней, которые культивировались на свету, характеризуются незначительно меньшими размерами и неоднородной формой по сравнению с гранулами крахмалов, культивированных в темноте. Возможные пути влияния условий освещенности на структурные характеристики крахмалов обсуждаются.

Особенности структурирования в водных растворах полидифениленсульфоталида

Вассерман Л.А.¹, Барашкова И.И.², Васильев В.Г.³, Папков В.С.³,
Салазкин С.Н.³, Вассерман А.М.²

¹ИБХФ РАН, Москва

²ИХФ РАН, Москва

³ИНЭОС РАН, Москва

Методом динамического светорассеяния определены размеры ассоциатов, образующихся в водных растворах полидифениленсульфоталида и продукты его обработки гидроокисями щелочных металлов. Методом ЭПР-спектроскопии спиновых зондов показано, что ассоциаты являются гидрофобными образованиями. Локальная подвижность у ассоциатов

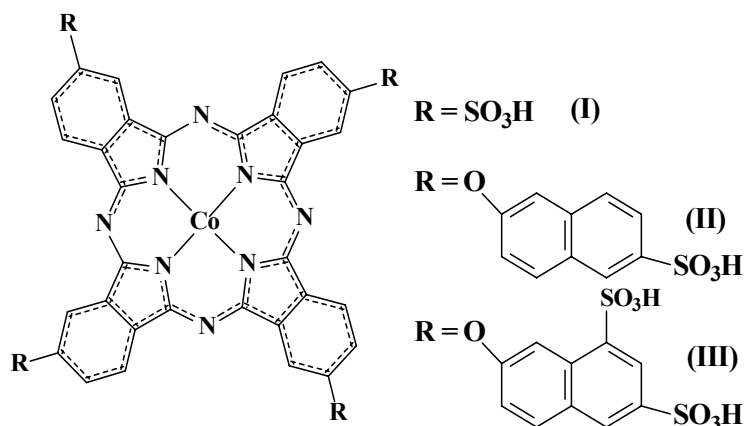
полидифениленсульфопталида меньше, чем у ассоциатов полимера, обработанного гидроокисями щелочных металлов, но во всех случаях она сопоставима с локальной подвижностью твердого полистирола. Такие наноразмерные ассоциаты, по-видимому, являются исходными единичными блоками, которые агрегируют далее в условиях динамического равновесия до образования крупных ассоциатов уже коллоидного размера (с гидродинамическим диаметром 215–455 нм) за счет взаимодействия своих внешних корон (в частности остаточных ионных пар) при сохранении структуры своего гидрофобного ядра с характерной для него вращательной динамикой спинового зонда.

Каталитические свойства металлофталоцианинов, иммобилизованных на полимерных матрицах

Вашурин А.С., Пуховская С.Г., Воронина А.А., Кузьмин И.А., Голубчиков О.А., Шапошников Г.П.
ИГХТУ, Иваново

Селективное окисление соединений типа R-SH молекулярным кислородом в настоящее время является приоритетным направлением катализа при очистке нефти и нефтепродуктов и предполагает использование металлокомплексных катализаторов. Перспективными катализаторами для данных процессов являются металлокомплексы водорастворимых фталоцианинов.

В работе исследовалась каталитическая активность кобальтовых комплексов сульфозамещенных фталоцианинов (I-III) иммобилизованных на поверхности полимерных матриц (полипропилен или лавсан).



Каталитическую активность исследовали в реакции мягкого окисления диэтилдитиокарбамата (ДТК) натрия кислородом воздуха. При условии постоянства концентраций кислорода, катализатора и pH раствора скорость реакции окисления ДТК описывается кинетическим уравнением первого порядка.

Эффективность окисления ДТК в присутствии фталоцианиновых катализаторов резко возрастает по сравнению с некаталитическим окислением. Так, для катализатора на основе комплекса I $k_{эф} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а на основе II и III $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $4,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ соответственно. В сравнении с гомогенным катализом в присутствии данных макроциклов в аналогичных условиях можно сделать

вывод, что нанесение фталоцианинов на полимер увеличивает его каталитическую активность более чем в 5 раз.

На наш взгляд причиной повышения активности катализатора при иммобилизации является изменение его ассоциативного состояния. В растворе большая часть фталоцианиновых молекул находится в ассоциированном состоянии, тогда как иммобилизованный макроцикл мономерен.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 13-03-00615, 13-03-01343.

Исследование механизма взаимодействия однослойных углеродных нанотрубок типа zig-zag, модифицированных карбоксильной группой, и атомов щелочных металлов

*Вилькеева Д.Э., Поликарпова Н.П., Поликарпов Д.И.
ВолГУ, Волгоград*

Применение химически модифицированных нанотрубок в атомно-силовой микроскопии представляется перспективным для разработки датчиков с определенными химическими характеристиками, позволяющими отслеживать изменение структуры анализируемого вещества на уровне отдельных молекул.

В данной работе исследовался механизм взаимодействия некоторых атомов щелочных металлов (калий, натрий, литий) и граничных атомов кислорода и водорода карбоксильной группы (-COOH). Процесс был смоделирован пошаговым приближением атомов металлов к граничным атомам О или Н функциональной группы с шагом 0,1 Å, а также было произведено сканирование произвольной поверхности, содержащей подлежащий инициализации атом. Получены энергетические кривые системы «нанотрубка + COOH - атом металла». Наличие характерных минимумов соответствует образованию взаимодействия между металлом и активным центром карбоксильной группы на определенных расстояниях. Анализ кривых показал их безбарьерный характер. Анализ распределения зарядов в системе показал, что когда атомы металлов образуют связь с атомом кислорода карбоксильной группы - плотность электронов передается от атома металла к атому кислорода. Таким образом, результаты доказали возможность взаимодействия между граничными атомами функциональной карбоксильной группы и атомами некоторых щелочных металлов.

Стоит отметить, что минимум энергии на всех кривых сканирования находится почти на уровне атома кислорода карбоксильной группы (-COOH). Расчет полученных результатов показывает, что модифицированные углеродные нанотрубки могут быть использованы в качестве сенсоров для конкретных элементов и радикалов, которые могут быть экспериментально обнаружены изменением потенциала зондовой системы, основанной на системе – нанотрубка+ COOH.

Полученные результаты позволили сделать следующие выводы: так как расстояние взаимодействия, соответствующего минимуму на энергетических кривых, относительно большое, то силы, возникающие между атомами функциональной группы и атомами щелочных металлов слабые Ван-Дер-Ваальсовы, что подтверждает – разработанный зонд может использоваться неоднократно, без разрушений.

Квантово-химическое моделирование реакций этинилирования и винилирования ацетона фенилацетиленом с участием KOH·5DMSO

Кобычев В.Б.¹, Витковская Н.М.¹, Орел В.Б.¹, Трофимов Б.А.²

1. ФБГОУ ВПО «ИГУ», г. Иркутск

2. ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск

Катализируемое суперосновными системами (типа KOH/DMSO) взаимодействие ацетиленов с кетонами при повышенных температурах может приводить к образованию β - γ -ненасыщенных кетонов с нехарактерной для реакций винилирования (*E*)-стереоселективностью [1]. С другой стороны, хорошо известно, что при пониженных температурах происходит образование третичных ацетиленовых спиртов.

Поверхности потенциальной энергии этинилирования и винилирования ацетона фенилацетиленом изучены в рамках метода PBE/6-31+G* при непосредственном включении в расчет молекулы KOH и ближайшего сольватного окружения из пяти молекул DMSO [2] с учетом сольватационных эффектов континуума в приближении IEFPCM. Энергии стационарных точек уточнялись в рамках схемы ONIOM с использованием MP2/6-311++G** для реагирующей подсистемы и PBE/6-31+G* – для пяти молекул растворителя.

Этинилирование ацетона фенилацетиленом приводит к образованию 2-метилбута-3-ин-2-олята калия с понижением энергии системы на 16,6 ккал/моль, активационный барьер на ППЭ реакции этинилирования отсутствует.

Реакция винилирования начинается с формирования устойчивого предреакционного комплекса ($\Delta H = -9,0$ ккал/моль). Взаимодействие енолята калия с фенилацетиленом приводит далее к образованию *Z*-карбаниона 5-фенилпент-4-ен-2-она, с повышением энергии на 0,9 ккал/моль. Активационный барьер $\Delta H^\ddagger = 12,3$ ккал/моль соответствует переходному состоянию с *транс*-искажением ацетиленового субстрата. Переходное состояние, напрямую приводившее бы к термодинамически более устойчивому ($\Delta H = 2,8$ ккал/моль) *E*-изомеру, отсутствует на ППЭ реакции. Возможным каналом наблюдаемого образования *E*-изомера 5-фенилпент-4-ен-2-она является инверсионная *Z-E*-изомеризация образующегося карбаниона, энтальпия активации которой оценена в 12,1 ккал/моль. В целом реакция винилирования приводит к большему (по сравнению с этинилированием) на

8,9 ккал/моль понижению энергии системы. Совокупный барьер превращения 2-метилбута-3-ин-2-олята калия в продукты винилирования достигает 20,2 ккал/моль.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №12-03-00912-а).

1. В.А. Трофимов, *et al.* Chem. Eur. J., **16**, 8516-8521 (2010).

2. Н.М. Витковская *и др.* Журн. структур. химии, **52**, №4, 672–678 (2011).

Квантово-химическое исследование механизма реакции нуклеофильного присоединения метантиола к ацетилену, проп-1-ину, бут-2-ину, этинилбензолу, 1,4-диэтинилбензолу в суперосновной среде КОН/DMSO

Витковская Н.М.¹, Скитневская А.Д.¹, Ларионова Е.Ю.¹, Кобычев В.Б.¹,
Трофимов Б.А.²

1. ФГБОУ ВПО «ИГУ», Иркутск

2. ИРИХ СО РАН, Иркутск

Рассмотрены сечения ППЭ реакции нуклеофильного присоединения метантиола к тройной связи ацетилену, проп-1-ина, бут-2-ина, этинилбензола и 1,4-диэтинилбензола в суперосновной среде КОН/DMSO и исследованы факторы, влияющие на зависимость регионаправленности, стереоспецифичности и активационных барьеров от природы заместителя при ацетиленовом фрагменте.

Энтальпии активации присоединения по α - или β - положению тройной связи, соответствующие предпочтительному направлению присоединения, уменьшаются в ряду: бут-2-ин > проп-1-ин (α -присоединение) > ацетилен > этинилбензол (β -присоединение) > 1,4-диэтинилбензол (β -присоединение), что согласуется с условиями осуществления рассматриваемых реакций и объясняет регионаправленность этих реакций.

Для всех рассмотренных алкинов и арилацетиленов предпочтительным является *транс*-искажение ацетиленового фрагмента в переходном состоянии. Показано, что для нуклеофильного присоединения метантиола к ацетилену, проп-1-ину и бут-2-ину отсутствует возможность *E-Z*-изомеризации промежуточных карбанионов. В случае бут-2-ина это обуславливает *Z*-стереоселективность нуклеофильного присоединения.

В реакции нуклеофильного присоединения метантиола к этинилбензолу барьер *E-Z*-изомеризации *Z*-карбаниона 2-метантиоэтинилбензола выше барьера его распада на исходные реагенты на 3,5 ккал/моль, что затрудняет изомеризацию и объясняет стереоспецифичность реакции с образованием в условиях эксперимента всего 5% *E*-изомера [1]. При взаимодействии 1,4-диэтинилбензола с метантиолом, барьеры изомеризации карбанионного интермедиата и его распада близки, что должно способствовать снижению стереоспецифичности по сравнению с этинилбензолом при переходе к заместителю с более выраженными электроноакцепторными свойствами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №12-03-00912-а)

1. Р.Н. Худякова, А.Н. Волков, Б.А. Трофимов Изв. АН., Сер. хим. 1979. № 1. – С. 213–214.

Изменение сигнала ЭПР нитрозильных комплексов гемоглобина в ране при действии наночастиц меди

*Володина Л.А.¹, Байдер Л.М.², Рахметова А.А.¹, Богословская О.А.¹,
Ольховская И.П.¹, Глущенко Н.Н.¹*

¹ ИНЭП ХФ РАН г. Москва,

² ИБХФ РАН г. Москва

В настоящее время оксид азота рассматривается в качестве уникального полифункционального медиатора большинства функций живых систем, биологического посредника гомеостатических и защитных механизмов в норме и при развитии различных патологий. Как избыток, так и недостаток NO может быть значим в патогенезе многих заболеваний, учитывая его роль в регуляции деятельности клеток, органов, систем и организма в целом. При исследовании процессов ранозаживления в модельных экспериментах установлено, что накопление оксида азота благоприятствует заживлению ран и обеспечивает ее защиту от бактериальной инвазии [1, 2]. При изучении процессов ранозаживления при действии наночастиц меди, нами установлено усиление процессов регенерации кожи, эффективность которой зависит от физико-химических характеристик меди, концентрации наночастиц меди и мазовой основы [3]. В связи с вышесказанным, целью нашей работы является изучение ответной реакции кожных ран при действии наночастиц меди и изменение нитрозильного комплекса гемоглобина в процессе репарации.

Проведены исследования изменений сигнала ЭПР нитрозильных комплексов гемоглобина в ткани ран в процессе заживления при действии наночастиц меди в составе мази (патент № 2460532). Показано, что процесс ранозаживления при действии наночастиц меди характеризуется увеличением амплитуды сигнала ЭПР нитрозильных комплексов гемоглобина по сравнению с контролем (действие мазовой основы). Планиметрические исследования ранозаживления свидетельствуют об активном процессе репарации ран при действии наночастиц меди в составе мази, приводящих к уменьшению времени полузаживления ран в 5,0 раз по сравнению с контролем (действие мазовой основы). В работе обсуждается роль наночастиц меди, оксида азота и их синергидное действие на процессы регенерации кожных ран.

Список цитируемой литературы:

1. Radicals for life: the various forms of nitric oxide.// Eds. E. Van Feasen, A. Vanin. Publisher: Elsevier Science, Amsterdam. 2007. 442 p.
2. Осипов А. Н., Борисенко Г. Г., Владимиров Ю. А. Успехи биологической химии. 2007. Т.47 С. 259–292.

3. Рахметова А.А, Алексеева Т.П., Богословская О.А., Лейпунский И.О., Ольховская И.П., Жигач А.Н., Глущенко Н.Н. Российские нанотехнологии. 2010. Т.5. № 3-4. С.102-107.

Индикаторные свойства гибридов олигомерных полиэтиленгликолей с пространственно-затрудненными фенолами

*Домнина Н.С.¹, Сергеева О.Ю.¹, Комарова Е.А.¹, Вольева В.Б.²,
Белостоцкая И.С.², Комиссарова Н.Л.²*

1. СПбГУ, Санкт-Петербург
2. ИБХФ РАН, Москва

Макромолекулярные антиоксиданты (МА) на основе гидрофильных био- и синтетических полимеров с привитыми фрагментами пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ) обладают в водных растворах антирадикальной активностью (АА), значительно превышающей активность композиций исходного фенольного аналога и полимера. Определяющую роль в этом играют гидратированные надмолекулярные структуры. Высшую активность проявляют производные β -(4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутил)фенилпропионовой (КФ), β -(4-гидрокси-3-метил,5-трет-бутил)фенилпропионовой (КФ_{CH₃}) и 4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилкоричной (КК) кислот. Для МА на основе олигомерных ПЭГ помимо высокой АА зарегистрировано явление термочувствительности – при повышении температуры до определенного предела (критическая температура, КТ) растворы МА обнаруживают скачкообразную потерю фазовой стабильности с выслаиванием полимера.

Этот процесс можно наблюдать визуально или методом ФКС - при достижении КТ происходит резкий скачок интенсивности рассеянного света. Установлено, что значения КТ растут с ростом М базового олигомера в ряду 3400 (КТ 22⁰С для ПЭГ-КФ), 3900 (КТ 38⁰С для ПЭГ-КФ, 54⁰С для ПЭГ-КФ_{CH₃}, 49⁰С для ПЭГ-КК), 6800 (КТ 64⁰С для ПЭГ-КФ, 75⁰С для ПЭГ-КФ_{CH₃}, 76⁰С для ПЭГ-КК), 22000 (КТ выше 100⁰С). Рост КТ с увеличением М олигомера соответствует уменьшению вклада гидрофобного фрагмента ПЗФ в структуре МА. Наблюдаемое изменение КТ в зависимости от природы ПЗФ при фиксированном М дает возможность сравнительной оценки гидрофобности замещенных ПЗФ. Зарегистрировано также изменение КТ в зависимости от редокс-состояния МА. Так, ПЭГ – КФ с М 3900 при окислении изменяет КТ с 38 до 49⁰С. Параметр КТ откликается на изменение электролитного состава раствора – при добавлении NaCl к раствору ПЭГ-КФ с М 3900 КТ монотонно снижается с увеличением концентрации электролита. Совокупность полученных данных позволяет использовать параметр КТ в качестве индикатора изменений гидрофобно-гидрофильного баланса под влиянием изменения структурных параметров в системе МА – вода.

Возмущение ридберговских состояний атома полем нейтральной частицы

Голубков Г.В., Голубков М.Г.
ИХФ РАН, Москва

Процессы ударного и радиационного тушения высоковозбужденных атомов и молекул в разреженном газе имеют непосредственное отношение к прикладным исследованиям структуры и динамики верхней атмосферы и ионосферы. Ряд экспериментальных фактов вполне могут быть объяснены возбуждением ридберговских состояний атмосферных газов. Их учет должен занимать важное место в описании верхней атмосферы и ионосферы. Наиболее развитые теоретические модели вплоть до настоящего времени используют весьма упрощенное описание фотохимических процессов, протекающих в смеси атмосферных газов, где их скорости обычно рассчитываются с учетом упругих столкновений взаимодействующих частиц. Кроме того, при определении формы линии, как правило, пользуются простой кулоновской аппроксимацией соответствующих волновых функций.

В настоящей работе развит регулярный метод построения этих функций в широкой области изменения межатомных координат, включая промежуточные межъядерные расстояния R порядка длины волны электрона, где асимптотический подход и квазиклассическое приближение несправедливы [7].

Уровни энергии системы $A^{**} - B$ определяются из условия однозначного решения однородного уравнения для оператора сдвига уровней

$$\boldsymbol{\tau} = \mathbf{K}_{e^{-}B} (\mathbf{G}_{A^{**}} - \mathbf{G}_0) \boldsymbol{\tau},$$

где за счет разделения функции Грина ридберговского атома A^{**} на сильно и слабо зависящие от энергии части

$$\mathbf{G}_{A^{**}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \pi \nu^3(E) \sum_{lm} \left| \Phi_{\nu lm}^{(R)}(\mathbf{r}) \right\rangle \left\langle \Phi_{\nu lm}^{(R)}(\mathbf{r}') \right| \times \\ \times \left[\operatorname{ctg} \pi (\nu(E) + \mu_l) \right] + \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

в теорию вводится $\mathbf{K}_{e^{-}B}$ - матрица рассеяния, которая определена при кинетической энергии ридберговского электрона и строго учитывает все особенности $e^{-} - B$ взаимодействия в состояниях, представленных в функции \mathbf{G}_0 . Нормированная на единицу волновая функция $\Phi_s^{(R)}(\mathbf{r})$ ридберговского атома A^{**} имеет вид

$$\Phi_{\nu lm}^{(R)}(\mathbf{r}) = R_{\nu l}^{(R)}(r) Y_{lm}(\mathbf{r}/r).$$

Здесь r - координата слабосвязанного электрона, $\nu = 1/\sqrt{-2E}$ - эффективное главное квантовое число, $Y_{lm}(\mathbf{r}/r)$ - шаровая функция, $R_{\nu l}^{(R)}(r)$ - радиальная часть, соответственно равная

$$R_{\nu l}^{(R)}(r) = \frac{W_{\nu, l+1/2}(2r/\nu)}{r \nu [\Gamma(\nu - l) \Gamma(\nu + l + 1)]^{1/2}}$$

($\Gamma(x)$ - гамма-функция, $W_{\nu, l+1/2}(2r/\nu)$ - функция Уиттекера).

Полная волновая функция системы дается выражением

$$\left| \Psi_{nlm}^{(R)}(\mathbf{r}, R) \right\rangle = A_{nlm}^{(a,f)}(R) \left[\left| \Phi_{\nu lm}^{(R)}(\mathbf{r}) \right\rangle + \xi_{\nu l 0}(\mathbf{r}, R) \left| \Phi_{\nu l 0}^{(R)}(\mathbf{R}) \right\rangle \right],$$

где $\xi(\mathbf{r}, R)$ определяется как

$$\xi(\mathbf{r}, R) = \xi_1(\mathbf{r}, R) + \xi_2(\mathbf{r}, R) + \xi_3(\mathbf{r}, R) + \xi_4(\mathbf{r}, R).$$

Величины ξ_s определены при энергии $E = U_{\nu l 0}^{(R)}(R) < 0$ представляются в следующем виде

$$\begin{aligned} \xi_1(\mathbf{r}, R) &= f_0 \frac{\exp\left(-\sqrt{-2U_{\nu l 0}^{(R)}(R)} |\mathbf{r} - \mathbf{R}|\right)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}, \\ \xi_2(\mathbf{r}, R) &= f_0 \sum_{l'=0}^{l_{\max}} Y_{l' 0}^* \left(\frac{\mathbf{r}}{r} \right) \int_0^{\varepsilon_{\max}} d\varepsilon \frac{\Omega_{\varepsilon l'}(r, R)}{\varepsilon - U_{\nu l 0}^{(R)}(R)} Y_{l' 0} \left(\frac{\mathbf{R}}{R} \right), \\ \xi_3(\mathbf{r}, R) &= 2\pi f_0 \left[\sum_{n=1}^{n_0 - \Delta n - 1} Z_{nl'}(\mathbf{r}, R) + \sum_{n_0 + \Delta n + 1}^{\infty} Z_{nl'}(\mathbf{r}, R) \right], \\ \xi_4(\mathbf{r}, R) &= 2\pi f_0 \nu^2 (U_{\nu l 0}^{(R)}(R)) \sum_{l'} \left| \Phi_{\nu l' 0}^{(R)}(\mathbf{r}) \right\rangle \left\langle \Phi_{\nu l' 0}^{(R)}(\mathbf{R}) \right|, \\ Z_{nl'}(\mathbf{r}, R) &= \frac{\left| \Phi_{\nu l' 0}^{(R)}(\mathbf{r}) \right\rangle \left\langle \Phi_{\nu l' 0}^{(R)}(\mathbf{R}) \right|}{E_{\nu l' 0} - U_{\nu l 0}^{(R)}(R)}. \end{aligned}$$

Здесь $U_{\nu l 0}^{(R)}(R)$ и $E_{\nu l' 0}$ - энергии ридберговских состояний системы $A^{**+} B$ и изолированного атома A^{**} , соответственно.

Тушение ридберговских состояний в медленных столкновениях с нейтральными атомами и молекулами среды

Голубков Г.В. ¹⁾, Голубков М.Г. ¹⁾, Девдериани А.З. ²⁾, Малышев Н.С. ¹⁾

1) ИХФ РАН, Москва

2) Институт физики Фока, университет Санкт-Петербурга, Санкт-Петербург

Предложен метод расчёта амплитуды перехода $n_i \rightarrow n_f$ в медленных столкновениях высоковозбуждённых частиц A^{**} с нейтральными частицами B . В случае $n\sqrt{2T_B/\mu} \ll 1$ он может быть представлен в форме

$$F(n_i \rightarrow n_f) = -\frac{\mu}{2\pi} \left\langle \Psi_i \left| \mathbf{V}_{opt} \right| \Psi_f \right\rangle,$$

где n — главное квантовое число, μ — приведённая масса частиц A^{**} и B , T_B — температура среды, $n_i > n_f$, ($\hbar = m_e = e = 1$). Зависимость от полной энергии E нелокального оптического потенциала определяется следующим образом

$$V_{opt} = U_{A^+B} + U_{A^+B} \mathbf{G}_{A^{**}B} \left[(1 + i\mathbf{K}_{e^-B})^{-1} \mathbf{K}_{e^-B} \right] \mathbf{G}_{A^{**}B} U_{A^+B}.$$

Здесь U_{A^+B} — локальный оператор взаимодействия $A^+ - B$, $\mathbf{G}_{A^{**}B}$ — оператор Грина невзаимодействующей системы $A^{**} + B$ [1]. Оператор \mathbf{K}_{e^-B} представляется действительной матрицей рассеяния $e^- - B$, построенной на стоячих волнах [2]

$$\mathbf{K}_{e^-B} = \mathbf{K}_{e^-B}^{(0)} + \mathbf{V}_{e^-B} \sum_s \frac{|\varphi_{rs}\rangle \langle \varphi_{rs}|}{(E - E_k) - E_r - E_s + 1/R} \mathbf{V}_{e^-B}.$$

Первое слагаемое $\mathbf{K}_{e^-B}^{(0)}$ отвечает прямому потенциальному рассеянию, а второе описывает механизм резонансного неупругого рассеяния за счёт перехода в промежуточные состояния иона $A^+ - B^-$. Оператор \mathbf{V}_{e^-B} описывает конфигурационное взаимодействие, E_r — энергия сродства к электрону, E_s — колебательный s – уровень энергии возбуждения иона A^+B^- , φ_{rs} — вибронная волновая функция связанного состояния этого иона. В одном акте столкновения изображающая точка выполняет многократные виртуальные переходы между ридберговской и ионной конфигурациями в окрестности псевдопересечений, которые согласованно учитываются в вероятности $|F(n_i \rightarrow n_f)|^2$ посредством оператора Грина.

1. G.V.Golubkov, A.Z.Devdariani, M.G.Golubkov. Collision of Rydberg atom A^{**} with atom B in the ground electric state. Optical potential. JETP **95**(6) 987-997 (2002)
2. G.V. Golubkov, G.K. Ivanov, Rydberg states of atoms and molecules and elementary processes with their participation, Moscow: Editorial URSS, 2001, 302 p.

Роль межмолекулярных взаимодействий в регуляции пероксидазной активности гемина в микрогетерогенных средах

Градова М.А., Лобанов А.В.
ИХФ РАН, Москва

Гемин (Fe(III)-протопорфирин IX), наряду с другими редокс-активными металлокомплексами порфиринов, используется в биомиметической энзимологии для моделирования каталитических свойств ферментов класса оксидоредуктаз. При этом каталитическая активность модельных соединений на основе металлопорфиринов существенно зависит от их степени агрегации и присутствия в среде потенциальных экстралигандов.

Нами исследовалась пероксидазная активность гемина в реакции каталитического окисления модельного субстрата (о-фенилендиамина) пероксидом водорода в среде различных сурфактантов и полиэлектролитов в широком диапазоне концентраций. Пероксидазная активность гемина определялась спектрофотометрически по возрастанию оптической плотности в области максимума поглощения окисленной формы субстрата (2,3-диаминофеназина) при 430 нм. Скорость окислительной деструкции гемина под действием пероксида водорода в исследуемых системах параллельно контролировалась на длине волны 390 нм.

В ходе работ было показано, что в присутствии катионных ПАВ (как в мицеллярной области, так и при концентрации сурфактанта ниже ккм), и ряда полиэлектролитов происходит резкое снижение пероксидазной активности гемина вплоть до полного ее ингибирования. Это может быть связано с образованием агрегатов и ионных ассоциатов между молекулами металлопорфирина и поверхностью катионного ПАВ/полиэлектролита, что создает стерические препятствия для активации пероксида водорода на активном центре катализатора. Подобный эффект наблюдался и в кислой среде, где молекулы гемина находятся преимущественно в агрегированной форме, затрудняющей координацию молекул окислителя и дальнейшее формирование высокореакционных интермедиатов феррильного типа $Fe^{4+}=O$, непосредственно участвующих в окислении субстрата.

В растворе анионных и нейтральных ПАВ, а также ряда полианионов, была отмечена высокая пероксидазная активность гемина. При этом кинетические кривые реакции окисления субстрата в мицеллярном и премицеллярном растворах существенно различались, что также указывает на весомый вклад агрегационного равновесия гемина в его каталитическую активность.

Полученные данные указывают на механизмы межмолекулярного взаимодействия молекул катализатора в микрогетерогенных системах и позволяют предложить на их основе эффективные способы регуляции каталитической активности гемина в искусственных биомиметических ферментативных системах на его основе.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН 28.

Получение и оптимизация сенсорных характеристик нового типа нанокпозиционных фоточувствительных материалов на основе нанопористых полимерных матриц, полученных при деформировании пленок ПЭВП по механизму крейзинга

Аржакова О.В., Долгова А.А., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

Описано получение нового типа сенсорных нанокпозиционных фоточувствительных материалов на основе нанопористых полимерных матриц, полученных при деформировании экструдированных пленок ПЭВП по механизму делокализованного крейзинга, а также эффективного сенсорного компонента бутилового эфира родамина С (БЭРС). Предложены методы введения сенсорной добавки как при прямом введении БЭРС в полимерную матрицу при проведении вытяжки исходного ПЭВП в спиртовом растворе БЭРС, так и при последующей пропитке нанопористых крейзованных ПЭВП матриц спиртовыми растворами БЭРС. Количественный анализ содержания сенсорной добавки в полимерной матрице контролировали методами колориметрии, спектрофотометрии и люминесценции.

Показано, что при введении сенсорной добавки в полимерную матрицу необходим выбор оптимального концентрационного режима для обеспечения, с одной стороны, высокого люминесцентного отклика системы, а, с другой стороны, предотвращения концентрационного тушения люминесценции за счет образования молекулами красителя нелюминесцирующих ассоциатов. Показано, что оптимальный концентрационный интервал составляет 1×10^{-4} - 1×10^{-3} моль/л.

К очевидным преимуществам выбранной системы следует отнести тот факт, что в области люминесцентного свечения красителя ПЭВП (нанопористая полимерная матрица) не дает люминесцентного свечения, что говорит об оптимальном выборе полимерной матрицы для сенсорного устройства.

Предложены эффективные методы повышения люминесцентного сенсорного отклика системы за счет повышения подвижности целевой сенсорной добавки при использовании дополнительного инертного вязкого малолетучего компонента (ДОФ), а также за счет увеличения размера пор самой нанопористой матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для государственной поддержки Ведущих научных школ НШ-324.2012.3.

Наноматериалы для энергетики. Систематизация физико-химических характеристик и разработка базы данных.

Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А.

ОИВТ РАН

Потенциал использования наноматериалов неразрывно связан с доступностью обновляемого фонда справочных данных по их физико-химическим и эксплуатационным свойствам. Целью работы является: (1) методология систематизации, включая классификацию, аттестацию достоверности и выделение рекомендованных данных; (2) создание компьютерной базы данных (БД), открытой для пользователей в сети Интернет. Методология отбора и систематизации данных ориентирована на прогнозы использования наноматериалов в конкретных отраслях энергетики.

Первичная систематизация проводится по трем базовым признакам: вид наноматериала, отрасль энергетики и функциональное назначение технологии (производство энергии, ее хранение и т.п.). Более глубокий уровень систематизации включает использование классификатора свойств, обеспечивающего: охват физических и эксплуатационных характеристик; выделение численных, качественных и графических данных; стандартизацию терминов и понятий; открытый характер классификатора. При систематизации данных приходится учитывать их *нечеткий* характер, проявляющийся в невоспроизводимости измерений, влиянии конфигурации образца, технологии, примесей и т.д. Снизить неопределенность можно путем объединения данных о свойствах и методах синтеза наноматериала с детализацией условий эксперимента.

Другая проблема в систематизации данных – крайнее многообразие наноматериалов и связанные с этим вариации номенклатуры свойств. Общий подход к проблеме, развитый авторами [1, 2], основан на использовании *полуструктурированных данных* (ПСД), определяемых как данные с вариацией логической структуры. Причины вариаций структуры данных: различия в свойствах отдельных веществ; смена физической модели; зависимость набора характеристик от диапазона параметров; различия в способах представления данных. Создаваемая БД включает 2 уровня: массив первичных данных с описанием источника и систематизированные, с использованием разработанных классификаторов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №13-08-00404.

1. Еркимбаев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А., Фокин Л.Р. //Журнал физической химии. 2008. Т. 82(1). С. 20.
2. Елецкий А.В., Еркимбаев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А., Трахтенгерц М.С. // Теплофизика высоких температур. 2012. Т. 50(4). С. 524.

«Химическая сборка» слоистых фаз титаната висмута и дититаната висмута со структурой пирохлора в порошках и упорядоченных 3D нанокompозитах

Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф.
ИМЕТ РАН, Москва

Соединения, образующиеся в двойных и многокомпонентных системах оксида висмута (III) с оксидами других элементов кристаллизуются в различных структурных типах: флюорита, перовскита, пирохлора, эвлитина, слоистого типа и др., что определяет многообразие их свойств и использование в производстве пьезо- и сегнетоэлектрических, сверхпроводящих, оптических, скинтилляционных материалов, а также катализаторов и твердых электролитов.

К недостаткам твердофазных и керамических методов синтеза титанатов висмута необходимо отнести: технологические проблемы, связанные с длительностью синтеза порошков определенного фазового состава и трудности формирования материала с заданной микроструктурой (морфологии частиц и ориентации зёрен, дисперсности, пористости и т.д.). Существование титаната висмута $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора и его получение в чистом виде во многих работах и двойных диаграммах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ не подтверждено или ставится под сомнение.

Однако «химическая сборка», основанная на использовании в качестве прекурсоров алкоголятов висмута и титана, полученных на основе многоатомных спиртов, позволяет получить порошки и композитные материалы заданного фазового состава и дисперсности.

Используя, предложенный метод удалось понизить температуру начала формирования целевого продукта в порошках для слоистого титаната $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ до 400°C , а дититаната $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – до 500°C , и 3D- нанокompозитах на основе опаловых матриц (ОМ) ОМ/ $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ – до 700°C , ОМ/ $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – до 600°C и значительно сократить время отжига. Причем, в упорядоченных нанокompозитах образование фазы дититаната висмута со структурой пирохлора становится доминирующей, независимо от соотношения $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, что очевидно связано с влиянием размерного фактора на качественный состав формирующихся фаз в поровом пространстве ОМ, поры которой играют роль нанореакторов процесса фазообразования.

Предложенный метод синтеза высодисперсного оксида висмута в нанокompозитах на основе ОМ, позволил наблюдать фазовые превращения $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 13-02-00662, 12-02-00563.

Влияние анионов стабилизирующих золи при синтезе порошков, функциональных покрытий на основе высокодисперсного диоксида титана и 3D-нанокompозитов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Ивичева С.Н.¹, Каргин Ю.Ф.¹, Волков В.В.²

1. ИМЕТ РАН, Москва

2. ИОФ РАН, Москва

Исследовано влияние анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) стабилизирующих золь-гель синтез высокодисперсного диоксида титана на процесс кристаллизации и фазового перехода TiO_2 при дегидратации. Показано влияние размерного фактора на фазовый состав TiO_2 в порошках, тонких пленках и нанокompозитах $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, полученных на основе трехмерной опаловой матрицы в качестве комплекса нанореакторов для золь-гель синтеза $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [1, 2]. Показана возможность расширения области существования термодинамически метастабильной модификации TiO_2 (анатаза) при температурах до 1100°C за счет изменения условий золь-гель синтеза $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [2].



Полученные золи были использованы для создания равномерно рассеивающих цилиндрических диффузоров (рис.1), в которых неоднородность рассеивания оптических мод не превышает 15%. Такие диффузоры могут быть использованы в медицинской технике для проведения фотодинамической терапии внутренних органов при лечении онкологических

заболеваний.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 13-02-00662, 12-02-00563.

[1] *Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Куцев С.В., Шворнева Л.И., Юрков Г.Ю.* ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ЗОЛИ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОРОШКОВ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА И 3D-НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. ФТТ. 2013. Т.55. №5. С. 1027-1034.

[2] *Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Ляпина О.А., Юрков Г.Ю., Куцев С.В., Шворнева Л.И.* НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА ТИТАНА В ОПАЛОВОЙ МАТРИЦЕ. Неорганические материалы, 2009. Т. 45. №11. С. 1337-1348.

Возможные формы 2D и 3D кристаллов донорно-акцепторных диад порфирина с фуллереном C₆₀, несвязанных ковалентно

Краснов П.О.
СибГТУ, Красноярск

Донорно-акцепторные диады (ДАД) фуллерена C₆₀ (F) с производными порфирина (P) рассматриваются в качестве перспективных материалов для использования в нелинейной оптике [1] и для создания солнечных элементов [2]. Первое направление связано с генерацией ими второй и третьей гармоник при взаимодействии с электромагнитным излучением, второе – с возможностью возникновения фотоиндуцированного перехода электрона при поглощении света видимого диапазона.

Преобладающее большинство работ направлено на исследование молекулярных форм ДАД, при этом очевидно, что практическую значимость имеют либо, например, супрамолекулярные структуры, либо кристаллы. Поэтому здесь представлены результаты квантово-химического моделирования возможного кристаллического 2D и 3D строения диад, в которых фуллерен и порфирин не связаны ковалентно, а лишь посредством межмолекулярного взаимодействия. Расчёты выполнялись в программном пакете MORAC с использованием полуэмпирического метода PM6.

Элементарная ячейка 2D структуры (рис.1а) имеет гексагональную форму с периодом 22 Å. Элементарная ячейка 3D структуры (рис.1б) имеет тригональную форму с параметрами 21 Å и 59°, соответственно. В первом случае каждая молекула порфирина расположена относительно фуллерена так, что прямая линия, проходящая через связи азот-водород двух пиррольных групп, примерно перпендикулярна ближайшей связи углерод-углерод F, являющейся общей для двух соседних шестичленных колец. Во втором случае подобную ориентацию имеют только три молекулы P, в то время как четвёртая располагалась параллельно непосредственно одному из шестичленных колец C₆₀. При этом энергии связи между F и P в среднем составляют 9,35 кДж/моль (2D) и 6,15 кДж/моль (3D), соответственно.

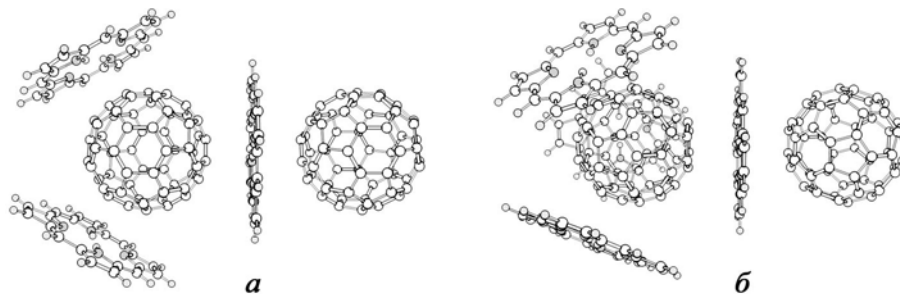


Рисунок 1 – Элементарные ячейки 2D (а) и 3D (б) кристаллов донорно-акцепторных диад порфирина с фуллереном C₆₀, несвязанных ковалентно

1. F. D'Souza, O. Ito, Coord. Chem. Rev. 249, 1410 (2005).
2. I.B. Zakharova et al. J. Opt. Tech. 77, 1 (2010).

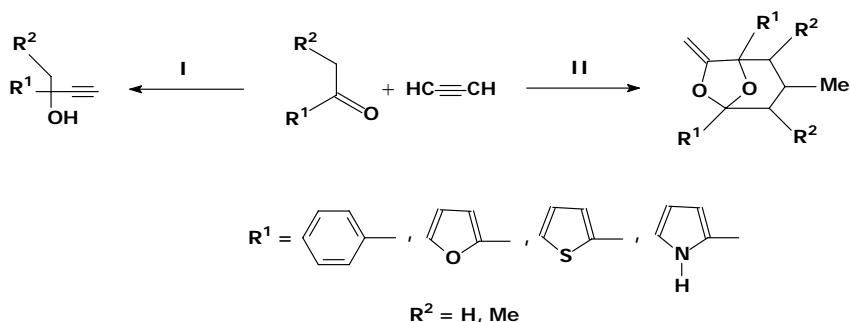
Сравнительное квантовохимическое исследование термодинамики реакций: образования ацетиленовых спиртов и 7-метилен-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов

Ларионова Е.Ю.¹, Витковская Н.М.¹, Шмидт Е.Ю.², Трофимов Б.А.²

¹ИГУ, Иркутск.

²ИрИХ СО РАН, Иркутск.

В рамках метода квантовой химии MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31G* изучена термодинамика реакций взаимодействия ацетилена с рядом карбонильных соединений: классической реакции этилирования Фаворского (I) и уникальной однореакторной основно-каталитической каскадной сборки сложных мостиковых бициклических систем – 7-метилен-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов (II), открытой в 2009 году [1].



Реакция этилирования, согласно полученным термодинамическим характеристикам, для всех рассмотренных реагентов сопровождается понижением энтальпии реакции. Полученная энтальпия образования третичных ацетиленовых спиртов, в газовой фазе и с учетом влияния растворителя DMSO, уменьшается при переходе от алифатических кетонов к алкиларилкетонам и алкилгетарилкетонам формальдегид > ацетальдегид > ацетон > бензофенон > ацетилфуран > ацетилтиофен > ацетилпиррол. Согласно квантовохимическим оценкам лишь термодинамических соотношений энергий, с учетом эффектов сольватации только на уровне континуальной модели, образование всех ацетиленовых спиртов термодинамически выгодно и сопровождается понижением энтальпии не превышающем 14 ккал/моль. Согласно термодинамическим характеристикам образование 6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов для всех рассмотренных реагентов характеризуется более значительным, по сравнению с реакцией синтеза ацетиленовых спиртов, понижением энтальпии от –85 до –91 ккал/моль.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №12-03-00912-а).

1. B. A. Trofimov, E. Yu. Schmidt, I. A. Ushakov, A. I. Mikhaleva, N. V. Zorina, N. I. Protsuk, E. Yu. Senotrusova, E. V. Skital'tseva, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, Eur. J. Org. Chem., 2009, 30, 5142.

Квантовохимическое исследование конформационного строения 2,3,4-триметил-7-метилен-1,5-ди(тиофен-2-ил)-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октана

Витковская Н.М.¹, Ларионова Е.Ю.¹, Шмидт Е.Ю.², Трофимов Б.А.²

¹ИГУ, Иркутск.

²ИрИХ СО РАН, Иркутск.

В рамках метода квантовой химии MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31G* изучено геометрическое строение молекулы 2,3,4-триметил-7-метилен-1,5-ди(тиофен-2-ил)-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октана. Среднее отклонение полученных в рамках расчета B3LYP/6-31G* длин связей от экспериментальных данных рентгеноструктурного анализа [1] не превышает 0,02 Å, отклонение валентных углов от эксперимента составляет 0,7, а торсионных 3,5 градуса.

Наиболее термодинамически устойчивой конформацией «кресла», является структура, в которой атомы серы тиофеновых колец расположены в AC, AC положениях относительно прилегающих C–C связей бициклооктанового фрагмента. По отношению к ним менее устойчивы конформеры, в которых атомы серы занимают «смешанное» либо AC, SC, либо SC, AC положения. Термодинамически менее стабилен конформер «кресло», в котором атомы серы тиофеновых колец расположены в SC, SC положениях.

Конформации «кресло» в газовой фазе термодинамически выгоднее конформаций «ванна» на ~7,3 ккал/моль, с учетом эффектов растворителя диметилсульфоксида (DMSO) эта предпочтительность увеличивается до ~9,4 ккал/моль. Все полученные энтальпии образования конформеров «кресло» в газовой фазе близки и отличаются не более чем на 0,2 ккал/моль, свободные энергии Гиббса этих конформеров различаются не более чем на 0,4 ккал/моль. С учетом эффектов растворителя DMSO в континуальной модели эти различия увеличиваются, но не превышают ~2,0 ккал/моль.

Для конформеров «кресло», величина барьера внутреннего вращения тиофенового кольца, удаленного от метиленовой группы составляет ~1,4 ккал/моль. Вращение второго тиофенового кольца относительно связи C–C существенно затрудняет наличие метиленовой группы в диоксолановом гетероцикле.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №12-03-00912-а).

1. B. A. Trofimov, E. Yu. Schmidt, I. A. Ushakov, A. I. Mikhaleva, N. V. Zorina, N. I. Protsuk, E. Yu. Senotrusova, E. V. Skital'tseva, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, Eur. J. Org. Chem., 2009, 30, 5142.

«Взрывающиеся» полимеры и их роль в инициировании смесевых составов при ударе

Дубовик А.В.¹, Матвеев А.А.²

1. ИХФ РАН им. Н. Н. Семёнова, Москва

2. РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва

Работа посвящена теме «взрывной» чувствительности к удару некоторых фторэтиленовых сополимеров (ФЭС). Эта тема возникла недавно и вытекает из предыдущей работы [1], в которой обнаружено ранее неизвестное явление протекания взрывоподобных реакций в поливинилхлориде при ударе. Несмотря на сходство с внешними проявлениями взрыва в мощных ВВ при ударе, взрывы в ФЭС не являются экзотермическими взрывными процессами, способными к самостоятельному распространению из очагов возникновения. Взрывоподобные реакции в ФЭС являются локальными вспышками теплового происхождения, возникающими вследствие быстрой накачки энергии из копровой системы нагружения в разрушающийся образец.

Установлено, что к «взрыву» способны фторсополимеры Ф-2М, Ф-32, Ф-40, Ф-42. Для них определены критические параметры инициирования ударом. Однако была неизвестна степень влияния сополимеризации компонентов на возможность инициирования: возможно ли такое в смесях индивидуальных полимеров с элементным соотношением, имитирующим сополимер по химическому составу? Примером таких смесей является смесь политетрафторэтилена и полиэтилена, которая при соотношении 70/30 соответствует химическому составу сополимера Ф-40. Фторполимер Ф-40 «взрывается» при ударе, а данная смесь – нет. Это связано с малой прочностью смеси (31 МПа) по сравнению с прочностью Ф-40 (63 МПа) и отсутствием в продуктах реакций газообразного HF. Действительно, на малопрочной основе заряда невозможно создание высокого давления удара, которое необходимо для последующей накачки достаточно большого количества энергии в разрушающийся при ударе заряд. Вследствие пространственного разделения атомов H и F, входящих в разные молекулярные структуры смесей полимеров, отсутствует HF, который, вырываясь с большой скоростью из зоны удара, создает акустический эффект «взрыва» при ударе.

Смесь из Ф-2М с ПТФЭ (72/28), имитирующая сополимер Ф-42, способна к «взрыву». Но это происходит только вследствие самостоятельного «взрывного» превращения самого Ф-2М при ударе, обладающего достаточно высокой прочностью (107 МПа).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубовик А.В., Матвеев А.А. // Доклады РАН. 2012. Т. 446, № 4. С. 420.

Метастабильность металлических микронных сфер, образующихся при импульсной лазерной абляции в сверхтекучем гелии

Гордон Е.Б.¹, Карабулин А.В.², Матюшенко В.И.³, Сизов В.Д.³, Ходос И.И.⁴

¹ИПХФ РАН, Черноголовка

²НИЯУ МИФИ, Москва

³ФИНЭПХФ РАН, Черноголовка

⁴ИПТМ РАН, Черноголовка

Как было показано в [1], возникающие в сверхтекучем гелии квантованные вихри ускоряют процесс конденсации взвешенных в жидкости атомов, молекул и малых кластеров, что приводит, вследствие практической одномерности квантованных вихрей, к образованию длинных нанопроволок. Однако, как показывает исследование полученных продуктов конденсации, образующихся при лазерной абляции металлических мишеней, наряду с пучками нанопроволок образуются и сферические металлические кластеры микронного размера [2].

В работе исследовались свойства сферических частиц из индия, свинца, олова и висмута. Для всех исследованных металлов размер шаров варьировался от одного до нескольких микрон, микросферы имели правильную форму и атомно-гладкую поверхность, что свидетельствует о том, что они первоначально находились в расплавленном состоянии.

Стабильность шаров проверялась при комнатной температуре в вакуумной камере просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) при кратковременной (менее 1 сек) фокусировке на них малоинтенсивного пучка 200 кэВ электронов. Показано, что металлические микросферы, образующиеся при быстром охлаждении расплавленных капель в жидком гелии, для всех исследованных металлов метастабильны к распаду на ансамбли наночастиц при повреждении поверхности микросфер. Эффект нестабильности металлических микросфер, по-видимому, обусловлен наличием внутренних механических напряжений, возникающих при резком охлаждении расплавленных металлических шаров. Оценка скорости разлета продуктов взрыва индиевых сфер дает значение начальной скорости $V_0 \approx 3$ см/сек, т.е. практически вся запасенная упругая энергия тратится на образование новой поверхности, и поэтому продуктами разрушения являются металлические наночастицы

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №13-03-00788.

1. Gordon E. B., Okuda Y. *Low. Temp. Phys.* 2009. V. 35. P. 209.

2. Е.Б. Гордон, А.В. Карабулин, В.И. Матюшенко, В.Д. Сизов, И.И. Ходос. *ЖЭТФ*, 2011, том 139, № 6, с. 1209-1220.

Термоокисление нанокompозитов на основе изотактического полипропилена и графита

Монахова Т.В.¹, Недорезова П.М.², Польщиков С.В.², Попов А.А.¹,
Марголин А.Л.¹

1. ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

2. ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

Полимерные нанокompозиты с графитом привлекают растущий интерес благодаря значительному улучшению их механических и электрических свойств. В данной работе для получения композитов изотактического ПП с высокодисперсным графитом (с удельной поверхностью 350 м²/г) использован метод полимеризация *in situ* в среде жидкого пропилена в присутствии высокоэффективной гомогенной каталитической системы на основе *rac*-Me₂Si(2-Me-4PhInd)₂ZrCl₂, активированного MAO и каталитической системы TiCl₄-Et₂AlCl.

Изучена реакционная способность полученных нанокompозитов изотактического полипропилена (ПП) с графитом в реакциях термоокисления и хемилюминесценции. Обнаружено, что графит значительно замедляет термоокисление ПП. Это согласуется с имеющимися представлениями о том, что углеродные наполнители замедляют окисление полимера в результате обрыва кинетических цепей на их поверхности. Очевидными факторами, определяющими эффективность ингибирования, считаются высокая удельная поверхность наполнителя, равномерность его распределения по объему и его сильное взаимодействие с полимером. При этом остается открытым вопрос о механизме ингибирования. Можно допустить, например, что свободные радикалы полимера, сталкиваясь с углеродной поверхностью, временно адсорбируются на ней. Такой механизм снижает эффективность радикалов в продолжении цепи окисления, но не влияет на их гибель. Второй механизм предполагает прямую гибель радикалов по реакции с двойными связями на поверхности углеродного наполнителя, что трудно допустить в графите, так как в силу плоской структуры графеновых слоев их двойные связи образуют полисопряженную систему с делокализацией электронов, затрудняющей реакции присоединения радикалов.

В данной работе предпринята попытка оценить механизм защитного действия графита при термоокислении ПП путем сопоставления кинетики окисления ПП и гибели пероксильных радикалов, измеряемой по хемилюминесценции ПП. Обнаружено, что графит уже при малых концентрациях (менее 1%) ускоряет гибель пероксильных макрорадикалов ПП. Сделан вывод, что механизм защитного действия графита в реакциях окисления ИПП состоит в ингибировании и обусловлен взаимодействием наночастиц графита с пероксильными макрорадикалами ПП. Из кинетических данных о реакции графита с радикалами определен средний размер реакционноспособных частиц графита.

Математическое моделирование тушения двухполосной флуоресценции

Морозов В.А., Чувылкин Н.Д., Смоленский Е.А.
ИОХ РАН, Москва

В последнее время молекулы, спектр флуоресценции которых содержит две значительно разнесённые полосы (двухполосная флуоресценция, ДПФ), широко используют в качестве нанозондов люминесцентных сенсоров различных физико-химических свойств подлежащей изучению среды, лазерных диодов, активных сред фотохимических лазеров, материалов для генерации “белого” света и для электролюминесценции, молекулярных логических ячеек и др. Эффективность такого использования молекул с ДПФ определяется уровнем знания механизма формирования такой флуоресценции. Представление о механизме возникновения ДПФ конкретной молекулы может быть составлено в результате анализа экспериментальных данных о динамическом тушении этой флуоресценции, обусловленном столкновениями флуоресцирующей молекулы с молекулами постороннего вещества, на основе использования теоретического описания этого эффекта. Такое описание дано в ряде работ (см. в [1]) на основе использования модели молекулы с двумя уровнями возбуждения. Однако для последовательного учёта всех аспектов преобразования света молекулой при ДПФ необходимо использовать модель молекулы по меньшей мере с тремя уровнями возбуждения. Одно из возбужденных состояний следует рассматривать как резонансно заселяемое монохроматическим облучением, а два других – как заселяющиеся в результате последующих релаксационных процессов. Эти два состояния являются исходными при переходах молекулы с излучением фотона двухполосной флуоресценции. При использовании такой модели моделирование динамического тушения двухполосной флуоресценции проведено на основе решений системы уравнений для матричных элементов статистического оператора молекулы. Получены выражения для заселённостей возбужденных состояний молекулы при стационарной флуоресценции, учитывающие их распады (тушение) вследствие столкновений с посторонними молекулами окружения. На примере молекул с внутримолекулярной водородной связью показано, что полученное описание эффекта тушения двухполосной флуоресценции является более последовательным, более полным и детальным, чем отмеченное выше описание этого эффекта, основанное на использовании модели молекулы с двумя уровнями возбуждения.

[1] Томин В.И. // Хим. Физ. 2009. Т.28. №11. С. 10.

Априорное определение узловых поверхностей пробных многоэлектронных волновых функций при использовании приближения Хартри–Фока и метода МВФ

Чувылкин Н.Д., Морозов В.А., Смоленский Е.А.
ИОХ РАН, Москва

Определены узловые поверхности волновых функций, соответствующих минимальному базису слэторовских орбиталей в приближении Хартри–Фока для молекулы водорода в возбуждённом триплетном электронном состоянии $^3\Sigma_u^+$ и атома лития в основном дублетном электронном состоянии 2S . Обсуждается геометрическая интерпретация принципа запрета Паули. Имея ввиду требование антисимметрии триплетного электронного состояния 3S атома He, сделан вывод о неадекватности априорного предсказания узловых поверхностей многоэлектронных волновых функций (МВФ) при использовании приближения Хартри–Фока в минимальном базисе одноэлектронных орбиталей. В качестве альтернативы предложен квантово-химический метод, названный методом МВФ, при использовании которого получены другие узловые поверхности H_2 ($^3\Sigma_u^+$) and Li (2S). Преимущества метода МВФ определяются тем, что вместо пробных волновых функций, определяемых детерминантом Слэтера, используются произвольные полиномы, что значительно ускоряет процедуру расчётов при ясной геометрической интерпретации принципа запрета Паули для каждой электронно-ядерной конфигурации молекулы с учётом зависимости узловых поверхностей от зарядов ядер и расстояний между электронами и даёт возможность моделирования “перехода к пределу” H_2 ($^3\Sigma_u^+$) \rightarrow He (3S) на основании того, что точной узловой поверхностью для триплетного состояния (3S) атома He является сфера.

Динамическая флуориметрия как метод диагностики патогенных тканей

Летуца С.Н., Муханова А.Ф., Пашкевич С.Н.
ОГУ, Оренбург

Исследовались ткани молочной железы здоровых самок и особей со злокачественными опухолями мышей линии BYRB. Сразу после операции образцы тканей окрашивали в водном растворе эритрозина (Эр) с концентрацией 10^{-3} М.

Экспериментально измерялась кинетика 3Φ ($\lambda_{max} = 570$ нм) и флуоресценции ($\lambda_{max} = 680$ нм) эритрозина после импульсного фотовозбуждения образца лазерным импульсом.

Мы полагаем, что кинетика 3Φ складывается из трех составляющих: термозамедленной флуоресценции (ТЗФ), а также свечений, обусловленных синглет-триплетной (СТА) и триплет-триплетной (ТТА) аннигиляцией. Кинетическая кривая может быть описана выражением:

$$I_{\text{сф}}(t) = \hat{A}_1 N_T(t) N_{\Delta}(t) + \hat{A}_2 N_T^2(t) + \hat{A}_3 N_T(t), \quad (1)$$

где B_1 , B_2 и B_3 - неотрицательные константы, $N_{\Delta}(t)$ – мгновенная концентрация триплет-возбужденных молекул красителя, $N_{\Delta}(t)$ - мгновенная концентрация синглетного кислорода.

При естественном составе воздуха над образцами и, следовательно, значительной концентрации молекулярного кислорода в клетках, кинетика ЗФ трансформируется, приобретая на коротких временах участок нарастания. При этом в здоровых и патогенных тканях кинетика ЗФ эритрозина существенно различается (рис. 1).

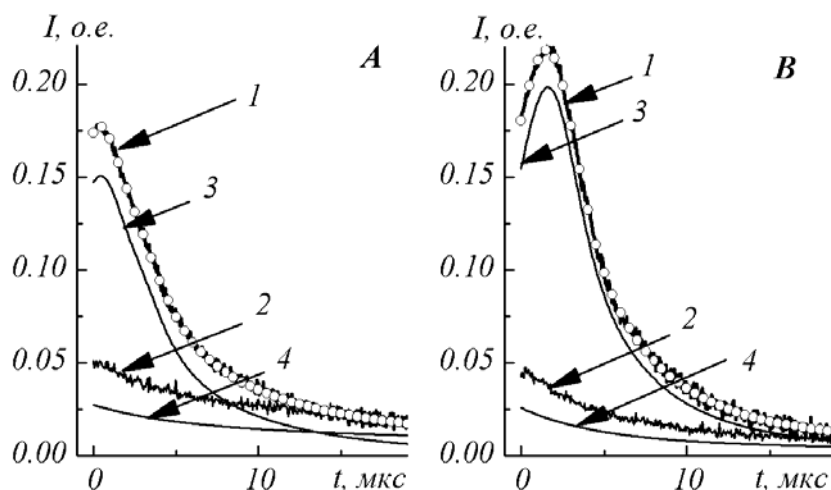


Рис. 1. Разложение сигнала ЗФ (1) на составляющие, обусловленные СТА (3) и ТЗФ (4); (2) - фосфоресценция; **А**- здоровая ткань, **В**- опухоль. Кружками показана аппроксимация ЗФ.

Влияние наноразмерных частиц диоксида кремния на физико-механические свойства термопластичного полимера

Никитина Л.В., Бусыгина Е.А.
СГТУ им. Гагарина Ю.А., г. Саратов

Среди полимерных материалов, появившихся за последние годы, достойное место занимает высокомолекулярный кристаллический полипропилен (ПП). Обладая ценным сочетанием свойств и, что очень важно, относительно низкой стоимостью, он чрезвычайно быстро внедрился во многие отрасли промышленности. Однако, зачастую, чтобы получить полимерные изделия для различных областей применения в зависимости от способа переработки приходится модифицировать и создавать новые композиционные материалы.

Работа посвящена модификации полипропилена наноразмерными частицами диоксида кремния. Предварительно был получен золь диоксида кремния путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в присутствии катализатора (аммиака, уксусной кислоты). Затем, для получения композиционного материала использовался метод «класпол» в растворе –

расплаве полипропилена. Проведено физико-механическое испытание полученных образцов. Показано, что наилучшими свойствами обладают образцы с 3%-ным содержанием модификатора. В таблице 1 представлены сравнительные характеристики физико-механических свойств чистого ПП и композита на его основе.

Таблица 1. Сравнительная характеристика чистого ПП и композита

Параметр	Ед.изм.	Метод испытания	ПП	ПП + SiO ₂
Прочность при сжатии	МПа	ГОСТ 4651-82. Пластмассы. Методы испытания на сжатие	39	52
Твердость материала по Бринелю	МПа	ГОСТ 4670-91. Пластмассы. Определение твердости. Метод вдавливания шарика.	48	51
Суточное водопоглощение	%	ГОСТ 4650-80. Пластмассы. Методы определения водопоглощения.	0,02	0,02
Уд. объем. электрическое сопротивление	Ом·м	ГОСТ 6433.2-71. Материалы электроизол. Твердые.	10 ¹⁵	10 ¹⁶
Разрушающее напряжение при растяжении	МПа	ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение.	32	42

Кроме того образцы изучались ИК-спектроскопией и методом ДТА.

Образование силиламидных комплексов молибдена в присутствии ацетонитрила и фенилсилана. Квантово-химическое исследование

Оханкин А.И., Игнатов С.К., Разуваев А.Г.
ННГУ, г. Нижний Новгород

Силиламидные комплексы молибдена, содержащие в структуре лиганды (^tBuN=)²⁻ и (ArN=)²⁻ в последнее время всё чаще стали привлекать внимание исследователей, благодаря широкому применению их в качестве катализаторов различных процессов, в т.ч. метатезиса олефинов и полимеризации силанов.¹ В связи с этим целью данной работы является исследование механизма образования комплекса (^tBuN=)Mo[-N(SiH₂Ph)Bu^t](Et)(PMe₃)(NCMe) (4) квантово-химическим методом. Расчет проводился с использованием функционала ВЗРW91 с псевдопотенциалом Нау-Wadt DZ для атома Мо и базисом 6-31G(d,p) для остальных атомов.

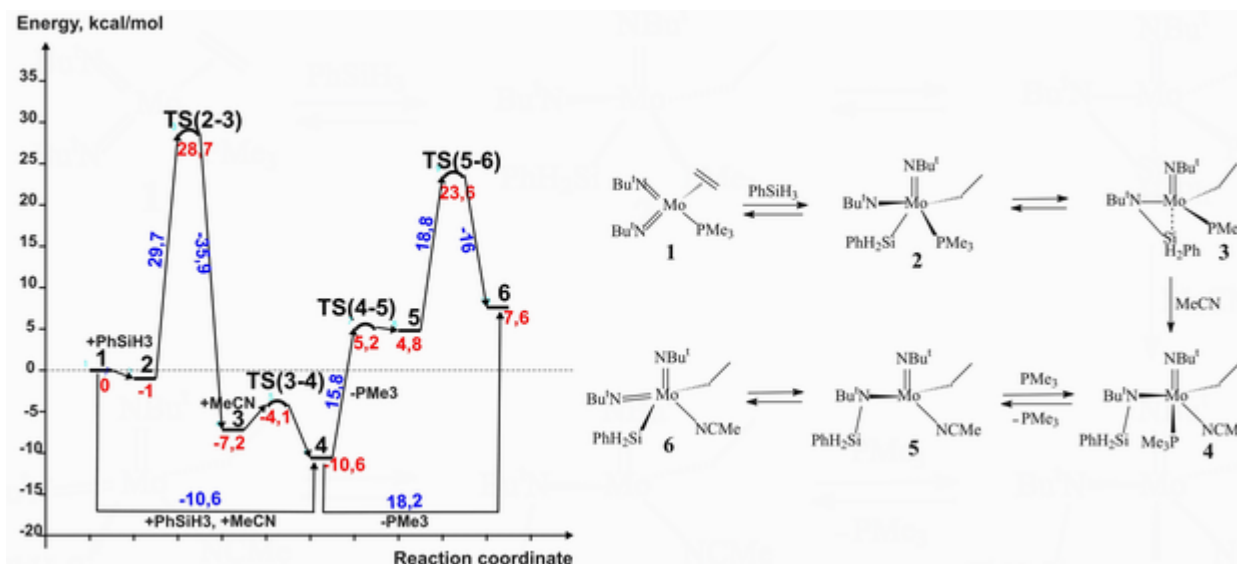


Рис. Схема реакции и рассчитанная ППЭ образования комплекса 4

Фрагмент исследованной ППЭ показан на рисунке. Энергия реакции составляет $-10,6$ ккал/моль. На начальном этапе происходит присоединение фенилсилана ($E_r = -1,0$ ккал/моль) с последующей перегруппировкой силильного лиганда внутри координационной сферы молибдена ($E_r = -6,2$ ккал/моль). Эта стадия является лимитирующей и характеризуется довольно высоким значением активационного барьера ($E_a = 29,7$ ккал/моль). Получившийся силаниминовый интермедиат **3** присоединяет молекулу ацетонитрила ($E_r = -3,4$ ккал/моль) с образованием конечного продукта **4**. Протекание реакции путем элиминирования триметилфосфина ($E_r = 15,4$ ккал/моль) с последующей перестройкой лигандного окружения молибдена ($E_r = 2,8$ ккал/моль) не происходит вследствие термодинамической невыгодности этого канала реакции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 11-03-00085)

[1] Khalimon A., Ignatov S.K., Okharkin A.I., Simionescu R., Kuzmina L., Howard J., Nikonov G.I. // *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*.

Синтез полимеров линейных высших α -олефинов на модифицированном катализаторе Циглера

Ришина Л.А.¹, Лалаян С.С.¹, Галашина Н.М.¹, Перепелицына Е.О.², Kissin Y.V.³

1. ИХФ РАН, Москва
2. ИПХФ, Московская область, Черноголовка
3. The State University of New Jersey, Rutgers, USA,

Приведены результаты исследования полимеризации децена-1, октена-1 и гексена-1 на модифицированном катализаторе Циглера. Катализатор представлял собой продукт взаимодействия TiCl_4 , AlEt_2Cl и Vu_2O в толуоле [1]. В качестве сокатализаторов использовали AlR_2Cl ($\text{R} = \text{iso-Bu}, \text{Et}$) и смесь

AlEt_2Cl с MgBu_2 . Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах в массе мономеров при температуре 2°C .

Показано, что реакционная способность олефинов примерно одинакова. Значения степени превращения α соответственно равны 56, 49 и 55% (AlEt_2Cl в качестве сокатализатора, время полимеризации 24 ч). Введение в полимеризационную среду небольших добавок MgBu_2 приводило к увеличению активности системы. Так, при $\text{Mg/Al} = 0.23$ степень превращения полидецена и полиоктена возрастала в ~ 1.5 раза, а повышение α полигексена происходило уже при $\text{Mg/Al}=0.013-0.07$. Активирующий эффект MgBu_2 , по-видимому, связан с образованием высокодисперсного MgCl_2 , поверхность которого обладает кислотными свойствами [2].

Увеличение выхода полимеров в присутствии MgBu_2 сопровождалось уменьшением их молекулярных масс (ММ). Характеристическая вязкость $[\eta]$ полидецена падала от 8.2 до 1.45, а полиоктена от 7.2 до 1.25 дл/г. Таким образом, изменяя соотношение Mg/Al , возможно получать полимеры в широком диапазоне ММ. Наибольшей молекулярной массой обладал полидецен. При использовании $\text{Al(iso-Bu)}_2\text{Cl}$ его ММ достигала 20×10^6 ($[\eta] \geq 20$ дл/г).

Полученные полиолефины являются аморфными сверхвысокомолекулярными материалами, имеют преимущественно изотактическую структуру и обладают эластичными свойствами.

1. *Ришина Л.А., Галашина Н.М., Лалаян С.С.* «Способ получения катализатора для полимеризации высших α -олефинов и способ получения сверхвысокомолекулярных поли- α -олефинов». Патент РФ № 2368624. 2008 г.

2. *Kissin Y.V., Mink R.I., Brandolini A.J., Nowlin T.E.* //J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2009. V. 47. № 13. P. 3271.

Работа выполнена при поддержке ООО «Дельта Р», г. Москва

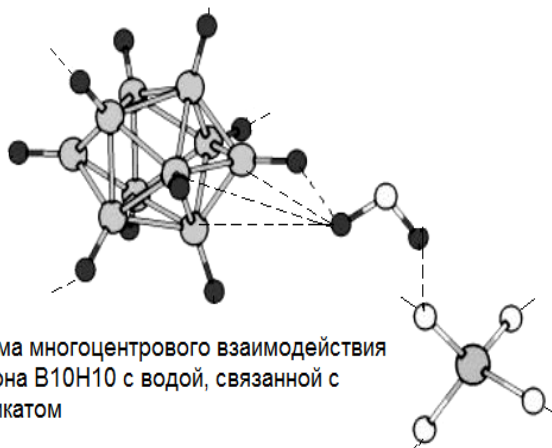
Термические свойства продуктов взаимодействия силикатов натрия с декагидро-кклозо-декаборатом триэтиламмония

Скачкова В.К.¹, Грачев А.В.¹, Малинина Е.А.², Гоева Л.В.², Шаулов А.Ю.¹, Берлин А.А.¹, Кузнецов Н.Т.²

1.ИХФ РАН, Москва

2.ИОНХ РАН, Москва

Объектом исследования являются неорганические полимеры, полученные при взаимодействии силикатов натриевого жидкого стекла (ЖС) с декагидро-кклозо-декаборатом триэтиламмония $(Et_3NH)_2V_{10}H_{10}$. Взаимодействие $(Et_3NH)_2V_{10}H_{10}$ с ЖС, имеющим щелочную реакцию, сопровождается выделением газообразного Et_3N и заменой противоиона на Na^+ - $Na_2V_{10}H_{10}$. Продукты взаимодействия



представляют собой единую полимерную систему, состоящую из силикатов, олигосиликатов, аниона $V_{10}H_{10}^{2-}$, гидроксо-групп и молекул воды с пространственно разветвленными многоцентровыми контактами различного типа: $O...H-O$, $V-H^{\delta-}...H^{\delta+}-O$, именно этот факт и обеспечивает существенное повышение стабильности системы $ЖС/V_{10}H_{10}^{2-}$.

Продукты взаимодействия, полученные в широком диапазоне концентраций $ЖС/(Et_3NH)_2V_{10}H_{10}$ (85/15-26/74%) исследованы методами ТМА, ТГА и ДСК на воздухе и в аргоне. Испытание данных образцов в аргоне показало, что в продуктах взаимодействия отсутствуют процессы, связанные с химическими превращениями $V_{10}H_{10}$, в отличие от исходного $(Et_3NH)_2V_{10}H_{10}$. [Иванов С.В., Малинина Е.А., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т.// Координационная химия. 1992.Т.18.№4.С.394].

Для рассмотренных продуктов экзотермический процесс на воздухе ($T_{\max}=347^{\circ}C$) связан с окислением и характерен для супрамолекулярных структур, образованных при взаимодействии силикатов с $V_{10}H_{10}^{2-}$. Для индивидуальных соединений $(Et_3NH)_2V_{10}H_{10}$ и $Na_2V_{10}H_{10}$ значения того же экзотермического эффекта соответствуют $T_{\max} = 253$ и $530^{\circ}C$ соответственно.

По данным ИК-спектроскопии окисление не оказывает заметного влияния на структурные характеристики продуктов взаимодействия. Анион $V_{10}H_{10}^{2-}$ идентифицирован в продуктах взаимодействия, термообработанных на воздухе до $600^{\circ}C$, что свидетельствует об образовании жесткой пространственной системы, препятствующей реакциям окисления, с сохранением структурных характеристик продуктов взаимодействия.

Исследование влияния лигандного окружения на каталитические свойства комплексов платины (IV) для процесса жидкофазного оксигенирования толуола

Соколова В.В., Садирова Г.А., Таимухамбетова Ж.Х., Каирбеков Ж.К.

НИИ НХТМ при КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Реакция получения кислородсодержащих соединений окислением алкиларенов кислородом в силу термодинамических особенностей протекает в условиях повышенного давления (до 10-20 атм.) и температуры (200-250⁰С). Поэтому подбор каталитических систем направлен на снижение активационного барьера и подавление побочных процессов. Эффективными катализаторами являются соединения поливалентных металлов. Наиболее трудным для окислительных реакций является подбор условий, которые были бы оптимальны. Введением лиганда можно направленно изменять состав и структуру координационного центра и, следовательно, его каталитическую активность, что открывает перспективу получения большого числа новых катализаторов на основе поливалентных металлов, иммобилизованных на полимерную матрицу за счет варьирования природы низкомолекулярного лиганда.

С помощью волюметрического и потенциометрического методов проведено изучение кинетики жидкофазного окисления толуола кислородом в присутствии закрепленных на поли-4-винилпиридин комплексов Pt (IV) при 75⁰С и атмосферном давлении. Методом ИК-спектроскопии было установлено, что основным продуктом реакции оксигенирования толуола является бензальдегид.

Для получения сведения о влиянии природы лигандов во внутренней сфере Pt (IV) на каталитическую активность соединений в реакции оксигенирования толуола было исследовано влияние S_{KX} (X^- – Cl^- , Br^- , I^-) в системе $[PtCl_6]^{2-}$ – H_2O –П4ВП– CH_3CN в условиях биядерных комплексов Pt (IV).

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что каталитическая активность системы $[PtCl_6]^{2-}$ – H_2O –П4ВП– MX – CH_3CN в реакции окисления толуола кислородом зависит от S_{KX} в растворе. С увеличением S_{KX} в растворе скорость реакции имеет минимум. Т.к. известно достаточно большое число примеров, когда в растворе, содержащем ион металла и лиганд – галогенид-ион, происходит только образование моноядерных гомолигандных комплексных соединений, то уменьшение скорости поглощения кислорода связано, по-видимому, с распадом биядерных комплексов Pt (IV) и процесс окисления ведут моноядерные комплексы Pt (IV), которые по каталитической активности можно расположить в ряд: $[PtCl_3I]^{2-} > [PtCl_3Br]^{2-} > [PtCl_4]^{2-} > [PtCl_6]^{2-}$.

Влияние растворителя на кинетику низкотемпературного жидкофазного процесса оксигенирования углеводородов в присутствии инкорпорированных в полимерную матрицу кластеров металлов переменной валентности

Соколова В.В., Садыкова А.Н., Таимухамбетова Ж.Х., Каирбеков Ж.К.

НИИ НХТМ при КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

В связи со значительными успехами гомогенного катализа в моделировании ферментативных процессов, новых направлений в конструировании гетерогенных систем, работающих по принципу ферментов, в научной литературе появляется всё больше исследований по взаимосвязи между гомогенным, ферментативным и гетерогенным металлокомплексным катализом. Среда, как правило, оказывает значительное влияние на скорость, а в некоторых случаях и на механизм взаимодействия реагентов. Поэтому исследование влияния растворителя на оксигенирование углеводородов может дать дополнительные сведения о механизме этой реакции.

В докладе представлены исследования оксигенирования алкилароматических углеводородов в зависимости от используемых растворителей. С помощью волнометрического, спектрального и хроматографического методов проведено изучение кинетики жидкофазного окисления толуола кислородом в присутствии закрепленных на стекле инкорпорированных в полимерную матрицу (ПЭИ-ПАК)_n кластеров меди (II) и кобальта (II), с толщиной (n) 30 и 40 полислоев соответственно, при 348 К и атмосферном давлении. В качестве исследуемых растворителей были использованы диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), ацетонитрил (СН₃CN) и тетрахлорметан (СCl₄). Согласно данным ИКС и ГЖХ анализов катализата продуктами реакции оксигенирования являются бензальдегид и гидропероксид толуола.

Экспериментальные данные показали, что при оксигенировании толуола в присутствии М(II)/(ПЭИ-ПАК)_n/стекло в среде ДМСО либо ДМФА наблюдаются очень маленькие скорости поглощения кислорода и степень превращения толуола не превышает 2%. Тогда как в среде СCl₄ степень превращения толуола достигает 9,7%.

При переходе от системы с тетрахлорметаном к диметилсульфоксиду и диметилформамиду стехиометрия окисления толуола кислородом не изменяется. В тоже время скорость окисления толуола уменьшается в ряду СCl₄ > СН₃CN > ДМСО > ДМФА. Тетрахлорметан в этом случае не является окислителем поскольку в продуктах реакции практически не выявлены продукты галоидирования.

Применение квантово-химического подхода к исследованию устойчивых геометрических структур молекулы лаурдана.

Титова Т.Ю., Артюхов В.Я., Жаркова О.М.
ТГУ, Томск.

С начала 80-х годов начались исследования спектрально-люминесцентных свойств молекулы флуоресцентного зонда - лаурдан (6-додеканоил-2-диметиламин нафталин). Рассмотрение свойств этой молекулы в настоящее время связано с тем, что она может избирательно располагаться в негомогенных растворителях, например мембранах и клеточных структурах. Имеется немало как зарубежных, так и российских научных работ об экспериментальном и теоретическом исследовании молекулы лаурдан, но до сих пор так и не определена природа эмиссионного состояния.

Одной из точек зрения на природу флуоресцентного состояния зонда является наличие структурной нежесткости молекулы, т.е. существует несколько конформаций молекулы, проявляющихся в её спектре поглощения и флуоресценции. В некоторых научных работах, посвященных структурной нежесткости флуоресцентных зондов обсуждается только N-TIST конформация зонда (поворот диметиламиногруппы на 90°). O-TIST конформация (поворот додеканоильной группы на 90°) в известной нам литературе не обсуждается.

В работе был применён теоретический (квантово-химический) подход. Все *ab initio* расчеты выполнялись на базе вычислительного кластера СКИФ Cyberia Томского государственного университета в рамках метода TDDFT, используя гибридный функционал B3LYP и базис атомных орбиталей TZV. Расчет проводился в газовой фазе и в растворителе - циклогексане. Учет растворителя производился в рамках модели поляризационного континуума IEFPCM (пакет программ GAMESS US). Полуэмпирические расчёты молекулы лаурдана выполнялись, используя пакет программ, воспроизведённый на основе метода ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрытием) с оригинальной спектроскопической параметризацией.

Определено 11 возможных устойчивых геометрических структур лаурдана, соответствующих глобальному и локальным энергетическим минимумам в основном и возбужденном состоянии молекулы. Методами TDDFT/B3LYP и ЧПДП получены положения энергетических уровней, природа состояний и силы осциллятора лаурдана в основном и возбужденном состоянии для структур молекулы с глобальными и локальными энергетическими минимумами. При этом обнаружено, что O-TIST и N-TIST конформации лаурдана в S_0 и S_1 состояниях молекулы отсутствуют. Показано, что каждой структуре зонда в неполярном растворителе соответствует одно эмиссионное состояние.

Жидкофазное окисление глиоксаля на гетерогенных катализаторах в проточном реакторе

Торбина В.В.¹, Крейкер А.А.^{1,2} Магаев О.В.¹

¹ТГУ, г. Томск

²ООО «Глиоксаль-Т», г. Томск

Разработка методики синтеза глиоксалевой кислоты из глиоксаля является интересной научной и важной экономической задачей, так как глиоксалева кислота находит широкое применение в различных отраслях промышленности.

В присутствии кислорода и катализаторов окисления в водном растворе глиоксаля может протекать ряд последовательных и параллельных реакций (Рис.1).

Описанные в литературе исследования проводились в статичных условиях с использованием классического стеклянного реактора. Нами предложен принципиально другой подход к синтезу – окисление в потоке.

В процессе работы были синтезированы и изучены описанные в литературе каталитические системы состава Pt/C и Pd,Bi/C, а также были предложены серебрясодержащие катализаторы, которое являются более мягкими окислителями, что позволило снизить количество побочных продуктов.

Также было проверено влияние природы носителя (акт. С, SiO₂, Al₂O₃) и размера пор на каталитическую активность синтезируемых материалов. Наибольшую активность показал катализатор, нанесенный на пористый углерод.

Проведены исследования влияния условий окисления (температура, давление, соотношение реагентов, скорость потока, времени контакта), а также изучены особенности стабильности серебрясодержащих катализаторов в условиях реакции, выявлены проблемы и предложены пути их решения.

В ходе работы была доказана высокая эффективность предложенного нами способа в сравнении с синтезом в статических условиях. Кроме того, преимуществами этого метода является возможность регулирования времени контакта реагентов с катализатором, возможность перевода трехфазной системы в двухфазную увеличением растворимости кислорода в воде и отсутствие необходимости поддержания определенного значения рН.

Работа выполнена с привлечением оборудования ЦКП СКИ ТГУ.

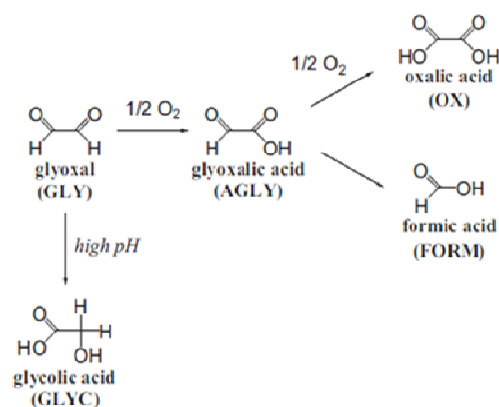


Рис. 1. Схема возможных путей превращения глиоксаля в присутствии кислорода и катализаторов окисления

Теория диффузионно-контролируемых реакций в полых наносферах

Трайтак С.Д.^{1,2}, Пьяцца Ф.³

1. ИХФ РАН, Москва
2. Le STUDIUM, Орлеан
3. CBM-CNRS, Орлеан

В последние годы значительно возрос интерес исследователей к различным способам получения и использования полых наночастиц: сфер, цилиндрических трубок и т.п. В частности было показано, что они могут найти широкое применение в химии, биологии и медицине как нанореакторы. Однако теоретические оценки константы скорости реакций в полых наночастицах до сих пор не проводились. В данном докладе представлены результаты теоретического изучения константы скорости диффузионно-контролируемых реакций между диффундирующими через отверстие наносферы частицами и инкапсулированным в нее неподвижным стоком.

Математически задача сводится к решению уравнений диффузии вне и внутри непроницаемой полый сферы радиуса R с краевым условием реакции первого порядка на стоке радиуса a и условиями сопряжения, заданными на отверстии углового размера θ_0 . Поставленная собственная смешанная краевая задача решена методом парных сумматорных уравнений и константа скорости реакции представлена в следующем виде

$$k_a = f_{eff}(\theta_0; \varepsilon, \chi) \cdot k_R, \quad \varepsilon = a/R, \quad \chi = D^+/D^-, \quad k_R = 4\pi D^- R f(\theta_0),$$

где, D^- и D^+ - коэффициенты диффузии вне и внутри наносферы, k_R - константа скорости соответствующая частному случаю $\varepsilon=1$, f_{eff} и f - эффективный и классический стерические факторы, соответственно. Нами, в частности, показано, что для малых отверстий (т.е. при $\theta_0 \ll 1$) эффективный стерический фактор вне тонких пограничных слоев в полукрестностях граничных точек ($\varepsilon=0$ и $\varepsilon=1$) не зависит от ε и константа скорости k_a принимает вид

$$k_a \approx 2RD^- f_{eff}(\theta_0; \chi) \cdot (\theta_0 + \sin \theta_0).$$

Показано также, что величина f_{eff} растет с ростом отношения χ и с большой точностью описывается простой формулой

$$f_{eff} \approx \chi/(1 + \chi).$$

Построение феноменологических моделей расчета термодинамических свойств веществ на основе электронного строения

Туровцев В.В.^{1,2}, Орлов Ю.Д.¹

¹ ТверскаяГМА, Тверь

² ТвГУ, Тверь

Феноменологические модели расчета термодинамических свойств основаны на предположении о связи структурной формулы молекулярного фрагмента (дескриптора «строение») с вкладом этого фрагмента в искомое свойство (*QSPR*). Однако попытки теоретически связать величину вклада с видом фрагмента или расположением его атомов потерпели неудачу. Поэтому, в феноменологических моделях дескрипторы выводятся из каких-либо физических или химических предположений, приводящих к тому, что полученное число может существенно отклоняться от «истинного» значения.

Нами на протяжении ряда лет развиваются аддитивные модели расчета свойств соединений, исходя из распределения электронной плотности ($\rho(r)$). Основу подхода составляют теорема Хоэнберга-Кона и «голографическая» теорема. В первой показано, что свойство совокупности ядер и электронов может быть вычислено, как функционал электронной плотности, то во второй это же утверждение сделано для $\rho(r)$ любого произвольного фрагмента (R). Интегральные характеристики $\rho(r)$, отнесенные к «эффективным» или «топологическим» атомам и составленным из них фрагментам, могут быть определены в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QТАИМ) Р. Бейдера. Нами было показано, что оптимальные дескрипторы «строение» должны быть получены из $\rho(r)$ этого фрагмента.

Поиск закономерностей «строение-свойство» наиболее продуктивно проводить при изучении гомологических рядов. Нами было исследовано распределение $\rho(r)$ в гомологах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ и их радикалах при $n \leq 8$. Сопоставление интегральных параметров $\rho(r)$ показало, что в качестве дескриптора «строение» в аддитивных моделях удобнее всего использовать заряд $q(R)$, объем $V(R)$ и полную энергию $E(R)$ фрагментов R или их комбинации. Данные величины учитывают индуктивные эффекты, возникающие при сборке соединения из фрагментов, а их сравнения позволяют ввести количественные меры для понятия «переносимость».

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФЦП «Кадры» № 14.В37.21.0835

Влияние условий проведения процесса парциального газофазного окисления пропана на соотношение $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{CO}]$ в получаемых продуктах

Фокин И.Г., Савченко В.И., Арутюнов В.С.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Окислительная конверсия – перспективный путь химической переработки попутных нефтяных газов. Среди основных продуктов парциального окисления углеводородов – метанол и окись углерода. Путём дальнейшего карбонилирования метанола можно получить уксусную кислоту, диметилкарбонат, ацетилметилкарбонат и др. Для получения этих веществ требуется различное соотношение $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{CO}]$ – 1:1, либо 2:1. Поэтому необходимы экспериментальные данные о влиянии условий окисления углеводородов на распределение продуктов.

В настоящем докладе представлены результаты экспериментального исследования в струевых условиях парциального газофазного окисления пропана – одного из ключевых компонентов попутного нефтяного газа. Целью работы было определение зависимости состава продуктов окисления от параметров процесса, исследование влияния условий окисления на соотношение $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{CO}]$ в продуктах.

Окислению подвергали пропан, разбавленный инертным газом – азотом. Эксперименты проводились при следующих условиях: давление 10-50 атм, начальная температура 330 – 380 °С, начальная концентрация кислорода 3 – 12 % и время пребывания реакционной смеси в реакторе ~2 с. Состав окисляемого газа имел следующий состав: C_3H_8 – 8-12 %, остальное – азот.

В результате проведённых исследований установлено, что при повышении давления наблюдается рост концентрации метанола и окиси углерода. Можно заключить, что давление не оказывает существенного влияния на величину $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{CO}]$.

При увеличении начальной температуры реакционной смеси происходит некоторый рост концентрации окиси углерода, содержание метанола снижается. Поэтому, для увеличения соотношения $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{CO}]$ начальная температура реакционной смеси должна быть минимальной.

Из исследованных параметров процесса самое сильное влияние на распределение продуктов оказывает начальная концентрация кислорода. При её повышении происходит быстрый рост содержания СО. Концентрация метанола сначала медленно увеличивается, достигает максимума, затем также медленно снижается. В результате этого, с ростом начальной концентрации кислорода наблюдается снижение величины $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{CO}]$.

Монооксид углерода – лиганд и реагент в металлокомплексном катализе.

Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Менчикова Г.Н.
ИСМАН, г. Черноголовка

Монооксид углерода (СО) – традиционный лиганд в координационной химии и привлекательный реагент в гомогенном металлокомплексном катализе. В докладе рассмотрены некоторые реакции с участием СО.

1. Конверсия водяного газа: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Процесс термодинамически более выгодно проводить в жидкой фазе. Синтезированы водорастворимые комплексы Rh и Pd с дифенил-м-сульфофенилфосфином. Разработаны каталитически активные системы, исследован механизм их действия [1].

2. Получение пропионовой кислоты (ПК) и ее производных. Защищено патентом РФ № 2134682: $\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{ROH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COOR}$ (R= H, алкил)

ПК широко применяется в сельском хозяйстве, промышленности, фармацевтике, парфюмерии, превосходя по ряду свойств уксусную кислоту. Разработаны и исследованы высокоактивные безгалоидные Pd-фосфиновые каталитические системы для синтеза ПК и ее производных с селективностью не менее 99% [2, 3].

3. Синтез поликетонов. Защищено патентом РФ № 1636417

$\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow -(\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$

Разработаны оригинальные каталитические системы на основе Pd-фосфиновых комплексов для синтеза альтернативных сополимеров СО и этилена [2, 3].

4. На основе соединений Rh и Pd и сокатализаторов (I /I₂/OГ, Cu¹⁺/ Cu²⁺, Fe²⁺/Fe³⁺) разработаны и исследованы биомиметические каталитические системы прямого окисления алканов C₁-C₄ – основных компонентов природного и попутного нефтяного газов в ключевые кислородсодержащие продукты. Окисление идет по молекулярному механизму. Кислород под действием СО превращается в двухэлектронные окислители – пероксид водорода или его эквиваленты. Процесс можно рассматривать как сопряженное окисление алканов и СО [4].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 09–03–00387, 12-03-00458) и Программы Президиума РАН № 3.

Литература.

1. Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, Ю.Г. Носков (в печати).
2. Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, А.А. Лещёва. Кинетика и катализ, 1999, т. 40, № 3, с. 348.
3. Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, А.А., Лещёва, Г.Н. Бойко. Изв. АН. Сер. хим., 1994, № 3, с. 401.
4. Е.Г. Чепайкин. Успехи химии, 2011, т. 80, № 4, с. 384.

Модификация хитозана диальдегидом целлюлозы

Чернышова Е.Б., Березин А.С., Копылов А.В., Тужиков О.И.
ВолгГТУ, г. Волгоград

Известно, что взаимодействие хитозана с альдегидами протекает через образование оснований Шиффа, при этом диальдегиды могут выступать в качестве сшивающих агентов [1-2].

Целью работы являлось изучение влияния обработки пленок хитозана водорастворимым диальдегидом целлюлозы (ДАЦ) на их гидрофильно-гидрофобные и физико-механические свойства.

Для исследования использовали пленки хитозана ($M=200$ кДа, СД=82%), полученные из 1-2%-ных растворов в 1%-ной уксусной кислоте. ДАЦ получали из целлюлозы (СП=1000) в соответствии с методикой [3].

Исследования показали, что, как и в случае низкомолекулярных диальдегидов, при обработке ДАЦ происходит сшивка хитозана. Увеличение концентрации ДАЦ в обрабатываемом растворе более 0,5% (масс.) ведет к получению хрупких пленок, целостность которых нарушается уже в процессе их сушки. Данный факт может свидетельствовать об образовании коротких внутри- и межмолекулярных сшивок, ухудшающих эластичные свойства получаемых пленок.

Как и следовало ожидать, изучение гидрофильно-гидрофобных свойств методом измерения краевого угла смачивания не выявило значительных изменений у модифицированных пленок по сравнению с чистыми пленками хитозана, что объясняется родственной природой полимеров.

Физико-механические испытания показали рост прочности модифицированных пленок вплоть до концентрации ДАЦ в обрабатываемом растворе 0,1% (масс.). Дальнейшее увеличение концентрации ДАЦ приводит к снижению прочности получаемых пленок. Эластичность модифицированных пленок снижается с ростом концентрации ДАЦ во всем исследованном диапазоне концентраций. Отмеченные тенденции подтверждают образование коротких внутри- и межмолекулярных сшивок.

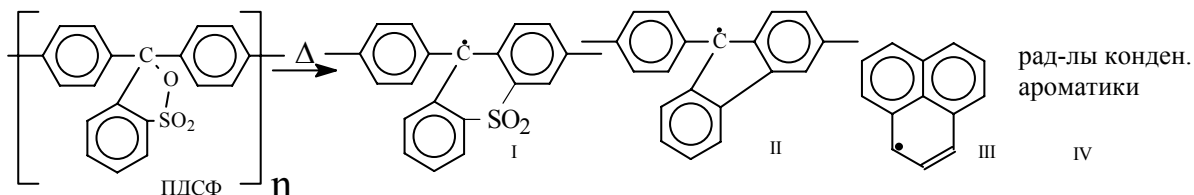
Литература:

1. *Knaul J.Z., Hudson S.M., Creber K.A.M.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1999, **37** (11): 1079-1094
2. *Кильдеева Н.Р., Перминов П.А., Владимиров Л.В. и др.* Биоорганическая химия 2009, **35** (3): 397-407
3. *Kim U.-J., Wada M., Kuga S.* Carbohydrate Polymers, 2004, **56** (1): 7-10.

Парамагнитные продукты термоллиза полидифениленсульфофталида

Шишлов Н.М., Ахметзянов Ш.С., Хурсан С.Л.
ИОХ УНЦ РАН, г. Уфа

Полидифениленсульфофталид (ПДСФ) является типичным представителем полиариленсульфофталидов - пленкообразующих кардовых полимеров с лабильным сульфофталидным циклом в главной цепи. Исходя из строения полимерного звена по аналогии с изученным ранее производным из ПДСФ политриарилкарбинолом [1] для самого ПДСФ следует ожидать генерация стабильных радикалов триарилметильного типа. При изучении вакуумного термоллиза ПДСФ при температурах 100-530°C зафиксировано как минимум 4 основных типа парамагнитных частиц (ПМЧ). ПМЧ I типа (120-250 °C) дают сигнал ЭПР ($g = 2,0028$; $DN \sim 1$ мТ) с плохо разрешенной сверхтонкой структурой (СТС) с четным числом линий и полосу поглощения при ~ 410 нм в электронном спектре. Эти частицы отнесены к "низкотемпературным" радикалам триарилметильного типа (РТАМТ), которые образуются вероятно из дефектных диоксотииоксантеновых структур полимера. Для ПМЧ II типа (250-360 °C) наблюдаются (симметричный) гладкий синглет ЭПР ($g = 2,0028$; $DN \sim 1$ мТ) и две полосы поглощения в электронном спектре - при ~ 410 нм (сильная полоса) и при ~ 710 нм (слабая полоса). На основании расчетов электронных спектров ряда модельных структур в приближении TD-DFT B3LYP/6-311G(d,p) эти ПМЧ отнесены к "высокотемпературным" РТАМТ, которые имеют флуоренильную структуру и образуются в результате расщепления сульфофталидного цикла. Максимум концентрации РТАМТ II ($\sim 10^{20}$ спин/г) достигается при 320 °C. При $T > 320$ °C радикалы II типа гибнут и образуются радикалы типа III, представляющие собой конденсированные ароматические структуры, предположительно феналенового строения. В области температур 350 -450°C ширина и форма линии спектра ЭПР в основном сохраняются, что говорит о сохранении доминирующей структуры радикалов. С температуры термоллиза ~ 450 °C и выше уменьшается ширина и изменяется форма сигнала ЭПР с гауссовой на лоренцеву, и этот факт позволяет выделить IV тип парамагнитных частиц, который соответствует еще более конденсированным ароматическим структурам.



1. N.M. Shishlov, Sh.S. Akhmetzyanov, I.V. Novoselov, G.I. Nikiforova, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, v.198, p. 3397-3405

Исследование особенностей радикальных процессов с участием ацетиленовых производных природного алкалоида лаппаконитина.

*Шлотгауэр А.А., Климентьев В.И., Степанов А.А., Поляков Н.Э., Лёшина Т.В.,
Василевский С.Ф.*

ИХКГ СО РАН, г. Новосибирск

Лаппаконитин (ЛК) – биологически активный природный алкалоид, относится к эфирам антраниловой кислоты, имеющим широкое практическое применение. Так, на основе этих эфиров создаются солнцезащитные фильтры, а сам ЛК является эффективным антиаритмическим и гипотензивным препаратом. Серьезным ограничением его практического применения является высокая фоточувствительность ЛК, которую связывают с образованием радикальных частиц под действием света. Установлено, что при фотовозбуждении ЛК в растворах и организованных средах образуются ион–бирадикалы, которые в акте обратного переноса электрона демонстрируют эффекты ХПЯ, а также нейтральные радикалы, подвергающиеся быстрой фрагментации.

В настоящей работе было поставлено несколько целей. Это изучение воздействия заместителей в антраниловом фрагменте, полярности раствора и комплексообразования на процессы переноса электрона.

В работе синтезирован новый класс ацетиленовых производных ЛК. Влияние заместителей на процессы внутримолекулярного переноса электрона, а также на межмолекулярное взаимодействие с аминокислотами N-ацетил-тирозином и N-ацетил-триптофаном изучены с помощью ЯМР, ХПЯ и оптических методов. Обнаружено, что введение заместителей в антраниловый фрагмент заметно повышает фотостабильность ЛК. Подтверждена гипотеза о ключевой роли внутримолекулярного переноса электрона в фотодеградации ЛК. Впервые было показано, что фрагментация ЛК может происходить как в нейтральном радикале, так и в его катион-радикале. Кроме того, в работе представлены данные о снижении скорости бимолекулярной реакции с аминокислотой триптофаном в результате комплексообразования с глицирризиновой кислотой.

Экспериментальное определение толщины модифицированного слоя пленки ПТФЭ при воздействии тлеющего разряда

*Яблоков М.Ю.¹, Соколов И.В.², Малиновская О.С.², Гильман А.Б.¹,
Кузнецов А.А.¹*

1. ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

2. Исследовательский центр им. М.В. Келдыша, Москва

Воздействие низкотемпературной плазмы на полимерные пленки является эффективным методом модифицирования поверхности, приводящим к улучшению их контактных и адгезионных свойств. Принято считать, что в

процессе модифицирования изменениям подвергается тонкий приповерхностный слой, толщина которого по разным оценкам составляет от 10 нм до 1 мкм. Основная масса полимера не изменяется, сохраняя механические, физико-химические и электрофизические свойства.

Обработка пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ) в тлеющем разряде постоянного тока позволяет достичь рекордно низких значений краевого угла смачивания по воде ($\sim 30^\circ$). Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было показано, что в результате такого воздействия происходят значительные изменения химической структуры поверхности пленок после такого воздействия – образуются кислородсодержащие группы различного строения (C=O, C–O–, C(O)–F– и т.п.), тогда как исходная пленка кислорода не содержит.

В настоящей работе проведено прямое экспериментальное измерение толщины модифицированного слоя пленки ПТФЭ толщиной 50 мкм под воздействием разряда постоянного тока. Толщину модифицированного слоя определяли, используя комбинацию методов РФЭС и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Непосредственно в РФЭС–спектрометре проводили ионное травление пленки ПТФЭ, обработанной в плазме тлеющего разряда постоянного тока. В ходе травления проводили периодическую регистрацию РФЭС-спектров, в результате были получены зависимости атомных концентраций элементов от времени травления. Для определения скорости травления пленки ионное травление осуществляли в том же режиме, но с наложением маски, закрывающей половину области травления образца. С помощью метода АСМ определяли глубину кратера, образованного при ионном травлении. На основании величины скорости травления проводили пересчет зависимости атомной концентрации кислорода в пленке от времени травления в зависимость атомной концентрации кислорода от глубины кратера. Полученная толщина модифицированного слоя пленки ПТФЭ после обработки в тлеющем разряде постоянного тока на аноде составила 40-50 нм.

Воздействие тлеющего разряда постоянного тока на свойства и структуру поверхности пленки сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом

*Пискарев М.С.¹, Гильман А.Б.¹, Яблоков М.Ю.¹, Щеголихин А.Н.²,
Кузнецов А.А.¹*

1. ИСПМ РАН, Москва
2. ИБХФ РАН, Москва

Изучено изменение контактных свойств поверхности пленок сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (Ф42) под воздействием разряда постоянного тока в зависимости от времени обработки и тока разряда.

Показано, что обработка пленок на аноде и катоде приводит к существенному улучшению контактных свойств, увеличению полной поверхностной энергии и ее полярного компонента. Если исходная пленка

характеризуется величиной краевого угла смачивания по воде $\theta_{\text{вода}} = 90^{\circ}$, то после модификации в плазме величина $\theta_{\text{вода}} = 14^{\circ}$ (на аноде) и $\theta_{\text{вода}} = 7^{\circ}$ (на катоде). Величина поверхностной энергии (γ) возрастает \sim в 2.5 раза, а величина ее полярного компонента (γ^p) увеличивается более чем в 15 раз. После хранения обработанных пленок при комнатных условиях в течение 14 сут, а также после прогрева при 100°C в течение 30 мин наблюдается некоторое ухудшение их контактных свойств, однако величина $\theta_{\text{вода}}$ остается существенно меньше исходной, а значения γ и γ^p – заметно выше исходных.

Экспериментально установлено, что при длительной обработке на аноде ($\geq 60\text{с}$, 50 мА) на поверхности пленки образуется нерастворимый в ацетоне слой желтоватого цвета.

Состав и химическая структура поверхности пленок до и после воздействия разряда исследована методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и Фурье-ИК-спектроскопии. Методом РФЭС показано, что после обработки в плазме на поверхности наблюдается существенное уменьшение содержание атомов фтора и увеличение содержания атомов углерода, а также появление значительного количества атомов кислорода. В большей степени эти изменения характерны для пленок, обработанных на аноде. Методом ИК-спектроскопии МНПВО показано образование на поверхности сополимера новых кислородсодержащих групп (карбонильных, гидроперекисных и т.п.) и сшивки макромолекул в случае обработки на аноде.

С помощью разработанной авторами методики Т-теста экспериментально установлено, что обработка в разряде приводит к увеличению силы отслаивания в системе Scotch ®810/пленка Ф42 от 63 ± 6 Н/м у исходной пленки до $\sim 160 \pm 12$ Н/м у модифицированных на аноде и катоде.

Bruker AXS



● **Дифрактометр высокого разрешения D8 DISCOVER**

- Фазовый и структурный анализ твердых тел (порошки, поли- и монокристаллы)
- Исследование морфологии межслойных границ в многослойных структурах, с толщинами слоев вплоть до нескольких монослоев
- Изучение особенностей морфологии поверхности и приповерхностных слоев по глубине (от десятых долей нанометра)
- Изучение структурных превращений в твердых растворах

think forward

Дифрактометрия

www.bruker.ru

www.bruker.com

ООО Брукер

119017, Москва,
ул. Пятницкая д. 50/2 стр. 1,
Тел: +7 (495) 517-92-84
Тел: +7 (495) 517-92-85
Факс: +7 (495) 517-92-86
xray@bruker.ru

**Представительства группы
компаний BRUKER**

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ:	ТЕЛ. +7 (812) 323-46-09
ЕКАТЕРИНБУРГ:	ТЕЛ. +7 (343) 345-85-92
КАЗАНЬ:	ТЕЛ. +7 (987) 290-81-89
НОВОСИБИРСК:	ТЕЛ. +7 (383) 333-22-41